Ministério da Ciência e Tecnologia

BRASIL UM PAÍS DE TODOS GOVERNO FEDERAL

INPE-16647-TDI/1610

PREPARAÇÃO POR ROTA QUÍMICA DE FILMES FINOS E PÓS NANOPARTICULADOS DE TA2O5 PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE UMIDADE

Danilo Manzani

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Sônia Maria Zanetti, e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 30 de março de 2007.

Registro do documento original:
<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.13.12.45>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3945-6911/6923
Fax: (012) 3945-6919
E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:
Presidente:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Membros:
Drª Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação
Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)
Drª Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Ministério da Ciência e Tecnologia

BRASIL UM PAÍS DE TODOS GOVERNO FEDERAL

INPE-16647-TDI/1610

PREPARAÇÃO POR ROTA QUÍMICA DE FILMES FINOS E PÓS NANOPARTICULADOS DE TA2O5 PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR DE UMIDADE

Danilo Manzani

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Sônia Maria Zanetti, e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 30 de março de 2007.

Registro do documento original:
<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.13.12.45>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Manzani, Danilo.
M319p Preparação por rota química de filmes finos e pós nanoparticulados de Ta2O5 para aplicação como sensor de umidade / Danilo Manzani. – São José dos Campos : INPE, 2010.
91 p. ; (INPE-16647-TDI/1610)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.
Orientadores : Drs. Sônia Maria Zanetti, e Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Sensor de umidade. 2. Capacitância. 3. Pentóxido de tântalo. 4. Sol-gel. 5. Filmes finos. I.Título.

CDU 620.1

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Sonia Maria Zanetti

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Convidado(a) / IPEN / São Paulo - SP

Aluno (a): Danilo Manzani

São José dos Campos, 30 de Março de 2007

“Imaginação é tudo, é a prévia das atrações futuras.”

Albert Einstein

Dedico este trabalho a meus avós, Clóvis, Adélia, Antônio e Lourdes, como prova do puro amor e sabedoria dada em toda minha vida. Vocês são meu poço de admiração, onde garra na vida só se tem quando se ama e é amado.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Sônia Maria Zanetti, por sua orientação, atenção e valiosas discussões dispensadas com o meu trabalho, além da amizade cultivada.

À Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, por sua orientação, credibilidade e oportunidade dada a mim para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Vitor pela amizade, ótima convivência e apoio em todo o meu trabalho.

Ao meu amigo Rodrigo, pela valiosa e sincera amizade e por suas idéias, sugestões e discussões.

Aos companheiros de laboratório Sérgio, Ana e Solange pela ótima convivência e apoio.

Aos meus amigos Felipe e Gustavo, pela valiosa e sincera amizade cultivada por nós, discussões e nenhuma conclusão.

Ao meu amigo Márcio, por ter se revelado um excelente amigo e companheiro.

Ao Dr. Beloto pela atenção dispensada na deposição dos eletrodos de ouro nos substratos.

Às pessoas da manutenção microeletrônica, Felício e Stela pela atenção dispensada.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS – Campinas/SP).

Aos servidores e funcionários do INPE que participaram direta ou indiretamente neste trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A meus pais por sempre acreditarem em mim e na importância dos estudos.

RESUMO

O óxido de tântalo tem sido considerado um material importante para aplicações em microeletrônica, principalmente como memória de acesso dinâmico randômico (*dynamic random access memory* - DRAM), recobrimento anti-refletivo, sensores de gás e capacitores devido à sua alta constante dielétrica ($\kappa = 24$), alto índice de refração e alta estabilidade química. Neste trabalho, foram preparados filmes finos e pó de Ta_2O_5 nanoparticulado por rota química pouco agressiva (*soft chemical route*), baseada no método dos precursores poliméricos. Os filmes finos foram preparados por imersão de diferentes substratos Si(100), quartzo amorfo e Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100) na solução precursora e tratados termicamente a 800°C para verificar a formação da fase cristalina. A influência dos diferentes substratos na cristalização da fase e morfologia superficial foi analisada por Difratometria de Raios X e Microscopia de Força Atômica, respectivamente. Os elementos sensores de Ta_2O_5 foram preparados tanto na forma de monólito (pó prensado e tratado termicamente) quanto na forma de filme fino. Para o tratamento térmico, foram utilizados forno elétrico convencional e forno microonda doméstico. Foram preparados dispositivos sensores dos tipos resistivo, utilizando-se substratos de Si(100) com eletrodo de ouro integrado, e capacitivo (monólitos com eletrodo). As medidas de impedância e capacitância em função da umidade relativa de 11 – 97% foram feitas em temperatura ambiente em três módulos de freqüências, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz. Os resultados revelaram que os filmes respondem instantaneamente às alterações de umidade relativa e os monólitos tratados em ambos os fornos apresentaram alta linearidade na faixa utilizada para os sensores de umidade relativa comerciais, de 20 a 80%. O tratamento térmico em forno microondas mostrou-se extremamente eficaz para preparar os elementos sensores, proporcionando uma economia de tempo de 12 vezes em relação ao forno elétrico convencional, além da menor energia consumida.

SYNTHESIS OF Ta_2O_5 NANOPARTICLE BY SOFT CHEMICAL ROUTE TO HUMIDITY SENSOR APLICATION

ABSTRACT

Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) has been considered an important material for microelectronic applications in various fields, such as gate insulators in metal–oxide–semiconductor (MOS) devices, optical coatings, anti-reflection coatings, coatings for hot mirrors and sensors. The interest in this material comes from its remarkable properties, such as the high dielectric constant (κ = 24) and its chemical and thermal stability. In this research, nanosized-Ta_2O_5 powder and thin films have been prepared from a soft-chemical solution route based on the polymeric precursor method. The Ta_2O_5 thin films were prepared by dipping different substrates, such as Si(100), Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100) and fused quartz, in the deposition solution followed by a thermal treatment at 800°C for phase crystallization. The influence of different substrates on phase crystallization and film morphology was analyzed by Atomic Force Microscopy and X-ray Diffraction, respectively. The Ta_2O_5 sensor elements were prepared as pellet (thermal treated pressed powder) or as thin film. For thermal treatment there were used, either, a conventional electrical oven, or a domestic microwave oven. The sensitivity of both resistive-type and capacitive-type humidity sensors, made of nanometer tantalum pentoxide (Ta_2O_5), are reported. The impedance and capacitance measurements were performed at room temperature under different relative humidity (11-97%) in three frequency levels: 100 Hz, 1 kHz and 10 kHz. The results show that the films instantaneously respond to humidity changes and that the bulk sensors have a high linearity in the commercial relative humidity range (from 20% to 80%), no matter the oven used. Moreover, the microwave thermal treatment shows to be extremely cost-effective for preparing sensor elements, been 12-times shorter than the treatment in the conventional electric oven, and less energy consuming.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 17

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

2.1 Tipos de sensores 29

2.2 Forma dos sensores 30

2.3 Mecanismo de condução 31

2.4 O tântalo 35

2.5 O estado da arte 38

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 43

3.1 Síntese do precursor polimérico 43

3.1.1 Obtenção do precursor metálico – $Ta(OH)_5.nH_2O$ 43

3.1.2 Obtenção do precursor polimérico 44

3.2 Preparação do pó 45

3.2.1 Preparação do elemento sensor (monólito) 46

3.2.1.1 Tratamento térmico em forno convencional 46

3.2.1.2 Tratamento térmico em forno microondas doméstico. 46

3.3 Preparação dos filmes finos 48

3.3.1 Deposição dos filmes finos 48

3.3.2 Preparação do dispositivo sensor (filme fino) 51

3.4 Caracterização Estrutural 52

3.4.1 Difratometria de Raios X 52

3.5 Caracterização Microestrutural 52

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura 52

3.5.2 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG – *Field Emission Gun*) 53
3.5.3 Microscopia de Força Atômica..... 53
3.5.4 Volumetria de Nitrogênio..... 54
3.5.5 Porosimetria ao mercúrio 54
3.6 Caracterização Elétrica..... 55
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 59
4.1 Resultados dos pós e monólitos..... 59
4.1.1 Difratometria de Raios X..... 59
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura..... 61
4.1.3 Volumetria de Nitrogênio..... 67
4.1.4 Porosimetria de intrusão de mercúrio..... 68
4.1.5 Caracterização Elétrica..... 71
4.1.5.1 Resultados das amostras tratadas em forno convencional..... 71
4.1.5.2 Resultados das amostras tratadas em forno microondas doméstico..... 75
4.2 Resultados dos Filmes Finos 78
4.2.1 Difratometria de Raios X..... 78
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Força Atômica 79
4.2.3 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo..... 83
4.2.4 Caracterização Elétrica dos Filmes..... 85
CONCLUSÕES..... 87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 89

LISTA DE FIGURAS

2.1: Desenho esquemático dos sensores de umidade do tipo (1) resistivo e (2) capacitivo. 30
2.5: Sistemas ortorrômbicos. 38
3.1: Fluxograma da síntese do precursor polimérico. 45
3.3: Figura esquemática do pó prensado na forma de monólito 48
3.4: Deposição por *dip* coating. 48
3.6: Fluxograma da preparação dos filmes pela rota cristalina. 51
3.7: Desenho esquemático do dispositivo na forma de filme fino. 52
3.8: Micrografia da fonte de elétron na microscopia eletrônica por emissão de campo. 53
3.9: Fotografia da ponte RLC utilizada nas medidas elétricas. 55
3.10: Figura esquemática do sistema utilizado para o controle e monitoramento da umidade relativa. 57
4.1: Difratogramas do pó precursor após tratamento térmico por 2 h a 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C. 59
4.2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para o pó tratado a 800°C. 62
4.5: Micrografias da superfície e fratura, respectivamente, dos monólitos tratados em forno microondas a 800°C com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1} por 10 min: (a) superfície, (b) fratura; e por 20 min: (c) superfície, (d) fratura. 66
4.6: Micrografias da superfície e fratura dos monólitos tratados em forno microondas a 1000°C por 10 min com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}: (a) superfície, (b) fratura. 67
4.9: (a) Ausência de um campo elétrico externo. (b) Presença de um campo elétrico externo[40]. 73
4.10: Gráficos de capacitância em função da umidade relativa em diferentes módulos de freqüência para o monólito tratado em 1000°C por 2 h. 74
4.11: Capacitância e Impedância em função da umidade relativa para o monólito tratado em forno microonda a 1000°C por 10 min. 75

4.12: Capacitância em Impedância em função da umidade relativa para o monólito tratado a 800°C por 10 e 20 min, com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}. 76
4.13: Ajuste linear na faixa comercial (20 a 80% UR) para os elementos sensores preparados em forno convencional e em forno microonda. 77
4.14: Difratogramas dos filmes de Ta_2O_5 depositados em diferentes substratos, após tratamento térmico a 800°C por 2 h. 78
4.15: Imagens de MFA para os filmes tratados a 800 °C por 2 h depositados em substratos de: (a) Si(100); (b) quartzo e (c) Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100). 80
4.16: Imagens de MFA para os filmes depositados sobre Si(100) tratados em forno microonda a 800°C por 10 min. Rota Amorfa. (a) Área 5 μm^2; (b) Área 2 μm^2; (c) 500 nm^2; (d) 3D- Área 5 μm^2; (e) 3D- Área 2 μm^2. 81
4.17: Imagens de MFA para os filmes depositados sobre Si(100) tratados em forno microonda a 800°C por 10 min. Rota Cristalina. (a) Área 5 μm^2; (b) Área 2 μm^2; (c) 500 nm^2; (d) 3D- Área 5 μm^2; (e) 3D- Área 2 μm^2. 82
4.18: Micrografia da superfície do filme fino de Ta_2O_5 depositado sobre Si(100) obtida por Emissão de Campo, com 3 kV. Magnificações de: (a) 100kX; (b) 150kX..... 84
4.19: Gráficos de capacitância em função do tempo de resposta. Variação de atmosfera seca (sílica gel) para atmosfera úmida (32%)..... 85

LISTA DE TABELAS

1.1: Características dos sensores de umidade. 26
2.1: Reservas Mundiais de Tantalita 36
2.2: Características físico-químicas do pentóxido de tântalo. [15]. 38
3.1: Sais utilizados no controle da umidade relativa e suas diferentes pressões de vapor. 56
4.1: Ficha JCPDS correspondente à fase β-Ta_2O_5..... 60
4.2: Tamanho do cristalito em função da temperatura de tratamento do pó de Ta_2O_5... 61
4.3: Área superficial e diâmetro médio esférico das partículas por BET. 68

LISTA DE SÍMBOLOS

F	-	Faraday
Ω	-	Ohm
D_{hkl}	-	Tamanho médio de cristalito
λ	-	Comprimento de onda
K	-	Constante de forma
b_a	-	Largura a meia altura do pico de difração da amostra
b_p	-	Largura a meia altura do pico de difração do padrão
A_{se}	-	Área superficial específica
D_{ee}	-	Diâmetro equivalente esférico
κ	-	Constante dielétrica
2θ	-	Ângulo de difração
E_{gap}	-	Energia de gap

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

M – Metal

AC – Ácido Cítrico

MFA – Microscopia de Força Atômica

BET – Brunauer-Emmet-Teller (isoterma de adsorção)

DRX – Difratometria de Raios X

EG - Etilenoglicol

FEG – Field Emission Gun (Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

UR – Umidade Relativa

RLC – Resistência, Indutância e Capacitância

pH – Potencial Hidrogeniônico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O controle e o monitoramento de umidade ambiente estão se tornando cada vez mais necessários tanto nas áreas industriais quanto nas domésticas. Os sensores de umidade são aplicados em processos industriais, no monitoramento ambiental [1], em circuitos elétricos, entre outras.

Atualmente, a utilização de sistemas para o monitoramento da umidade ambiente tem tido grande importância no controle de qualidade de produtos em diferentes ramos industriais: na produção de dispositivos eletrônicos, em instrumentos de precisão, na área têxtil e no estoque de alimentos e grãos, além dos usos domésticos visando o conforto humano. Dispositivos cada vez menores e automatizados têm sido de grande interesse para os diversos ramos, visto a constante miniaturização dos processadores eletrônicos, com os quais o dispositivo sensor deve ser compatível.

Dessa forma, uma extensa variedade de materiais tem sido estudada como elementos sensores de umidade. A escolha do material sensor deve atender a alguns requisitos básicos: precisão na medida, confiabilidade, baixo custo, alta sensibilidade à umidade relativa (UR), boa estabilidade, rápida resposta, baixo ruído, boa reprodutibilidade, baixa histerese e estabilidade química e física perante as mudanças térmicas e exposição a outros vapores químicos presentes no ambiente [2].

Os materiais usados como sensores de umidade são aqueles cujos parâmetros elétricos variam de acordo com a umidade ambiente. Estes sensores se classificam em três grupos distintos: os eletrolíticos, os polímeros orgânicos e os cerâmicos [3], como mostra a **TABELA 1.1**.

TABELA 1.1: Características dos sensores de umidade.

Tipo de Sensor	Princípio	Elemento Sensitivo	Faixa de Operação		Tempo de Resposta(s)
			T(°C)	%U.R.	
Eletrolítico	Impedância	LiCl + associações	20 - 50	10 – 99	120 - 360
Polímero Orgânico	Impedância Capacitância	(1) (2)	20 – 60	0 – 100	60 – 180
Cerâmico	Impedância Capacitância	Al_2O_3 TiO_2-V_2O_5 Ta_2O_5-MnO_2	0 - 150	0 – 100	10 – 120

(1) cloridrato de 2-hidroxi-3-metacril-oxipropil trimetil amônia + éster metacrílico.
(2) Sulfonato de poliestireno + polímero vinílico + N,N'-metileno-bis-acrilamida.

Os sensores comerciais de umidade têm sido fabricados a partir de filmes finos de polímeros, devido ao baixo custo de fabricação quando comparados com os sensores eletrolíticos. Por outro lado, a necessidade de miniaturização dos dispositivos sensores leva a diversas pesquisas voltadas aos materiais cerâmicos [4], impulsionada pelos resultados obtidos na pesquisa com nanotecnologia. Além do mais, os materiais cerâmicos, que apresentam seus parâmetros elétricos alterados quando adsorvem água, também possuem propriedades estruturais interessantes, como resistência mecânica para manipulação dos dispositivos, estabilidade física, química e térmica, resistência a ataques químicos (solventes e outros compostos presentes na atmosfera), versatilidade no controle da microestrutura (área superficial), além de algumas cerâmicas terem seus parâmetros elétricos alterados quando adsorvem água em sua superfície.

Assim, este estudo tem objetivos principais:

1. Obter pós e filmes finos de Ta_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos a partir do $Ta(OH)_5.nH_2O$ (matéria prima nacional);

2. Estudar a evolução da fase cristalina Ta_2O_5 a partir dos pós tratados termicamente em diferentes temperaturas;

3. Estudar a influência do substrato na cristalização da fase e morfologia dos filmes finos;

4. Estudar as características microestruturais do elemento sensor na forma de monólitos e filmes finos;

5. Investigar as propriedades do material como sensor de umidade na forma de monólitos e filmes finos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tipos de sensores

Os materiais utilizados como sensores de umidade exploram as variações de seus parâmetros elétricos e, como já foi dito, classificam-se em três grupos: os eletrolíticos, os polímeros orgânicos e os cerâmicos.

Os sensores eletrolíticos à base de LiCl foram desenvolvidos em 1938 por Dunmore [5] e foram utilizados por mais de 40 anos. No entanto, este sensor apresenta um baixo tempo de resposta, além da impossibilidade de operar em ambientes com alto teor de umidade por longa exposição ou na presença de amônia e outros solventes orgânicos. Outros materiais foram estudados para substituir o LiCl nos ambientes inoperáveis, principalmente no fim da década de 70 no Japão, impulsionado pelo verão extremamente chuvoso do país.

Atualmente, os materiais comercializados como sensores de umidade são principalmente baseados em polímeros orgânicos e em cerâmicas porosas. Os sensores poliméricos apresentam algumas limitações frente aos sensores cerâmicos, tais como: a impossibilidade de operação em alta temperatura (degradação) e longa exposição em altos teores de umidade, histerese acentuada, alto tempo de resposta e degradação na presença de determinados solventes orgânicos ou outros gases presentes na atmosfera ambiente. Os sensores cerâmicos, particularmente os óxidos metálicos, apresentam vantagens quanto à resistência mecânica e química, e estabilidade física e térmica [5].

As cerâmicas têm sido muito estudadas como sensores de umidade, principalmente aquelas tratadas como corpos porosos interconectantes, característica que viabiliza o fluxo de vapor de água e sua condensação no interior dos poros da cerâmica. As cerâmicas possuem uma estrutura singular, que consiste de poros, grãos e contornos de grãos, o que garante sua possível aplicação como sensores químicos, quando sua

microestrutura é controlada [6,7]. No entanto, o principal problema nos sensores cerâmicos é a necessidade de regeneração periódica dos dispositivos, que pode ser feita com o tratamento térmico a 400°C durante 2 h. Tal procedimento é necessário devido ao recobrimento da superfície do material cerâmico por camadas estáveis de H^+ e OH^- quimissorvidas, adquiridas pela exposição prolongada em ambientes úmidos. Essa camada causa uma progressiva alteração na resistência elétrica do sensor. Além disso, os sensores são expostos a atmosferas que contêm inúmeras impurezas, como poeira, óleo, fumaça, álcool, solventes, etc. A adesão ou adsorção desses compostos na superfície cerâmica pode causar mudanças irreversíveis na resposta como sensor [8].

2.2 Forma dos sensores

Os dispositivos sensores podem ser agrupados em dois tipos distintos, conforme sua geometria: os resistivos (superfície) e os capacitivos (*sandwich*) [9], como pode ser observado na **FIGURA 2.1**. A mudança das propriedades elétricas nas cerâmicas ocorre devido aos processos de adsorção de moléculas de água na sua superfície. A água é adsorvida química e fisicamente na superfície dos poros.

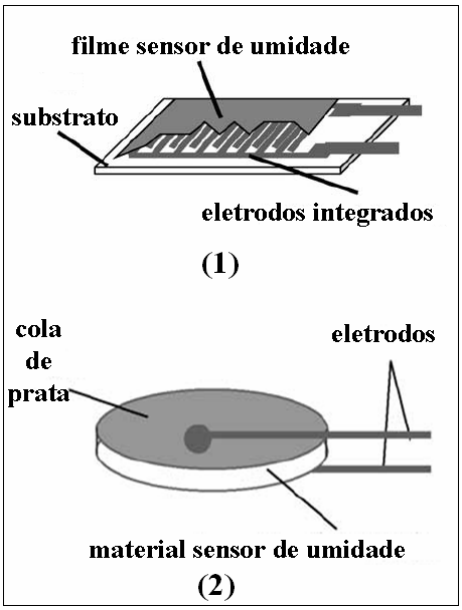


FIGURA 2.1: Desenho esquemático dos sensores de umidade do tipo (1) resistivo e (2) capacitivo.

De acordo com o mecanismo de adsorção de moléculas de água na superfície do material sensor, aqueles à base de óxidos metálicos (cerâmicos) obedecem a dois mecanismos distintos: o iônico e o eletrolítico. Primeiramente ocorre o mecanismo iônico, com a adsorção das primeiras camadas de água quimissorvidas na superfície. As moléculas de água atuam como gases doadores de elétrons e a quimissorção aumenta ou diminui a condutividade elétrica dependendo do tipo do semicondutor ser *n* ou *p* [10]. Este mecanismo revela a resposta da impedância do material sensor quanto à umidade, a qual decresce com o aumento da umidade relativa devido às primeiras camadas fisissorvidas (em baixos teores de umidade) e à condensação das moléculas de água por capilaridade. No mecanismo eletrolítico, a condutividade do elemento sensor (capacitância) varia linearmente com o aumento da umidade relativa.

2.3 Mecanismo de condução

O processo de adsorção de água na superfície dos óxidos cerâmicos segue um mecanismo dissociativo da molécula de água. Para cada molécula de água, formam-se, na superfície, dois íons hidroxila.

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

O mecanismo ocorre a partir da atração eletrostática de um dos átomos de hidrogênio da molécula de água por um ânion de oxigênio (grupo O^{2-}) este presente na superfície cerâmica (grãos e contornos de grãos). A partir deste momento, devido à grande diferença de eletronegatividade entre as duas espécies (hidrogênio da água e oxigênio da cerâmica) e à proximidade dos átomos, ocorre a sobreposição das nuvens eletrônicas desses átomos. Isto favorece a formação de uma ligação covalente entre o oxigênio da cerâmica e o hidrogênio da água (**FIGURA 2.2.1 e 2.2.2**). Simultaneamente, a medida que a interação do hidrogênio com o oxigênio da rede aumenta, observa-se o enfraquecimento da ligação deste mesmo átomo de hidrogênio com o oxigênio da molécula da água, levando à dissociação da molécula, o que gera um grupo hidroxila (OH^-). Analogamente, ocorre a aproximação desses grupos dissociados

(hidroxilas) com os cátions metálicos da cerâmica, a sobreposição dos orbitais moleculares e a formação de uma ligação covalente entre o metal da cerâmica e o oxigênio do grupo hidroxila, estabilizando o ânion (**FIGURA 2.2.3 e 2.2.4**). Dá-se, então, a formação de uma superfície de OH^-, considerando o oxigênio da rede cristalina ligado com o próton da água e o oxigênio do grupo OH^- da água ligado ao cátion metálico da rede [11].

Neste momento está formada a primeira camada adsorvida. Devido à força da ligação entre o adsorvente (moléculas de água) e o adsorvato (superfície cerâmica), considera-se que houve uma **quimissorção** (ligação covalente) (**FIGURA 2.2.5**). Estabelecida a primeira camada, as camadas subseqüentes são formadas a partir da adsorção física, por meio de ligações do tipo ponte de hidrogênio, entre as moléculas de água e os grupos quimissorvidos na superfície (-H e -OH). Neste momento, como apenas as pontes de hidrogênio (ligações fracas) são responsáveis pela formação das sucessivas camadas de água, denomina-se o fenômeno de **fisissorção** (**FIGURA 2.2.6**). A saturação dos poros dá-se pela formação de um sistema estruturalmente parecido com a da água líquida, devido à condensação das moléculas.

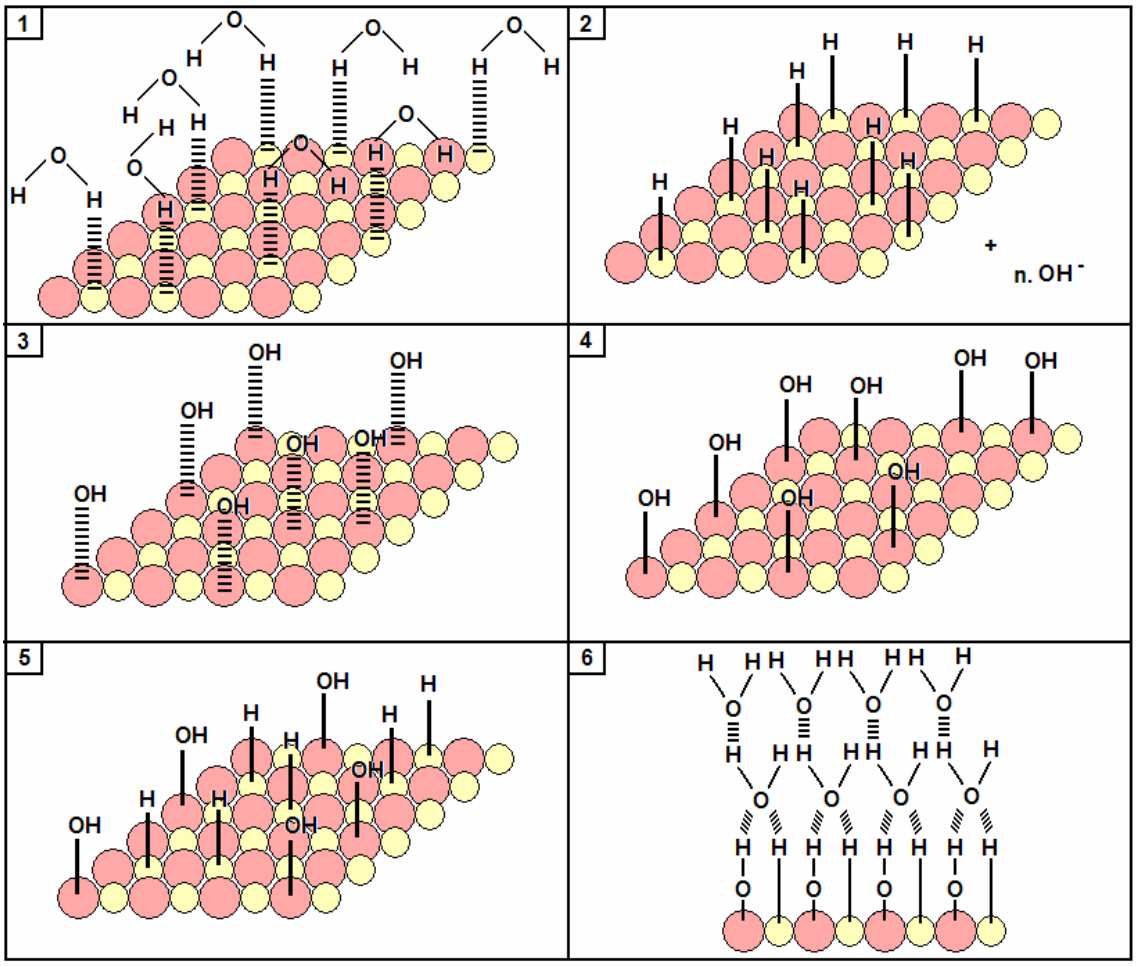


FIGURA 2.2: Ilustração esquemática das etapas do mecanismo de adsorção de água na superfície cerâmica.

Portanto, quando a camada quimissorvida está formada, não ocorre mais adsorção química na superfície da cerâmica quando expostas à umidade. As camadas subseqüentes de água são adsorvidas fisicamente na superfície de OH^-. A primeira camada fisissorvida é caracterizada por duas ligações de hidrogênio para uma molécula de água (**FIGURA 2.3**). Com o aumento da pressão de vapor de água, camadas sucessivas de moléculas de água (multicamadas) vão sendo formadas a partir da primeira camada fisissorvida por ligações com apenas um hidrogênio. As sucessivas camadas fisissorvidas formam uma rede parecida com a estrutura da água líquida, o que permite a dissociação da água em íons H_3O^+. Tal dissociação ocorre devido ao forte campo eletrostático gerado na camada quimissorvida. As ligações simples entre as moléculas de água possibilitam a formação de dipolos e a reorientação livre dos

mesmos quando um campo elétrico externo é aplicado, resultando no aumento da constante dielétrica do material, visto a alta constante dielétrica da água, em torno de 80.

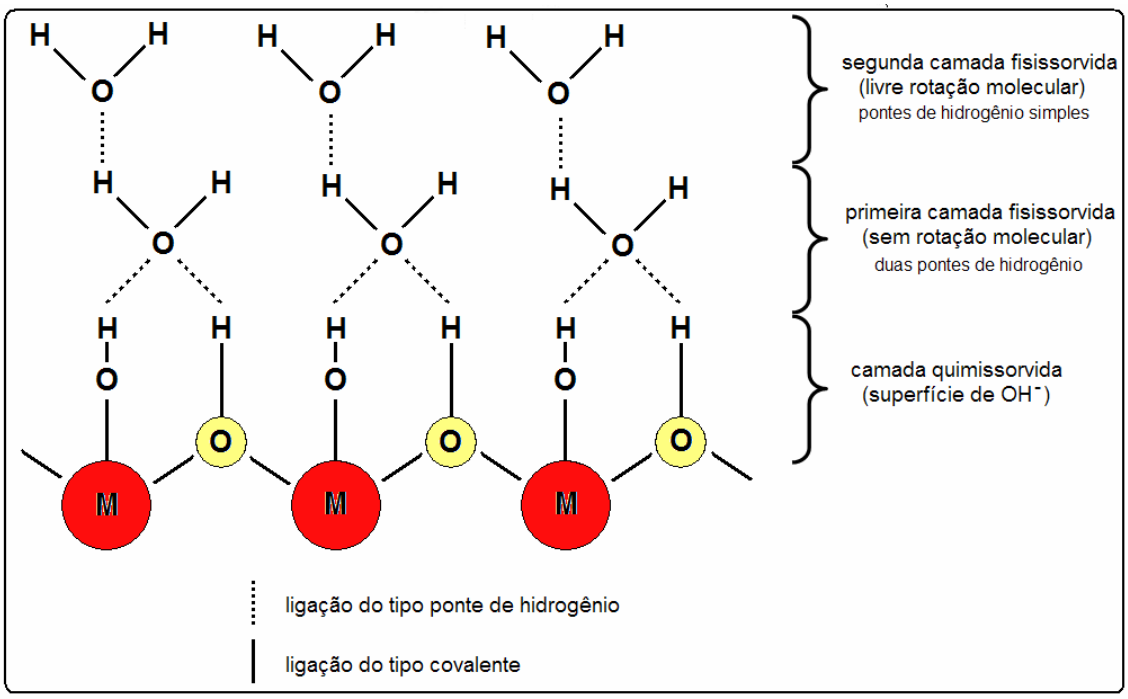


FIGURA 2.3: Desenho esquemático mostrando as ligações envolvidas na adsorção de água pelo material sensor.

Nos sensores do tipo filme fino (resistivo), a capacitância do material decresce com o aumento da umidade relativa. Íons e elétrons, ou ambos, são responsáveis pelo transporte de carga nesse tipo de sensor. Por outro lado, a capacitância nos sensores do tipo monólito (*sandwich*) capacitivo aumenta com a umidade relativa. Para ambos, a sensibilidade acontece por meio da mudança da constante dielétrica do material sensor com a umidade relativa [12].

A modificação na microestrutura e na composição química do material cerâmico permite explorar suas propriedades elétricas e adequá-las às necessidades requeridas pelo sensor [13].

2.4 O tântalo

O tântalo (do grego “Tântalo”, pai de “Níobe” na mitologia grega) foi descoberto em 1802 por Anders G. Ekeberg em minerais provenientes da Suécia e da Finlândia e foi isolado em 1820 por Jons Berzelius. Até 1844 muitos químicos acreditavam que o nióbio e o tântalo fossem o mesmo elemento. Os pesquisadores Rowe e Jean Charles Galissard de Marignac demonstraram que os ácidos nióbico e tantálico eram compostos diferentes. Posteriormente isolaram o metal impuro, e o primeiro metal dúctil relativamente puro foi produzido por Werner von Bolton em 1903. Em 1922, obteve-se industrialmente o tântalo com 99,9% de pureza.

Seu nome é derivado do caráter de Tântalo (filho de Zeus e pai de Níobe, da mitologia grega) que, por desagradar aos deuses, foi condenado a ficar eternamente com fome e sede mergulhado de joelhos com água até o pescoço sob uma árvore carregada de frutos. Quando se dobrava para beber, a água drenava, e quando levantava as mãos para apanhar os frutos, os galhos se moviam para fora do seu alcance. Esta similaridade com o comportamento não reativo do tântalo – estar entre reagentes e não ser afetado por eles – foi a origem do seu nome [14].

O tântalo é um metal de alto valor agregado devido às suas propriedades intrínsecas que englobam: excelente ductilidade, resistência à corrosão, alto ponto de fusão e ebulição e boa condutividade térmica e elétrica. Atualmente, 70% da utilização total ocorre na forma de pó metálico, na produção de capacitores os quais regulam o fluxo de eletricidade nos circuitos integrados da indústria eletrônica (celulares, computadores pessoais, vídeos, câmeras, eletrônica de automóveis, equipamentos médicos, etc.). O tântalo também é usado em superligas para a fabricação de produtos laminados e fios, resistentes à corrosão e a altas temperaturas, assim como em lâminas de turbinas para indústria aeronáutica.

O tântalo é extraído da cassiterita (óxido de estanho), que ocorre freqüentemente associada à columbita e à tantalita, minerais de nióbio e tântalo, respectivamente. Atualmente a principal fonte de tântalo são os concentrados de tantalita. Na crosta terrestre, o tântalo participa com 8 ppm em peso. Minérios de tântalo são encontrados na

Austrália, Brasil, Canadá, República Democrática do Congo, Moçambique, Nigéria, Portugal e Tailândia.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM as reservas minerais conhecidas no mundo atingem 180.724 ton de tantalita (**TABELA 2.1**). O Brasil concentra 49,4% das reservas mundiais, seguido da Austrália com 32%. A maior mina de tântalo conhecida no mundo localiza-se no Brasil. Trata-se da Mina do Pitinga do Grupo Paranapanema, em Presidente Figueiredo – AM.

TABELA 2.1: Reservas Mundiais de Tantalita

PAÍSES	**%**
Brasil	49,4
Austrália	32,0
Canadá	2,8
China	4,6
Congo, Ruanda e Burundi	2,5
Malásia	0,5
Nigéria	3,9
Tailândia	4,3
Outros	-
Total	100

Fonte: DNPM

O pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) é um óxido monocatiônico. Pode apresentar-se em duas estruturas diferentes: em baixas temperaturas com uma estrutura tipo β- Ta_2O_5, e em alta temperatura assume uma estrutura do tipo α-Ta_2O_5. O ponto de transição entre as duas formas ocorre em 1360 °C, como mostra o diagrama de fases da **FIGURA 2.4**.

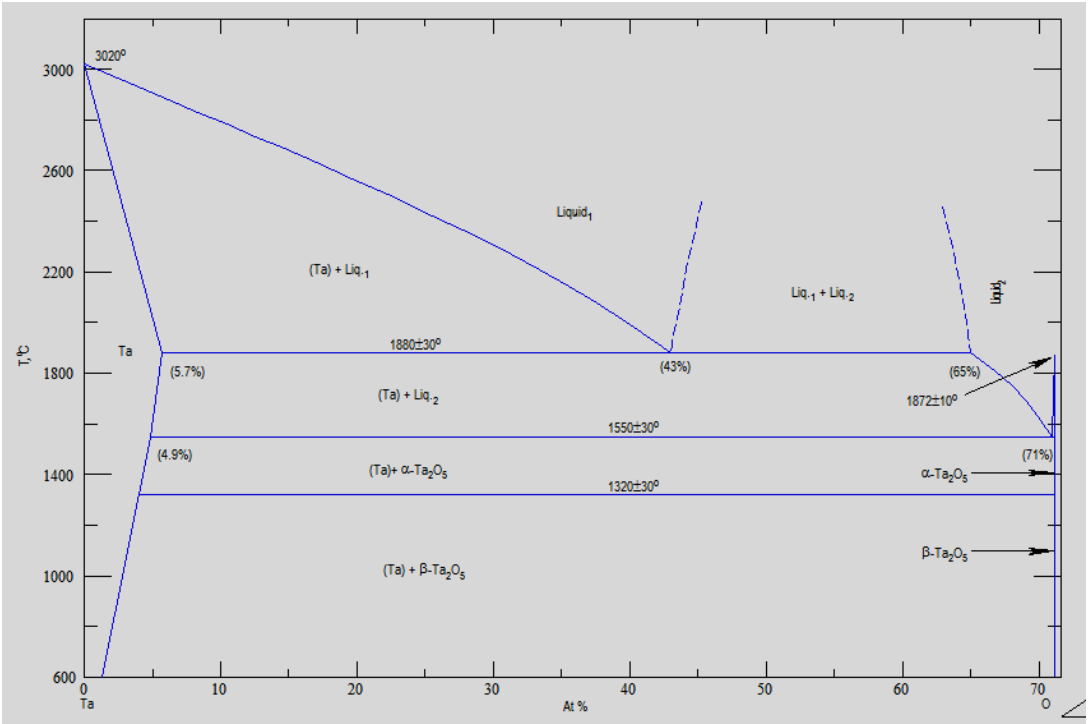


FIGURA 2.4: Diagrama de fases do pentóxido de tântalo.

A transição é lenta, porém reversível. As estruturas de ambas as formas são constituídas por ligações que formam um sistema ortorrômbico com célula unitária de corpo centrado (**FIGURA 2.5**). As estruturas de ambas as formas consistem de cadeias construídas de poliedros do tipo octaedro e pentágono bipiramidal compartilhando vértices opostos. [15]

Algumas características do pentóxido de tântalo são apresentadas na **TABELA 2.2**

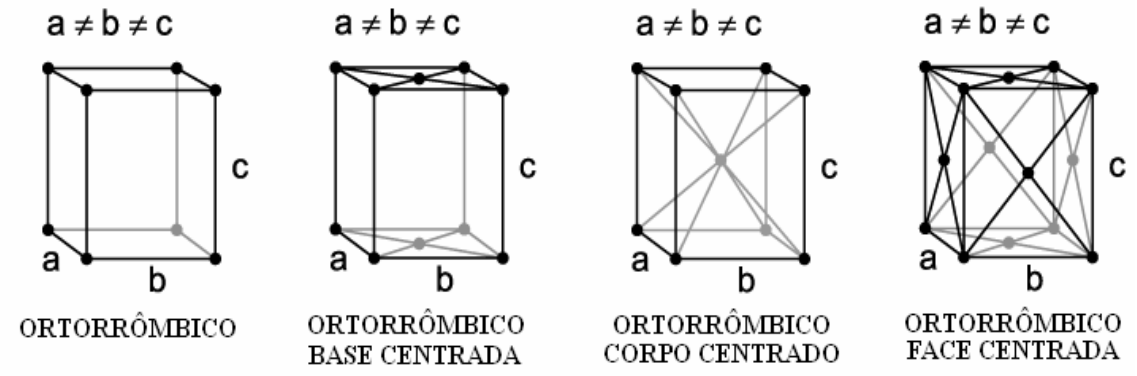


FIGURA 2.5: Sistemas ortorrômbicos.

TABELA 2.2: Características físico-químicas do pentóxido de tântalo. [15].

PENTÓXIDO DE TÂNTALO	
Constante dielétrica	k ~ 25
E_{gap}	4,2 eV
Fórmula molecular	Ta_2O_5
Massa molecular	445,236 $g.mol^{-1}$
Densidade	8,2 $g.cm^{-3}$
Ponto de fusão	1872 °C
Aparência	pó branco e inodoro

2.5 O estado da arte

O óxido de tântalo tem sido considerado um material importante para aplicações em microeletrônica, principalmente como memória de acesso dinâmico randômico (*dynamic random access memory* - DRAM), recobrimento anti-refletivo, sensores de gás e capacitores devido à sua alta constante dielétrica, alto índice de refração e alta estabilidade química. O Ta_2O_5 é um semicondutor com *gap* largo e tem apresentado também atividades fotocatalíticas. Por exemplo, o compósito óxido $InTaO_4$ é um fotocatalisador eficiente na decomposição da água para geração de hidrogênio [3].

Estudos recentes têm mostrado que a utilização de filmes muito finos de Ta_2O_5 conjugados com o filme de alumina em sensores de umidade do tipo MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) aumenta a sensibilidade à umidade para valores de concentração de até 1 ppm [16]. Estes dispositivos são projetados e fabricados utilizando tecnologia de integração em larga escala.

É possível preparar filmes finos cerâmicos de pentóxido de tântalo a partir de métodos físicos e químicos.

Dentre os métodos físicos encontram-se as deposições feitas por *electron beam*, pulverização catódica (r.f. *sputtering*), oxidação térmica, entre outros. São métodos dispendiosos devido ao alto custo das instalações e funcionamento, além de maiores dificuldades no controle da microestrutura do material.

Os métodos químicos, por exemplo, deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* - MOCVD, *Low Pressure Chemical Vapor Deposition* - LPCVD) e sol-gel, são métodos mais baratos e rápidos, com a versatilidade do controle da microestrutura do material. Algumas dessas aplicações podem ser utilizadas para formar camadas anti-refletivas para células solares [17], guias de ondas ópticos [18], sensores de ambientes químicos e biológicos [19], dispositivos eletroluminescentes [20,21], memórias de acesso dinâmico [22] entre outras.

Os filmes de Ta_2O_5 podem ser obtidos a partir de oxidação térmica ou anódica [23], r.f. *sputtering* [23], evaporação a vácuo [24,25], deposição por vapor químico [26,27], e pelo método sol-gel [28-30].

O processo sol-gel é uma rota economicamente viável para a obtenção de filmes e monólitos cerâmicos, podendo assim competir com o mercado dos filmes poliméricos. Por esse processo são obtidos filmes e pós com alta pureza química, com distribuição homogênea dos componentes em escala atômica, além da possibilidade de controlar mais facilmente os parâmetros que darão as características microestruturais desejadas ao material.

Dentre o processo sol-gel, um método bastante utilizado é o dos precursores poliméricos, derivado do método desenvolvido originalmente por Pechini [31]. O método de Pechini consiste na obtenção de um quelato metálico entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais em solução aquosa) e um ácido α – hidroxicarboxílico (p. ex., ácido cítrico) seguida da polimerização do quelato metálico, com um poliálcool (p. ex., etilenoglicol) como agente polimerizante, formando o polímero. No caso do ácido cítrico com o etilenoglicol, ocorre uma reação de poliesterificação, formando-se um poliéster. Os cátions metálicos são imobilizados na cadeia polimérica, permitindo uma distribuição homogênea desses cátions na solução e na cerâmica (**FIGURA 2.6**).

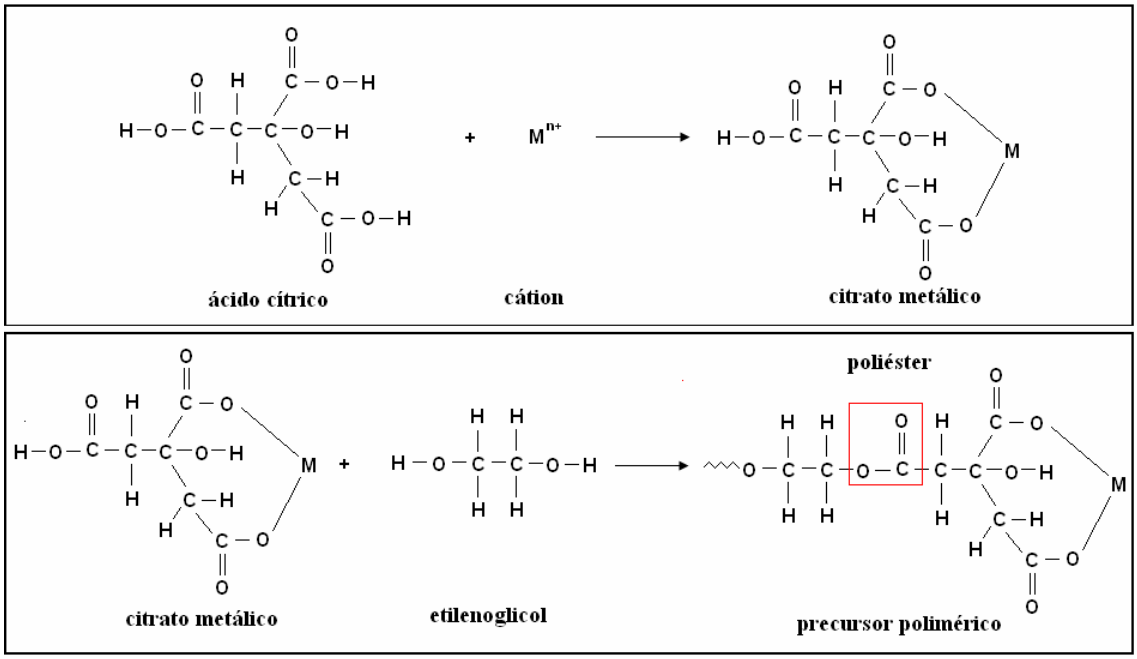


FIGURA 2.6: Reações envolvidas na síntese do precursor polimérico pelo método de Pechini.

O maior problema na preparação do Ta_2O_5, seja na forma de pós nanométricos [32,33], seja na forma de filmes finos [34,35], está na utilização dos reagentes precursores. Normalmente se utiliza cloreto ou alcóxidos de tântalo, que requerem atmosfera controlada devido à sua reatividade, além de serem reagentes importados e mais caros.

Pretende-se, neste trabalho, obter filmes finos e pós de Ta_2O_5 nanoestruturados preparados pelo método dos precursores poliméricos utilizando o hidróxido ou fluoreto de tântalo (TaF_5) como reagente precursor, um reagente genuinamente nacional. Ao melhor do nosso conhecimento, não há relatos na literatura da utilização desse método na obtenção de filmes ou pós de Ta_2O_5.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese do precursor polimérico

3.1.1 Obtenção do precursor metálico – $Ta(OH)_5.nH_2O$

Na obtenção do precursor de tântalo, foi utilizado o fluoreto de tântalo (TaF_5), uma matéria prima nacional e de fácil manipulação fornecida pela CIF – Companhia Industrial Fluminense, São João Del Rei - MG. A utilização do TaF_5 permite sínteses em condições normais de temperatura, pressão e atmosfera ambiente.

Para se obter o $Ta(OH)_5.nH_2O$, partiu-se de 100 ml de TaF_5, com concentração igual a 52,4 $g.l^{-1}$, a partir da reação de precipitação:

$$TaF_5 + 5NH_4OH \rightarrow Ta(OH)_5 + 5(NH_4)F$$

Calculou-se o excesso de volume necessário de hidróxido de amônia (NH_4OH - 28%) para a precipitação total do metal na forma de hidróxido. Na reação de precipitação foram tomadas todas as precauções necessárias para a manipulação do reagente fluoretado (recipientes de plástico e proteção pessoal) (**FIGURA 3.1**).

O precipitado formado foi decantado por 12 h. Foram tomadas alíquotas do sobrenadante às quais NH_4OH (28%) foi adicionado para verificar a total precipitação do metal na forma de hidróxido. Então o precipitado de $Ta(OH)_5.H_2O$ foi filtrado à vácuo, com sucessivas lavagens com água deionizada para retirada do excesso de hidróxido de amônia e fluoreto de amônia formado.

3.1.2 Obtenção do precursor polimérico

O fluxograma de preparação da resina de Ta_2O_5 encontra-se na **FIGURA 3.1**. Para a obtenção do precursor polimérico, a partir da massa de $Ta(OH)_5.H_2O$ precipitada, calculou-se o equivalente em mols do agente quelante (ácido cítrico) para atender à proporção Ácido Cítrico/Metal (AC/M) igual a 3.

Determinada a massa de ácido cítrico, este foi dissolvido em 1000 mL de água deionizada e a solução foi mantida a 60°C. Adicionou-se paulatinamente à solução de ácido cítrico a massa de $Ta(OH)_5.H_2O$ para promover a quelação. Ao sistema, foram adicionados alguns mililitros de H_2O_2 concentrado (relação molar H_2O_2/Ta = 20) com o intuito de facilitar a reação entre o metal e o ácido cítrico devido à oxidação dos radicais carboxílicos do ácido orgânico pelo peróxido de hidrogênio. O pH foi corrigido continuamente entre 5 e 6 com NH_4OH, até sua estabilização nesta faixa. A formação do citrato metálico é observada pela progressiva dissolução do hidróxido de tântalo até a obtenção de uma solução completamente límpida, o que indica a quelação do metal pelo ácido cítrico e a formação do complexo metálico (citrato de tântalo).

A concentração de tântalo metálico na solução de citrato de tântalo foi determinada por gravimetria, feita em quadruplicata, como descrito a seguir: cada cadinho de alumina foi previamente pesado em balança analítica ao qual foi adicionado aproximadamente 1g da solução de citrato de tântalo. Os cadinhos com a solução foram pré-aquecidos a 100ºC por 30 min para retirada do excesso de água e, em seguida foram calcinados a 900ºC por 40 min. Após a calcinação, os cadinhos foram pesados novamente, agora com a massa do pó de Ta_2O_5 obtido. Descontando-se o peso do cadinho vazio, tem-se a massa de Ta_2O_5 contida na massa de citrato de tântalo utilizada e, portanto, a concentração de tântalo metálico foi calculada. A concentração final de ácido cítrico foi ajustada a partir da massa adicionada anteriormente, para garantir uma relação AC/M = 3.

À solução de citrato de tântalo obtida, foi adicionado o agente polimerizante (etilenoglicol) para atender à proporção em massa de Ácido Cítrico/Etilenoglicol (AC/EG) igual a 60/40.

Assim, a temperatura do sistema foi elevada para 90°C a fim de eliminar o excesso de água e promover a reação de poliesterificação (citrato metálico e poliálcool) e obter o precursor polimérico (resina de tântalo).

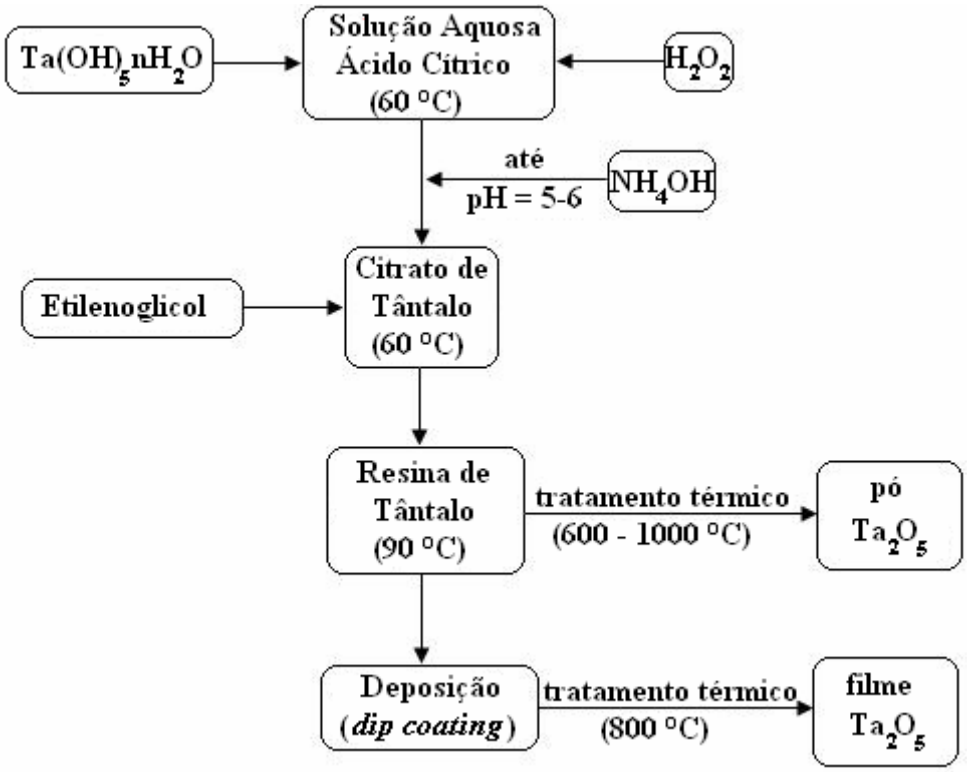


FIGURA 3.1: Fluxograma da síntese do precursor polimérico.

3.2 Preparação do pó

A resina foi transferida para um béquer de 1000 ml e foi mantida sob agitação constante e aquecimento a 70°C em placa de aquecimento até a máxima redução do volume. Em seguida, o resíduo foi tratado termicamente em forno mufla a 400ºC por 4 h com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. O precursor polimérico pirolisado ("puff") foi desagregado em almofariz de ágata para homogeneização e redução de tamanho de partícula. Em seguida, o pó obtido foi calcinado em diferentes temperaturas 600°C,

650°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000ºC, por 2 h, com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}.

3.2.1 Preparação do elemento sensor (monólito)

Preparou-se o elemento sensor do tipo capacitivo (*sandwich*) pela conformação em prensa uniaxial do pó tratado a 650°C por 2 h. Prensou-se aproximadamente 0,5 g de pó com carga de aproximadamente 1 ton por 20 s. Foi obtido um monólito de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura.

3.2.1.1. Tratamento térmico em forno convencional

Depois de conformado, o monólito foi tratado em forno convencional a 800°C e 1000°C por 2 h com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, com o intuito de formar a fase cristalina desejada e eliminar a matéria orgânica residual, a qual pode ser observada pelo gradiente de coloração formado entre o monólito tratado a 650°C (ligeiramente bege) e os tratados a 800°C e 1000°C (branco).

3.2.1.2 Tratamento térmico em forno microondas doméstico.

Para estudar a influência do tratamento térmico nas propriedades dos elementos sensores, os monólitos conformados foram tratados em forno microondas doméstico em 800°C e 1000°C, com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1} por 10 e 20 min.

O sistema para o tratamento térmico em forno microondas é constituído de forno microondas doméstico, porta-amostra, sensor e controlador de temperatura. O porta-amostra é constituído de alumina, onde irá o elemento absorvedor de microondas (susceptor). Utiliza-se um protetor térmico (isolante) à base de sílica-alumina envolvendo o porta-amostra para reduzir a perda térmica para a cavidade do forno

(**FIGURA 3.2**). O elemento susceptor é constituído de carbeto de silício e tem a função de absorver a radiação microondas, transformar em energia térmica e transferir esta energia para a amostra. O direcionamento na transferência de calor do susceptor para amostra pode ser controlado colocando o material absorvedor de energia microondas em ambas as faces do monólito. Um sistema de controle de temperatura composto por sensor de temperatura, rampa de aquecimento e temporizador é acoplado ao aparato para o controle do tratamento térmico [36].

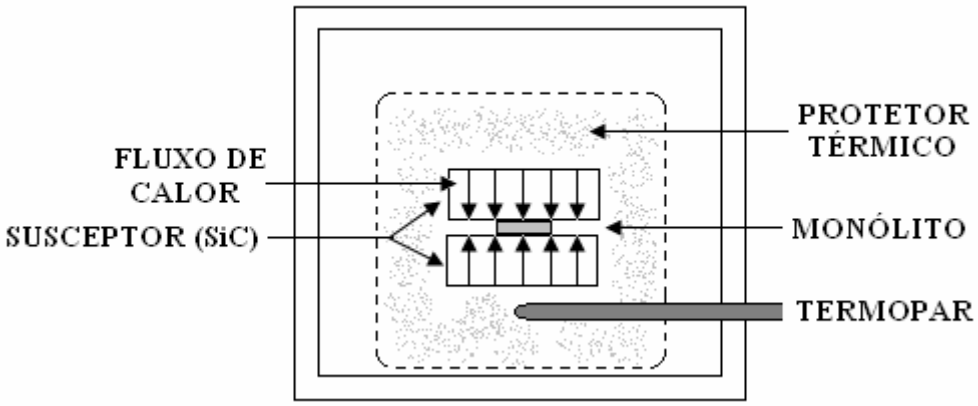


FIGURA 3.2: Esquema do porta amostra para preparação de monólitos em forno microondas com aquecimento igual em ambas as faces.

A colocação do susceptor em ambas as faces da pastilha confere maior homogeneidade na transferência de calor para a amostra, garantindo cristalização homogênea em todo o corpo cerâmico.

Para a formação dos eletrodos, uma fina camada de cola prata foi depositada em ambas as faces dos monólitos, seguido por tratamento térmico a 400°C por 40 min. O tratamento térmico do monólito pintado com cola prata garante a eliminação dos solventes orgânicos, além de auxiliar na fixação das partículas condutoras nas faces do dispositivo, visto que ambas as faces servirão como entrada/saída da ponde RLC, por onde será aplicado o campo elétrico (**FIGURA 3.3**).

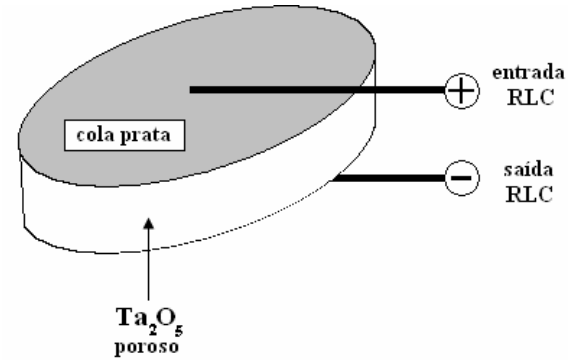


FIGURA 3.3: Figura esquemática do pó prensado na forma de monólito

3.3 Preparação dos filmes finos

3.3.1 Deposição dos filmes finos

Para o processo de deposição, utilizou-se a técnica de imersão dos substratos na solução química, chamada *dip-coating*. O equipamento *Dip-Coating* consiste de um motor de passo, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir e emergir o mesmo da solução. A velocidade de emersão é controlada, utilizando-se velocidade constante de 1 $cm.min^{-1}$ (**FIGURA 3.4**).

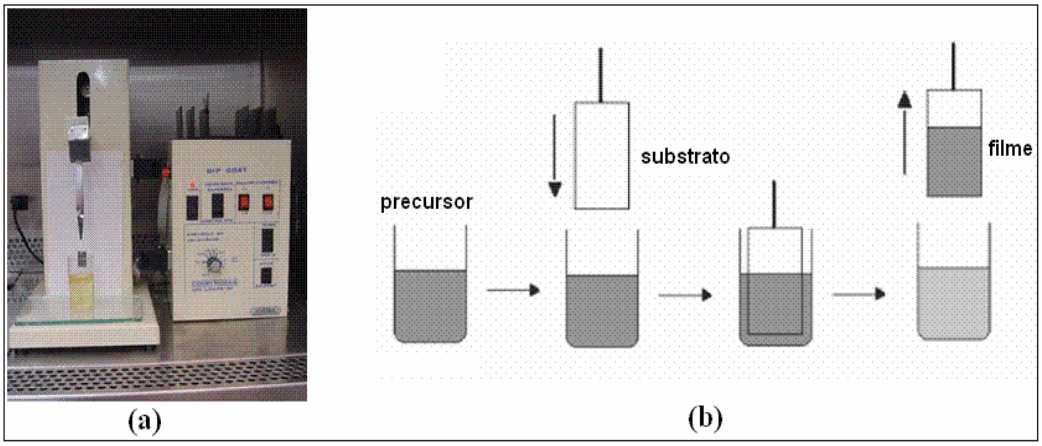


FIGURA 3.4: Deposição por *dip* coating.

Foram utilizados 3 tipos de substratos: Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100), Si(100) e quartzo fundido. Os substratos foram cortados em fragmentos de área aproximadamente 2 cm^2. Antes da deposição os substratos devem ser limpos para garantir uma cobertura homogênea. Os substratos de Si(100) e quartzo fundido foram lavados conforme descrito nas etapas abaixo:

1. Imersão dos substratos em solução HCl : H_2O_2 : H_2O nas proporções em volume de 1 : 1 : 6 e aquecimento do sistema em 70°C por 15 min. Retirada dos compostos inorgânicos da superfície.

2. Imersão dos substratos em solução NH_4OH : H_2O_2 : H_2O nas proporções em volume de 1 : 1 : 5 e aquecimento do sistema em 70°C por 15 min. Retirada dos compostos orgânicos da superfície.

3. Imersão em álcool isopropílico e aquecimento do sistema até ebulição do álcool por 15 min.

4. Imersão em acetona e aquecimento do sistema até ebulição da acetona por 15 min.

Após a seqüência de lavagens, os substratos foram secos imediatamente antes da deposição da resina em placa quente a 150°C a fim de manter a superfície ativada hidrofilicamente.

Os substratos Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100) foram lavados apenas com acetona, álcool isopropílico e água à temperatura ambiente. Depois a superfície foi ativada termicamente em placa quente a 150°C por 2 h.

Após a deposição, os substratos foram colocados sobre placa aquecida a aproximadamente 150°C por 10 min, para evaporação do solvente. Posteriormente, foram tratados termicamente em forno convencional a 300°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, para a eliminação de parte do material orgânico. Em seguida, os filmes finos foram tratados termicamente para a formação da fase cristalina.

Foram preparados filmes com diversas camadas, seguindo duas rotas de deposição: rota amorfa e rota cristalina. A primeira consta da cristalização obtida no final, depois de cada camada depositada ter sido tratada previamente a 300°C por 2 h (rota amorfa) conforme apresentado na **FIGURA 3.5**.

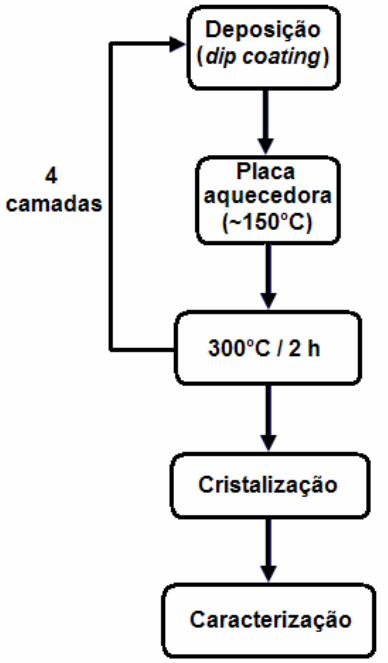


FIGURA 3.5: Fluxograma da preparação dos filmes pela rota amorfa.

A segunda procede com a cristalização por camada depositada, depois do tratamento térmico a 300°C por 2 h, como mostra a **FIGURA 3.6**. A rota de deposição pode influenciar na microstrutura do filme, pois no caso da rota cristalina, sítios de nucleação já estão formados em cada camada cristalizada.

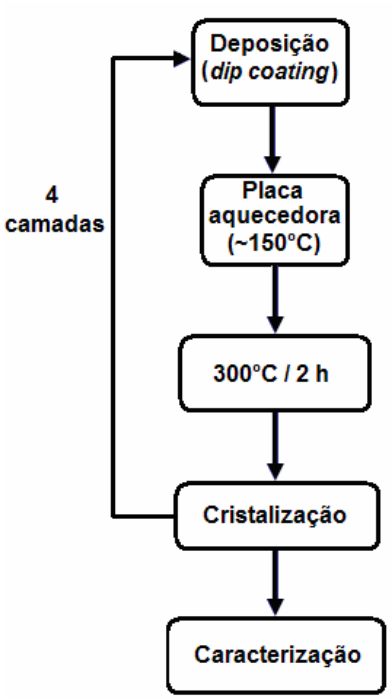


FIGURA 3.6: Fluxograma da preparação dos filmes pela rota cristalina.

Os filmes foram tratados termicamente a 800°C em forno convencional e em forno microondas. No tratamento em forno convencional, utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} e tempo de 2 h e. No tratamento em forno microondas o tempo a 800°C foi de 10 e 20 min e taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}.

3.3.2 Preparação do dispositivo sensor (filme fino)

O dispositivo sensor do tipo resistivo (superfície) foi preparado pela deposição da resina polimérica num substrato de Si(100) com eletrodo de Au integrado, depositado previamente por *electron beam* em temperatura ambiente (**FIGURA 3.7**). As duas extremidades do eletrodo integrado sem o recobrimento do filme são as entrada/saída da ponte RLC.

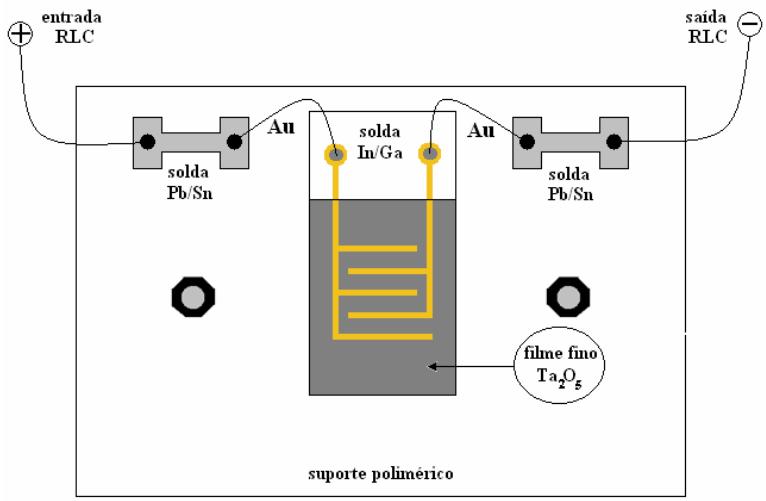


FIGURA 3.7: Desenho esquemático do dispositivo na forma de filme fino.

3.4 Caracterização Estrutural

3.4.1 Difratometria de Raios X

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas para verificar a cristalização dos filmes finos e pós, e a possível formação de fases secundárias. Foi utilizado um difratômetro PHILIPS PW1830, radiação Cu*K*α (40kV, 25mA). A varredura foi de 20 a 60º, com passo de 0,03º e tempo de 1 s por passo.

3.5 Caracterização Microestrutural

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um instrumento da marca JEOL modelo JSM-5310, a fim de verificar a morfologia tanto do pó obtido quanto dos monólitos tratados.

3.5.2 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG – *Field Emission Gun*)

A Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em Campinas SP, em um instrumento da marca JEOL modelo JSM-6330F, para verificar a existência e distribuição dos nanoporos nas partículas, e principalmente nos filmes finos.

A grande diferença do FEG para o MEV é a possibilidade de se obter feixes de elétrons mais energéticos, o que permite a visualização de maiores detalhes superficiais, visto que a fonte de elétrons do FEG constitui-se de um monocristal de tungstênio (**FIGURA 3.8**), com uma ponta de emissão extremamente fina.

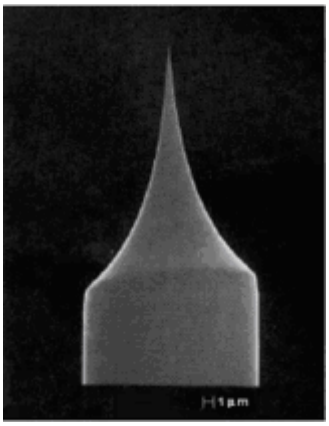


FIGURA 3.8: Micrografia da fonte de elétron na microscopia eletrônica por emissão de campo.

No FEG, é gerado um ultravácuo no canhão o qual permite imagens com maior resolução devido ao melhor foco obtido pelas lentes condensadoras e objetivas.

3.5.3 Microscopia de Força Atômica

A morfologia superficial, a rugosidade e a visualização do tamanho médio de grãos para os filmes foram observadas por microscopia de força atômica (MFA)

equipamento SHIMADZU, SPM9500T3, usando o modo contato. A ponta de prova utilizada é de nitreto de silício triangular.

3.5.4 Volumetria de Nitrogênio

A área superficial específica foi determinada por adsorção/desorção de nitrogênio pelo método desenvolvido por Brunauer-Emmet-Teller (BET), utilizando-se um equipamento Quantachrome, NOVA-1200. O diâmetro equivalente esférico (D_{ee}) foi calculado a partir da área superficial pela seguinte expressão:

$$D_{ee} = \frac{6}{A_{BET}\rho} \tag{1}$$

onde A_{BET} é a área superficial específica em $m^2.g^{-1}$ e ρ é a densidade teórica do Ta_2O_5 (8,2 $g.cm^{-3}$).

As técnicas de adsorção de gases em sólidos porosos servem para estimar:

- área superficial;

- volume de poros;

- distribuição do volme de poros em função do diâmetro.

3.5.5. Porosimetria ao Mercúrio

O mercúrio é utilizado como líquido de intrusão para determinação da porosidade de materiais, pois apresentam algumas características importantes, como:

- não molha a maioria dos materiais devido ao seu alto ângulo de contato (entre 112 e 142°);

- apresenta alta tensão superficial (γ = 485 $dyne.cm^{-1}$);

- apresenta baixa reatividade química com a maioria dos elementos em temperatura ambiente.

Para que o mercúrio penetre nos poros, aplica-se uma pressão que supere a força da tensão superficial e o ângulo de contato com o material.

3.6 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi feita por meio de uma ponte do tipo RLC (PHILIPS PM 6304) **FIGURA 3.9**, por onde se aplicou uma diferença de potencial de 5 V em três módulos de freqüência diferentes, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz. O dispositivo sensor ficou 24 h sob atmosfera seca (sílica gel) para garantir o máximo de dessorção de água. Depois a amostra foi submetida a uma permanência de 1 h em cada solução saturada a fim de garantir o equilíbrio do sistema antes da medida. Foram traçados gráficos de capacitância e impedância em função da umidade relativa ambiente.

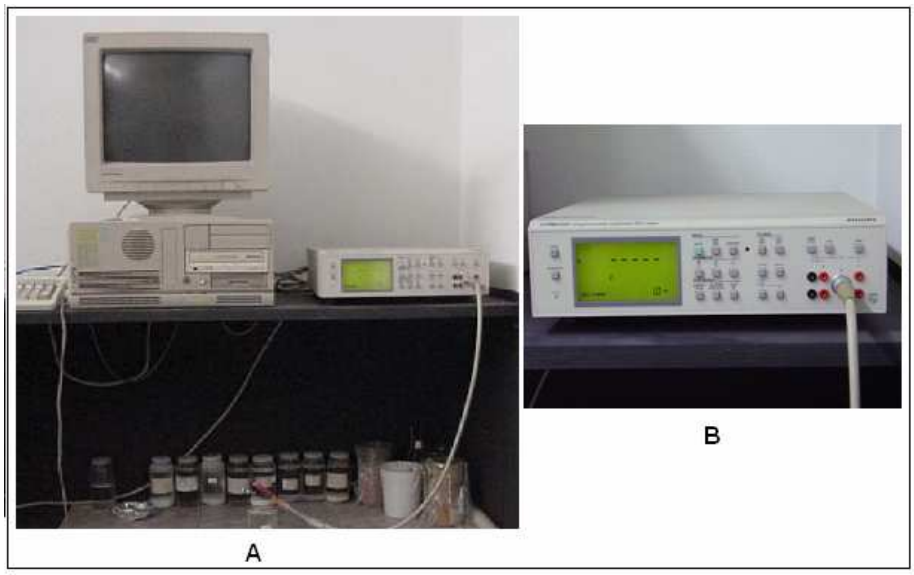


FIGURA 3.9: Fotografia da ponte RLC utilizada nas medidas elétricas.

A umidade relativa ambiente foi controlada a partir de soluções de sais saturados, em temperatura ambiente. A região acima da superfície da solução foi mantida constante para todas as soluções, garantindo o mesmo volume de gás em todas as soluções, mas com pressões de vapor parciais específicas de cada solução, como mostra a **TABELA 3.1**:

TABELA 3.1: Sais utilizados no controle da umidade relativa e suas diferentes pressões de vapor.

Solução saturada (25°C)	**Umidade Relativa (%)**
LiCl	11,0
CH_3COOK	22,5
$MgCl_2.6H_2O$	32,7
K_2CO_3	43,0
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	52,9
NaCl	75,7
KCl	85,4
KNO_3	92,45
K_2SO_4	97,3

As amostras foram adaptadas em um suporte polimérico na tampa do recipiente com as soluções saturadas, com saídas externas com a ponte (**FIGURA 3.10**). Um sistema parecido foi adaptado para os filmes finos.

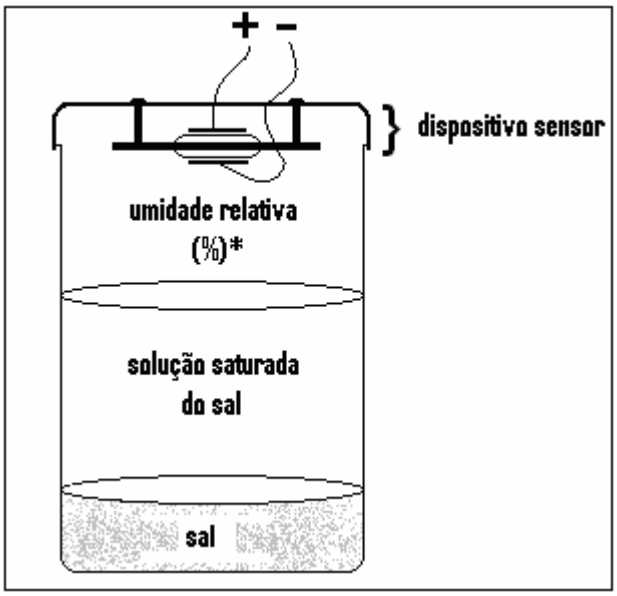


FIGURA 3.10: Figura esquemática do sistema utilizado para o controle e monitoramento da umidade relativa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados dos pós e monólitos

4.1.1 Difratometria de Raios X

Os resultados da difratometria de raios X dos pós de Ta_2O_5 calcinados em diferentes temperaturas em forno convencional são ilustrados na **FIGURA 4.1**.

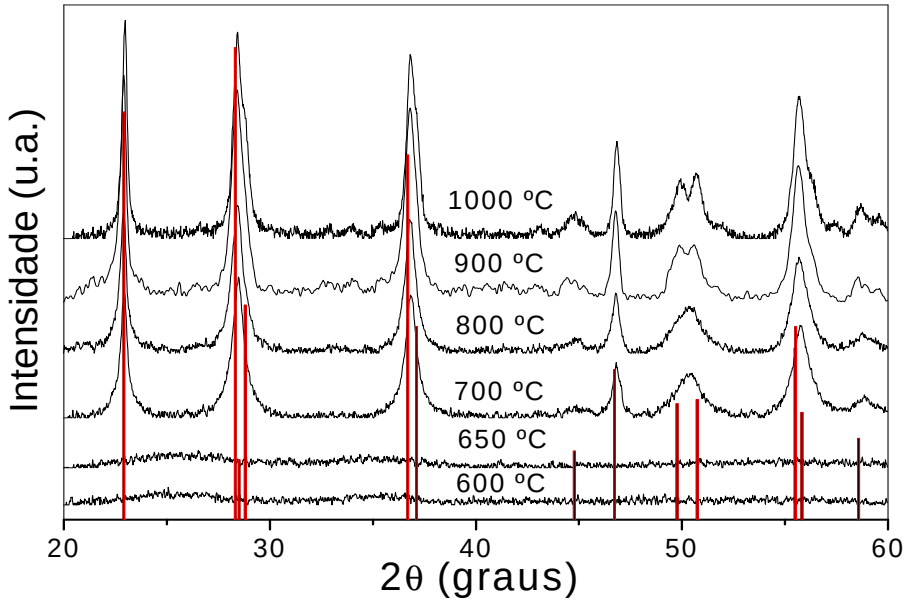


FIGURA 4.1: Difratogramas do pó precursor após tratamento térmico por 2 h a 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C.

Observa-se que o pó calcinado em 600°C e 650°C encontra-se amorfo. Quando o pó é calcinado a 700°C, observa-se o aparecimento da fase, porém ainda pouco cristalina como se pode observar pelos picos alargados e de baixa intensidade. Não ocorre formação de fases intermediárias durante o tratamento térmico de 600°C a

1000°C. A única fase cristalina formada é a fase β-Ta_2O_5, cuja relação de picos, conforme a ficha do JCPDS-25-992 encontra-se na **TABELA 4.1.**

TABELA 4.1: Ficha JCPDS correspondente à fase β-Ta_2O_5

Ta_2O_5 (JCPDS 25-922)		
2θ	**I/I_0**	**Plano Cristalino**
22,920	85	(0 0 1)
28,313	100	(1 11 0)
28,507	4	(1 4 1)
28,818	40	(2 0 0)
36,695	75	(1 11 1)
37,103	35	(2 0 1)
44,776	6	(3 4 0)
46,726	25	(0 0 2)
49,77	17	(0 22 0)
50,747	18	(2 15 1)
55,488	30	(0 22 1)
55,524	35	(1 11 2)

Com os difratogramas obtidos, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito a partir da equação de Scherrer, considerando o pico de difração em 2θ = 22,92 e 46,73° referente à difração dos planos (0 0 2) e (0 0 1):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \; ; \; \beta = \sqrt{b_a^{\,2} - b_p^{\,2}} \; , \qquad (2)$$

onde D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito; k é uma constante de forma, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; b_a é a largura a meia altura do pico de difração considerado para a amostra e b_p é a largura a meia altura do pico de difração considerado para o padrão. O padrão utilizado foi o silício monocristalino, cuja largura a meia altura é 3,53 x 10^{-3} rad.

O tamanho médio de cristalito obtido entre 700 °C e 1000 °C variou entre 24 e 30 nm, como observado na (**TABELA 4.2**).

TABELA 4.2: Tamanho do cristalito em função da temperatura de tratamento do pó de Ta_2O_5.

Temperatura (°C)	**Tamanho de Cristalito (nm)**		
	$D_{(001)}$	**$D_{(002)}$**	**Média**
700	26	23	24
800	28	25	26
900	31	25	28
1000	36	24	30

Considerando os dados obtidos para o tamanho médio de cristalito, observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação tem-se apenas o aumento da cristalinidade do material, caracterizada pelo aumento da intensidade e estreitamento dos picos difratados, não havendo crescimento considerável dos cristalitos.

Dessa forma, para o tratamento térmico dos monólitos sensores e para os filmes finos, escolheu-se a temperatura de calcinação em 800°C por 2 h e taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. Esta temperatura é a menor na qual obtém-se a formação completa da fase β-Ta_2O_5 e uma boa cristalinidade, além da eliminação dos resíduos orgânicos e boa resistência mecânica para manipulação.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para o pó calcinado em 800°C e 1000°C, para observar a forma das partículas (**FIGURA 4.2**).

È possível verificar que o pó apresenta grandes aglomerados porosos, constituídos por grãos em forma de placas. Estes aglomerados apresentam poros de diferentes diâmetros entre as partículas.

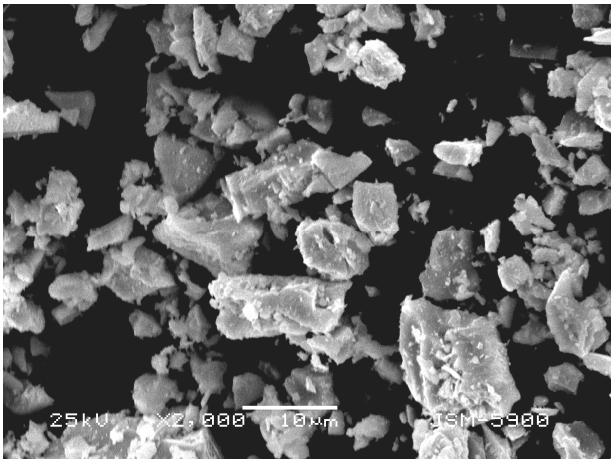
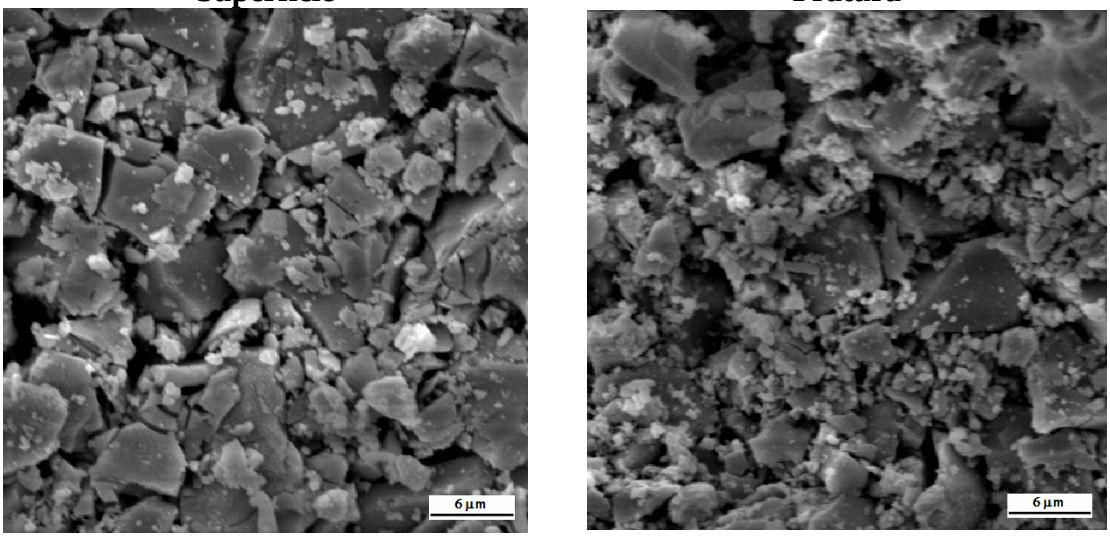


FIGURA 4.2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para o pó tratado a 800°C.

Por outro lado, nos monólitos foi observado o empacotamento das partículas na superfície e na seção transversal da amostra. Além da influência da temperatura de sinterização na microestrutura. As imagens obtidas a partir de sinais de elétrons secundários, revelaram partículas na forma de placas pontiagudas, que se empacotam na amostra formando uma rede com tamanho e distribuição de macroporos homogênea e interconectante, o que é de suma importância visando sua aplicação como sensor de umidade (**FIGURA 4.3**).

Superfície **Fratura**



(a) (b)

FIGURA 4.3: Micrografias do monólito tratado em forno convencional a 800°C por 2 h: (a) superfície e (b) fratura.

Observa-se na **FIGURA 4.4** as micrografias da superfície e fratura das amostras tratadas a 800°C e 1000°C. Embora, não de forma significativa, é possível observar que o aumento da temperatura de calcinação do monólito favorece o fechamento dos poros devido à sinterização parcial das partículas. Esse fenômeno foi bem caracterizado pelos resultados de volumetria de nitrogênio (discutidos a seguir) em que se verificou uma drástica diminuição da superfície específica com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

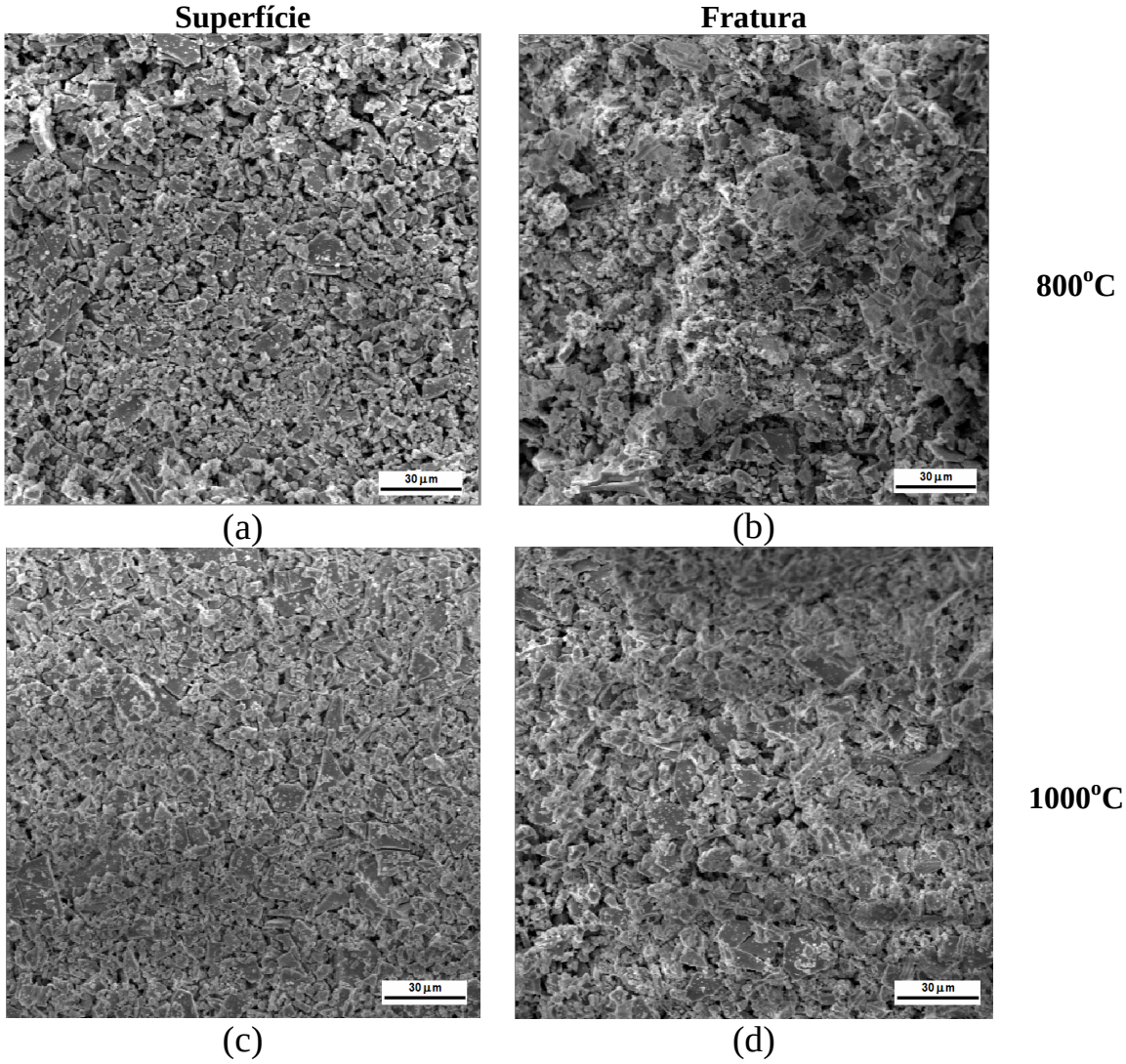


FIGURA 4.4: Micrografias dos monólitos tratados em forno convencional a 800°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}: (a) superfície, (b) fratura; e 1000°C: (c) superfície, (d) fratura.

Dessa forma, para a utilização do monólito como sensor, as amostras tratadas a 800°C tornam-se mais apropriadas. A abertura maior dos poros na superfície e no corpo cerâmico garante a possibilidade da entrada e do fluxo de vapor de água, bem como o acréscimo na área superficial e conseqüentemente no número de sítios de adsorção.

Partindo desse pressuposto, foram tratadas amostras em forno microonda a 800°C com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}. Para verificar a influência do tempo de sinterização, foram utilizados tempos de 10 min e 20 min. As imagens, obtidas por MEV da superfície e da fratura das amostras estão apresentadas na **FIGURA 4.5.** As imagens não revelaram alteração significativa quando se aumenta o tempo de tratamento térmico.

Visto que não se verificou alteração substancial na microestrutura com o aumento do tempo de tratamento, os monólitos foram tratados por 10 min a 1000°C para comparação com os tratados em forno convencional. As micrografias da superfície e da fratura estão apresentadas na **FIGURA 4.6**. Comparando-se as imagens de MEV do monólito tratado em forno microonda por 10 min a 800°C (**FIGURA 4.5a** e **4.5b**) e as de 1000°C por 10 min (**FIGURA 4.6**), nota-se que, embora o monólito ainda seja bastante poroso, os poros estão mais fechados quando a temperatura de tratamento é de 1000°C.

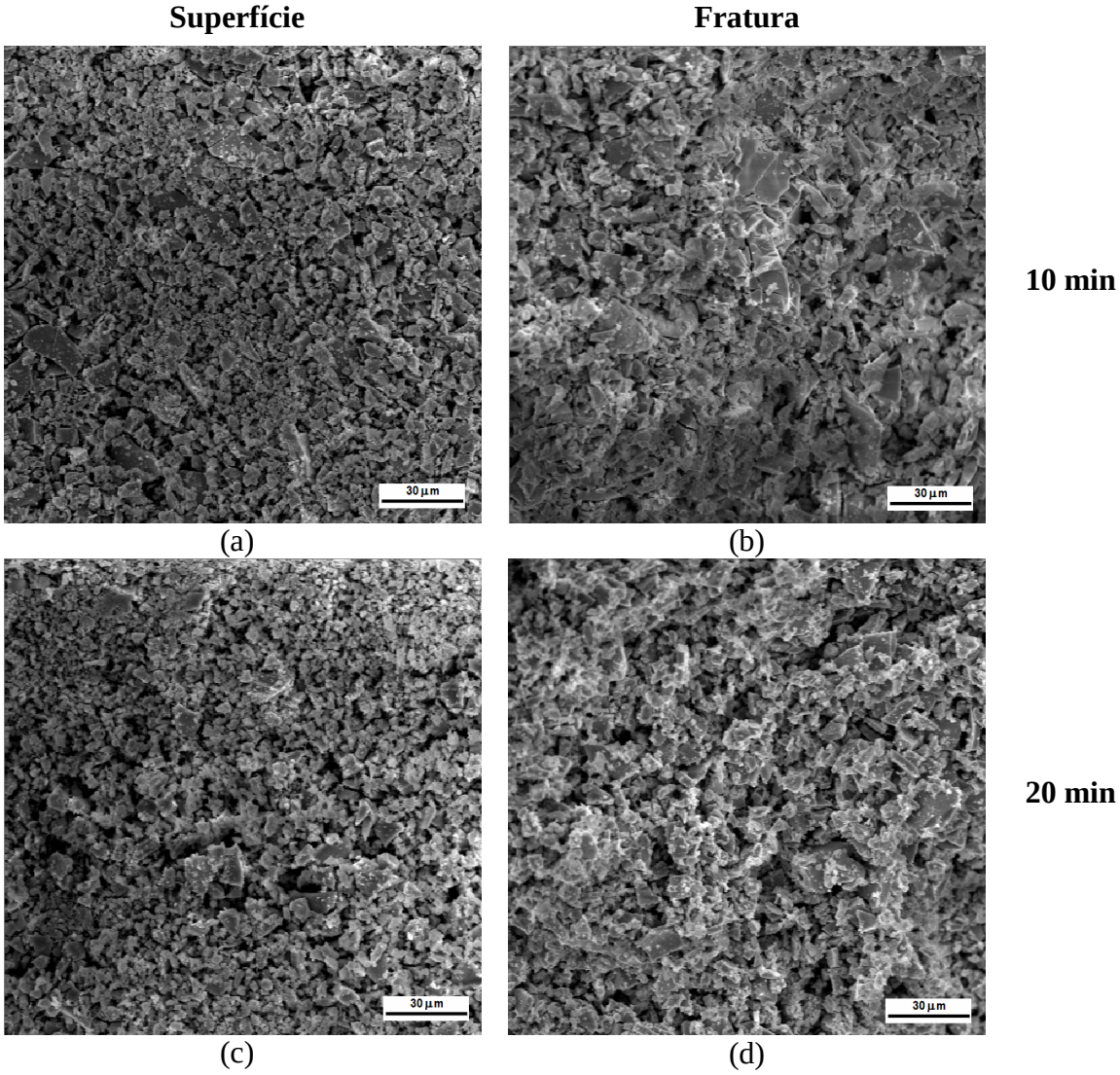
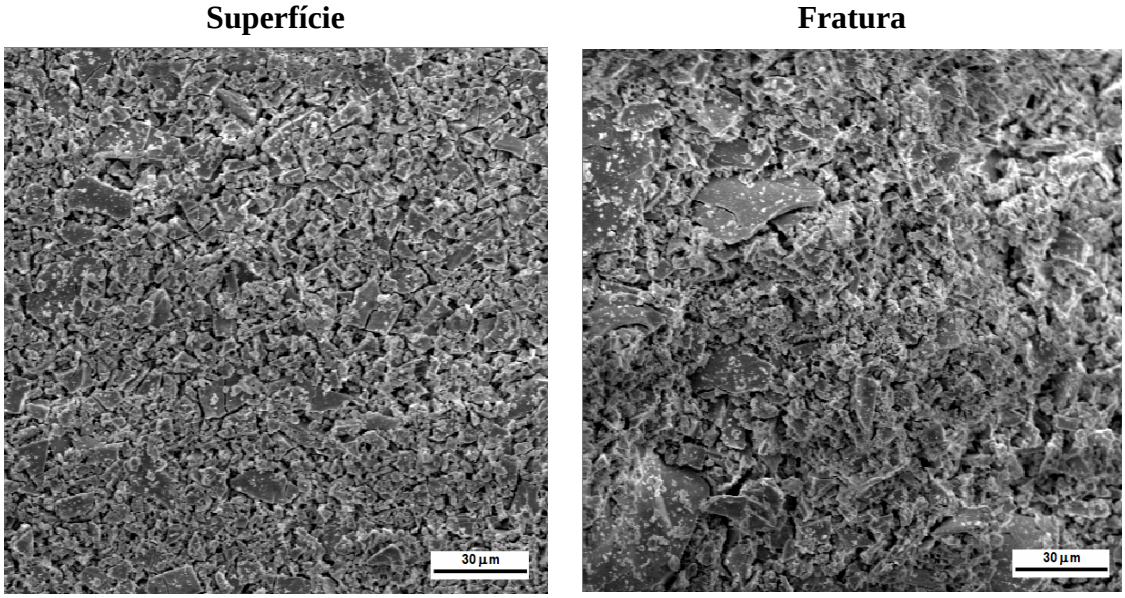


FIGURA 4.5: Micrografias da superfície e fratura, respectivamente, dos monólitos tratados em forno microondas a 800°C com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1} por 10 min: (a) superfície, (b) fratura; e por 20 min: (c) superfície, (d) fratura.



(a) (b)

FIGURA 4.6: Micrografias da superfície e fratura dos monólitos tratados em forno microondas a 1000°C por 10 min com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}: (a) superfície, (b) fratura.

4.1.3 Volumetria de Nitrogênio

A distribuição de volume de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás (adsorção). O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro (dessorção), também pode ser utilizada. A histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção e estes comportamentos estão associados ao fenômeno de condensação capilar. Normalmente, o valor mínimo de diâmetro no qual ocorre a condensação capilar está em torno de 10 Å, limite este verificado experimentalmente [37].

A área superficial específica (A_{se}) dos monólitos tratados a 800°C e 1000°C, tanto em forno convencional quanto em forno microondas está apresentada na

TABELA 4.3 juntamente com o diâmetro esférico equivalente das partículas, calculado conforme Eq. 1.

TABELA 4.3: Área superficial e diâmetro médio esférico das partículas por BET.

T (°C)	A_{se} ($m^2.g^{-1}$)			D_{ee} (nm)		
	FC	MO		FC	MO	
	2 h	10 min	20 min	2 h	10 min	20 min
800	49,3	50,6	46,6	15	16	16
1000	1,1	0,52	-	665	1400	-

Os resultados das isotermas revelaram que, apesar de não se detectar grandes modificações aparentes na microestrutura das cerâmicas, houve uma diminuição de aproximadamente 45 vezes na área superficial com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que afetou diretamente o diâmetro equivalente esférico das partículas. Dessa forma, se observa que os monólitos tratados termicamente a 800°C apresentam áreas superficiais maiores, o que é de interesse para a aplicação como sensor devido ao maior número de sítios de adsorção.

Comparando-se os valores de tamanho médio de cristalito determinado pela equação de Sherrer (média de 25 nm) e os de diâmetro esférico das partículas por BET (16 nm) para as amostras tratadas a 800°C, comprova-se que a cerâmica é constituída por nanopartículas monocristalinas, visto que ambos os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza.

4.1.4 Porosimetria de intrusão de mercúrio

A técnica foi aplicada para as amostras tratadas a 800°C e 1000°C em forno convencional (por 2 h) e forno microondas (por 10 e 20 min) a fim de verificar a distribuição do tamanho dos poros no material, conforme se observa na (**FIGURA 4.7**).

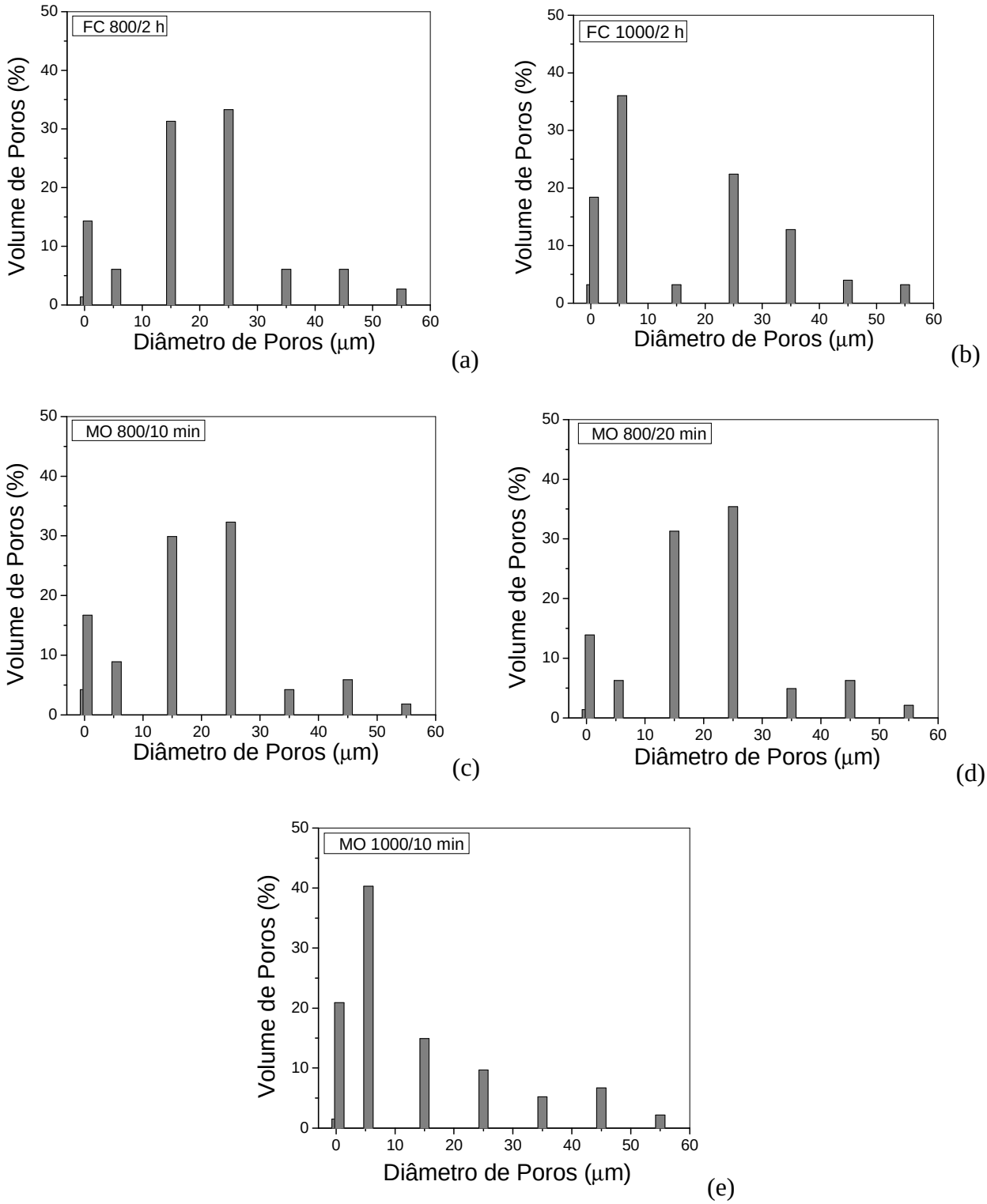


FIGURA 4.7: Distribuição do tamanho de poro para as amostras tratadas a 800°C e 1000°C em forno convencional e microondas.

Para a amostra tratada em forno convencional a 800°C por 2 h (**FIGURA 4.7a**), observa-se uma distribuição larga de tamanho de poros, sendo que o maior volume concentra-se na faixa de 10 a 30 μm. Para a amostra tratada em forno convencional a 1000°C, observa-se uma drástica diminuição dos poros com diâmetro médio de 15 μm e um aumento dos poros com diâmetro médio de 5 μm. Esse fenômeno pode ser atribuído à sinterização parcial das partículas, com conseqüente fechamento dos poros com essas dimensões. O aumento da concentração dos poros de menor diâmetro pode ser atribuído aos poros já presentes nos aglomerados observados no pó tratado a 800°C, os quais requerem temperaturas mais altas para serem eliminados.

Para as amostras tratadas a 800°C em forno microonda (**FIGURAS 4.7c e 4.7d**), observa-se um perfil de distribuição do tamanho de poro muito similar ao obtido para o forno convencional (**FIGURA 4.7a**). Quando se compara as amostras tratadas a 1000°C, observa-se que não ocorre a diminuição dos poros com diâmetro médio de 15 μm verificado para a amostra tratada em forno convencional; o que ser atribuído ao tempo utilizado no forno microonda (10 min) em comparação com o tempo utilizado no forno convencional (2 h).

Isso pode revelar uma grande vantagem na preparação do dispositivo sensor, visto que em curto tempo de tratamento térmico (em torno de 10 min) obtêm-se os mesmos resultados no que diz respeito à distribuição do tamanho de poros, os quais se relacionam diretamente com a microestrutura do material.

4.1.5 Caracterização Elétrica

4.1.5.1 Resultados das amostras tratadas em forno convencional

Foram feitas medidas de capacitância e impedância em função da variação da umidade relativa ambiente e da freqüência. A **FIGURA 4.8** apresenta os resultados para o monólito tratado a 800°C por 2 h em forno convencional.

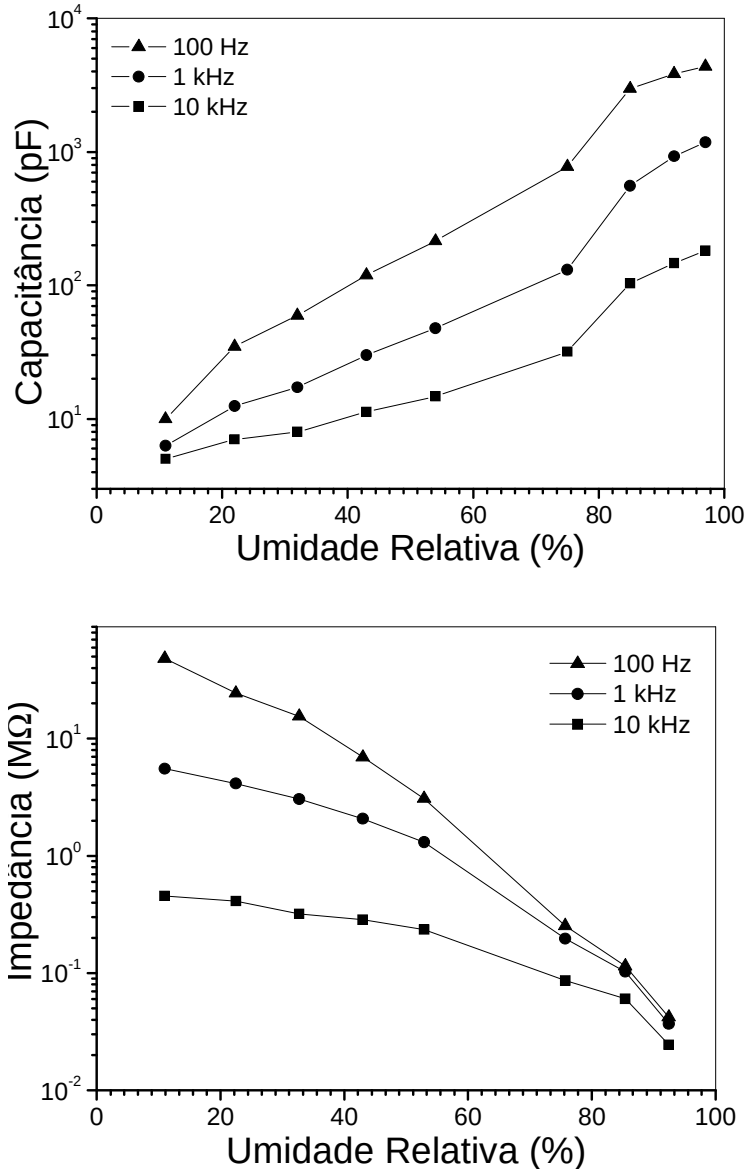
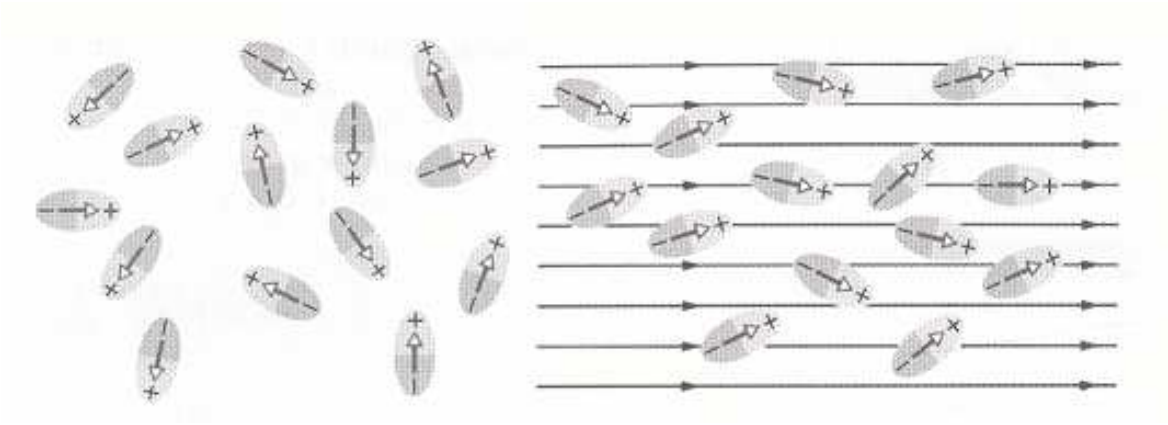


FIGURA 4.8: Capacitância e Impedância em função da umidade relativa e da freqüência para o monólito tratado a 800°C por 2 h.

Observou-se que os valores de capacitância aumentam com o aumento da umidade relativa, assim como diminuem com o aumento da freqüência para um mesmo nível de umidade. Comportamento contrário foi observado para as medidas de impedância, ou seja, os valores de impedância diminuem com o aumento da umidade relativa, e, para um mesmo nível de umidade, os valores de impedância aumentam com o aumento da freqüência. O mesmo comportamento foi observado por Jing Wang *et. al* [38] em cerâmicas nanocristalinas de $BaTiO_3$ sintetizadas por método químico. .

O comportamento do material frente a um campo elétrico aplicado é determinado pelas propriedades de seus dipolos elétricos microscópicos. No caso dos sensores de umidade, a grande contribuição dielétrica é das moléculas de água adsorvidas, as quais apresentam dipolos permanentes (polar), fenômeno o qual explica o comportamento da capacitância e impedância frente a umidade (aumento da constante dielétrica). Quando o material é submetido ao campo elétrico externo, este exerce forças opostas sobre as cargas positivas e negativas, os dipolos da água criam um campo que se superpõe ao campo externo e determinam a resposta dielétrica do material. A resposta do material a um campo externo varia, tanto com a umidade relativa quanto com a freqüência do campo [39]. Neste caso o campo elétrico é aplicado em pulsos de freqüência discretos de 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz. Quando o primeiro pulso de potencial atinge capacitor, o campo tende a produzir uma rotação dos momentos de dipolo em sua direção, no caso, os dipolos da água adsorvida. Embora esta tendência seja em parte contrabalançada pelo efeito da agitação térmica, há um momento resultante na direção do campo como pode ser observado na **FIGURA 4.9**.



(a) (b)

FIGURA 4.9: (a) Ausência de um campo elétrico externo. (b) Presença de um campo elétrico externo[40].

No entanto, quando a freqüência é alta (10 kHz), há menos tempo para que ocorra a relaxação desses dipolos (desordenamento dos dipolos) antes da aplicação do próximo pulso de potencial (ordenamento dos dipolos), mascarando a resposta elétrica do capacitor. Isso leva a medidas de capacitância inferiores àquelas obtidas com freqüências mais baixas. Quando a freqüência é mais baixa, (100 Hz, por exemplo) ocorre a orientação dos dipolos frente ao campo elétrico aplicado, porém o dipolo tem tempo para relaxar e voltar ao seu estado desordenado antes do próximo pulso do campo.

A **FIGURA 4.10** apresenta os gráficos de capacitância em função da umidade relativa para os monólitos tratados em forno convencional a 1000°C por 2 h. Verifica-se que até valores próximos de 60% de umidade relativa não há variação da capacitância. Para valores acima de 60% observa-se o mesmo comportamento já descrito anteriormente, no entanto muito diferente do observado para a amostra tratada a 800°C. Observa-se certa linearidade apenas para níveis acima de 85% de umidade relativa.

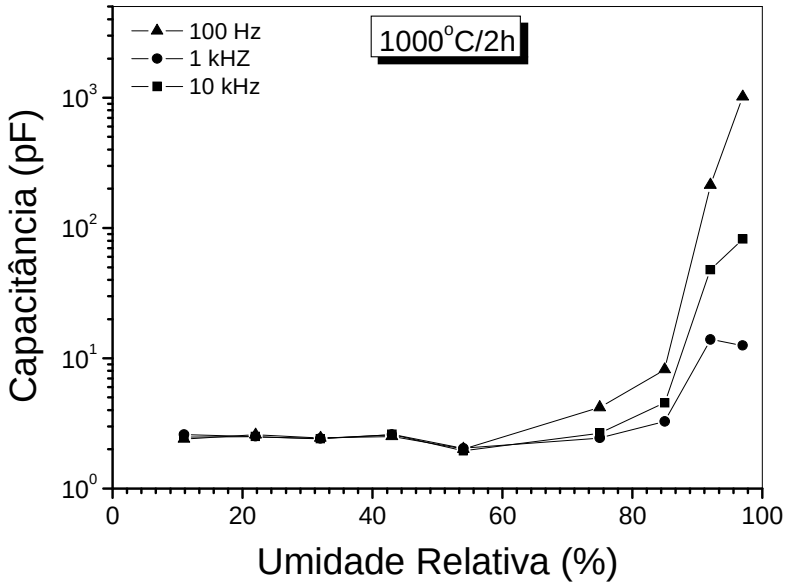


FIGURA 4.10: Gráficos de capacitância em função da umidade relativa em diferentes módulos de freqüência para o monólito tratado em 1000°C por 2 h.

Este comportamento pode ser justificado devido ao fechamento dos poros (macroporos) com a temperatura, com conseqüente crescimento dos grãos, diminuição da área superficial específica, e pela sinterização parcial da amostra tratada a 1000°C, o que prejudica o material na utilização como sensor. Confrontando esses resultados com os dados de adsorção/dessorção de nitrogênio como isoterma de BET, a área específica para monólitos tratados a 800°C e 1000°C foi 49,3 $m^2.g^{-1}$ e 1,1 $m^2.g^{-1}$, respectivamente, o que gerou tamanho médio de partícula de 15 nm e 665 nm, respectivamente.

Dessa forma, determinou-se a temperatura de 800°C como a temperatura de tratamento dos dispositivos sensores, seja na forma de monólitos seja na forma de filmes finos, visto que nesta temperatura ainda existem mesoporos que garantem uma grande área superficial no material, além de boa cristalinidade e resistência mecânica para manipulação das amostras.

4.1.5.2 Resultados das amostras tratadas em forno microondas doméstico

Sabendo a temperatura de obtenção da fase β-Ta_2O_5, os monólitos foram tratados a 800°C por de 10 min e 20 min e a 1000°C por 10 min, com taxa de aquecimento de $50^oC.cm^{-1}$. Os monólitos tratados a 1000°C, da mesma forma daqueles tratados em forno convencional, apresentaram-se mais densos, apresentando linearidade em função da umidade apenas para níveis acima de 85% de umidade relativa, como mostra a **FIGURA 4.11**.

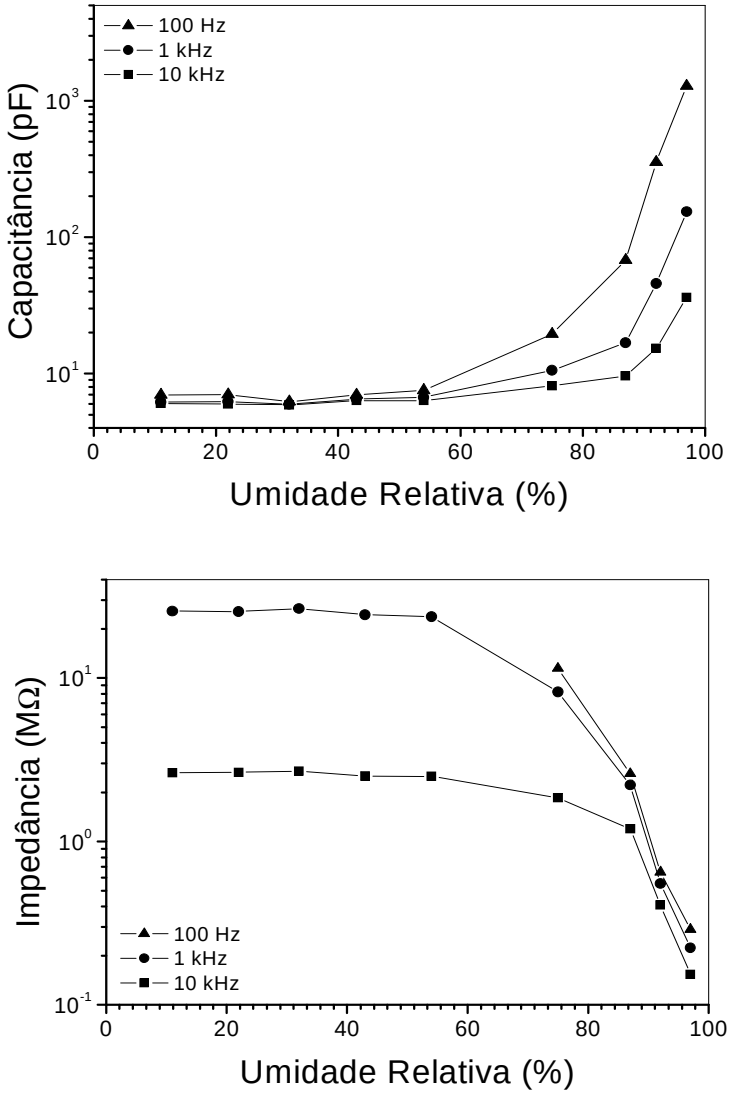


FIGURA 4.11: Capacitância e Impedância em função da umidade relativa para o monólito tratado em forno microonda a 1000°C por 10 min.

Os monólitos tratados a 800°C por 10 e 20 min, responderam à umidade relativa de forma bastante linear na faixa comercial de 20% a 80%, como observado nas **FIGURAS 4.12** e **4.13.**

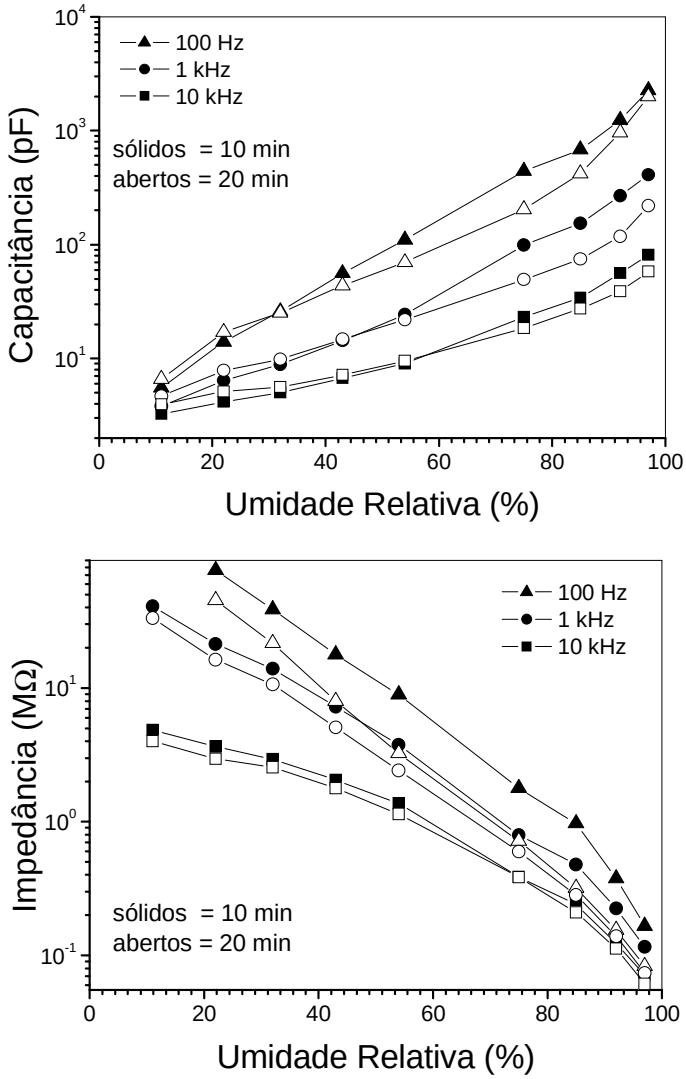


FIGURA 4.12: Capacitância em Impedância em função da umidade relativa para o monólito tratado a 800°C por 10 e 20 min, com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}.

O estudo do tempo de tratamento térmico mostrou que os monólitos tratados a 800°C por 10 min, apresentaram resultados com valores de capacitância e impedância ligeiramente superiores àqueles apresentados pelos monólitos tratados por 20 min.

Analisando apenas os valores de capacitância (**FIGURA 4.12**) obtidos na freqüência de 1 kHz, observa-se que até 40% de UR os valores apresentados para as amostras tratadas com 10 e 20 min são praticamente os mesmos. A partir desse valor, os monólitos tratados por 10 min apresentaram valores de capacitância superiores aos dos monólitos tratados por 20 min. Isso pode ser justificado devido à ligeira diminuição da superfície específica para o monólito tratado por 20 min. No caso da impedância, o monólito tratado por 20 min apresentou valores menores que o tratado por 10 min para toda a faixa de umidade relativa.

Dessa forma, sabendo que os sensores comerciais atendem uma faixa de UR de 20 a 80%, foram traçados os gráficos de capacitância e impedância das amostras tratadas em forno convencional e microondas. O ajuste linear das curvas na região comercial apresenta um coeficiente de correlação maior que 0,97 para ambas as curvas. Estes resultados mostram algumas vantagens da preparação dos elementos sensores em forno microonda, como a redução do tempo de calcinação com conseqüente economia de energia.

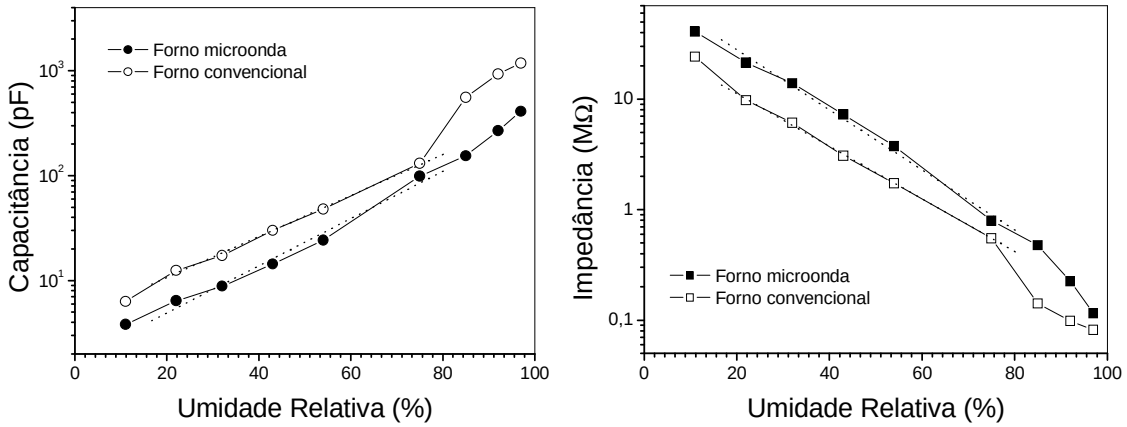


FIGURA 4.13: Ajuste linear na faixa comercial (20 a 80% UR) para os elementos sensores preparados em forno convencional e em forno microonda.

4.2 Resultados dos Filmes Finos

4.2.1 Difratometria de Raios X

A resina polimérica foi depositada por *dip coating* em diferentes substratos: Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100), quartzo fundido e Si(100). Os ensaios de DRX dos filmes tratados a 800°C encontram-se na **FIGURA 4.14.** Em todos os filmes, ocorreu a formação da fase cristalina β-Ta_2O_5.

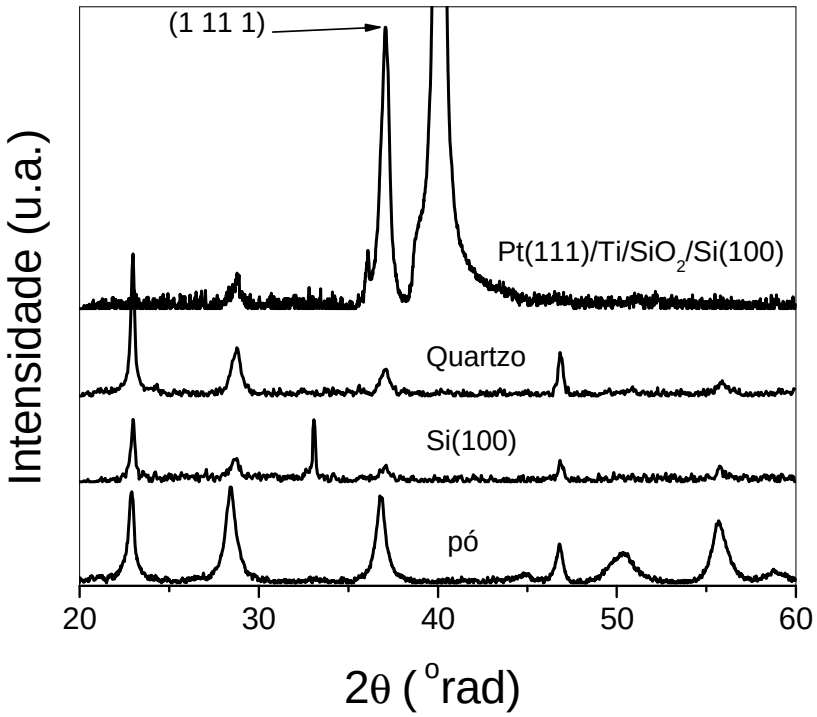


FIGURA 4.14: Difratogramas dos filmes de Ta_2O_5 depositados em diferentes substratos, após tratamento térmico a 800°C por 2 h.

No caso do filme obtido sobre substrato de Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100), ocorreu uma orientação preferencial da fase, como mostra os picos de difração em torno de 2θ = 37°. Comparando com os demais substratos, o filme em Pt orientou-se preferencialmente na direção (2 0 0 / 1 11 1). Nos demais substratos foram obtidos filmes policristalinos com a fase β-Ta_2O_5.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Força Atômica

Para verificar a morfologia da superfície dos filmes tratados termicamente a 800 °C por 2 h, foi utilizada a microscopia de força atômica. A varredura foi efetuada em áreas de 5 μm x 5 μm e 2 μm x 2 μm. As imagens de MFA estão apresentadas na **FIGURA 4.15**. Todos os filmes apresentaram grãos relativamente esféricos com dimensões nanométricas.

Observa-se, no entanto, que a morfologia superficial dos filmes é fortemente influenciada pelo substrato. Os filmes depositados sobre Si(100) (**FIGURA 4.15a**) apresentaram uma superfície com relevo formado por *clusters* de aproximadamente 1 μm. Para os filmes depositados sobre quartzo amorfo (**FIGURA 4.15b**), observa-se um aumento no tamanho médio de grãos e a formação de um relevo semelhante ao dos filmes depositados sobre Si(100).

Para os filmes depositados sobre Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100) (**FIGURA 4.15c**) já se observa uma superfície com morfologia homogênea, constituída de aglomerados de 200 a 300 nm com grãos nanométricos.

As imagens revelam a influência do substrato na morfologia da superfície do filme, devido as diferentes interações dos átomos do pentóxido de tântalo com os átomos dos diferentes substratos, com diferentes orientações cristalinas, podendo-se assim estudar a obtenção de maiores áreas superficiais de acordo com a morfologia dos grãos, a fim de aplicá-lo como sensores mais sensíveis.

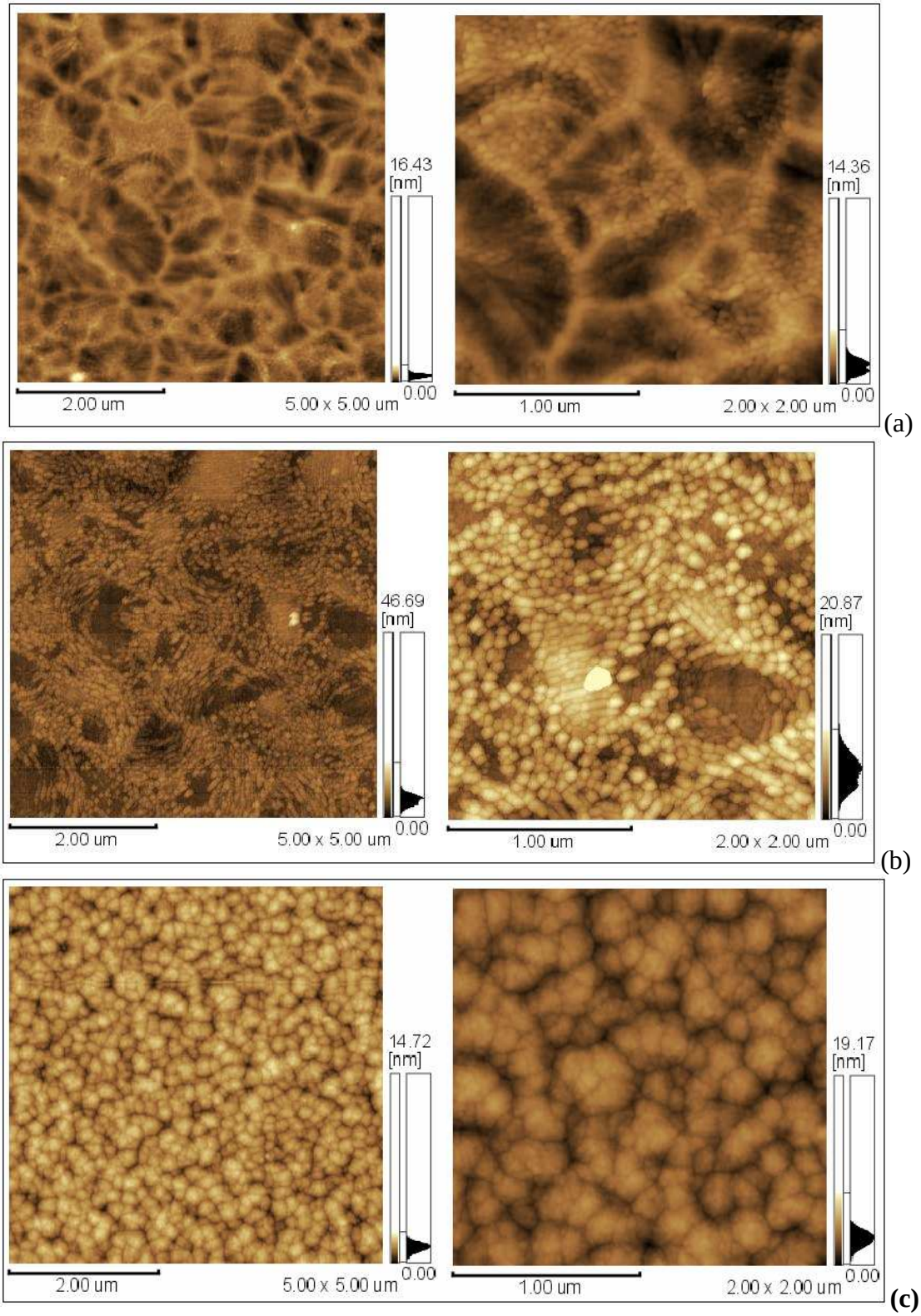


FIGURA 4.15: Imagens de MFA para os filmes tratados a 800 °C por 2 h depositados em substratos de: (a) Si(100); (b) quartzo e (c) Pt(111)/Ti/SiO_2/Si(100).

Para efeito de comparação, utilizou-se o forno microonda para a cristalização de filmes de Ta_2O_5 depositados sobre substrato de Si(100), em duas modalidades de cristalização: cristalização de todas as camadas depositadas ao final do processo (rota amorfa, a mesma rota utilizada para os filmes tratados em forno convencional) e cristalização de cada camada individualmente (rota cristalina). As micrografias obtidas por MFA estão apresentadas nas **FIGURAS 4.16** e **4.17.**.

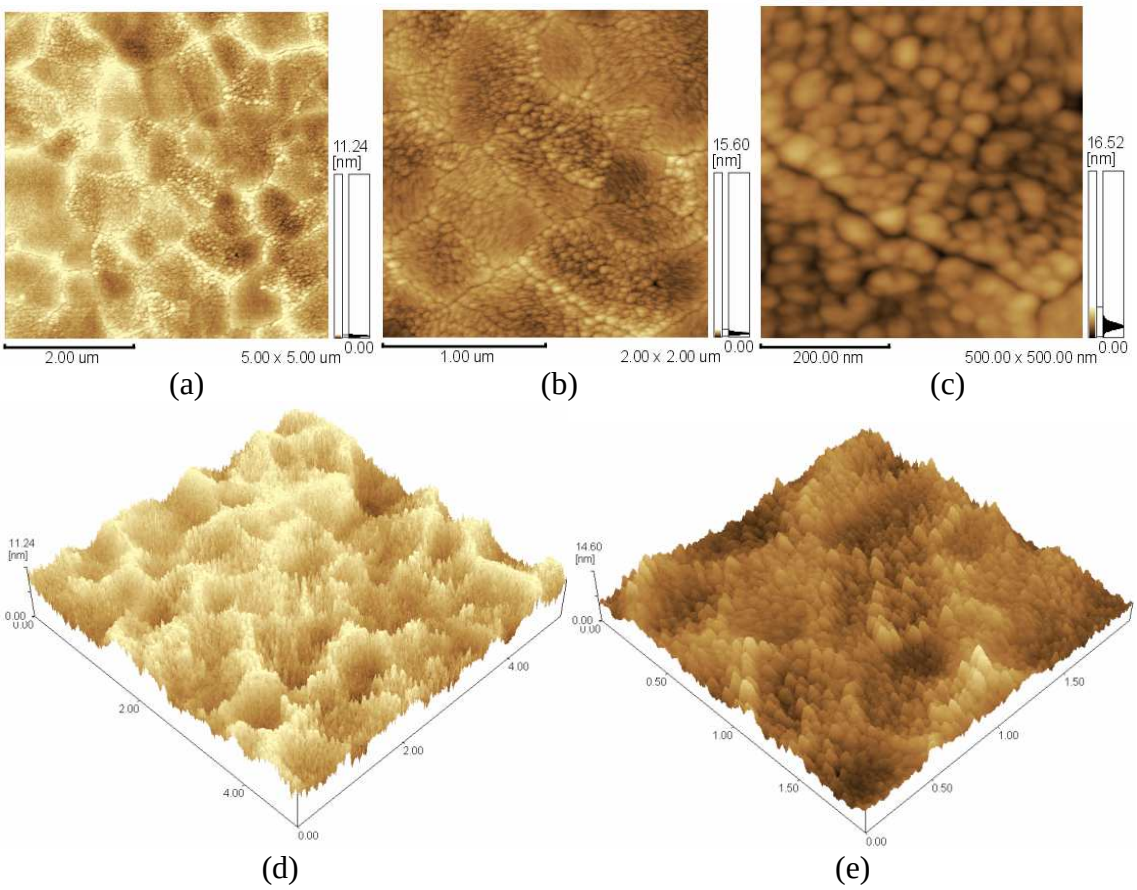


FIGURA 4.16: Imagens de MFA para os filmes depositados sobre Si(100) tratados em forno microonda a 800°C por 10 min. Rota Amorfa. (a) Área 5 μm^2; (b) Área 2 μm^2; (c) 500 nm^2; (d) 3D- Área 5 μm^2; (e) 3D- Área 2 μm^2.

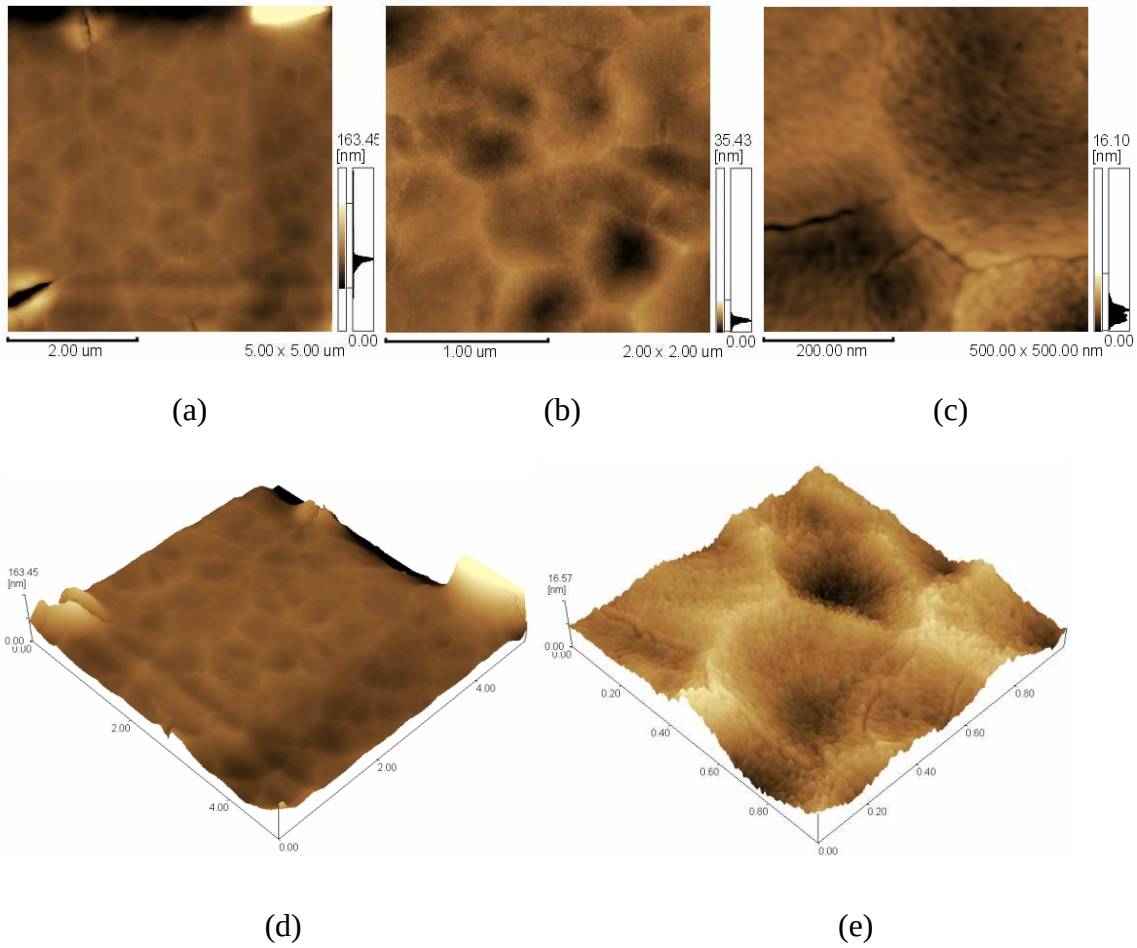


FIGURA 4.17: Imagens de MFA para os filmes depositados sobre Si(100) tratados em forno microonda a 800°C por 10 min. Rota Cristalina. (a) Área 5 μm^2; (b) Área 2 μm^2; (c) 500 nm^2; (d) 3D- Área 5 μm^2; (e) 3D- Área 2 μm^2.

Observa-se que a microestrutura dos filmes depositados sobre Si(100) e cristalizados em forno microonda é muito similar às dos filmes tratados em forno convencional. Observa-se a mesma morfologia superficial formada por *clusters* de aproximadamente 1 μm com grãos nanométricos, melhor visualizada nas imagens 3D nas **FIGURAS 4.16d** e **4.17e**, onde se observam as nanotrincas que separam os diversos *clusters*.

O filme preparado pela rota amorfa apresentou maior tamanho médio de grãos do que o filme preparado pela rota cristalina. No entanto, nota-se uma microestrutura

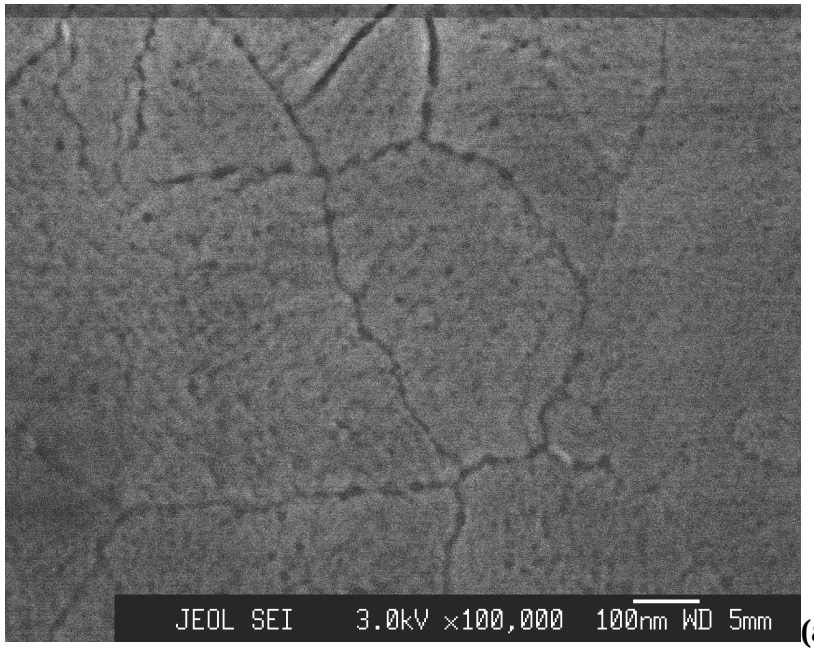
mais fechada para o filme preparado pela rota cristalina, o que permite supor que a superfície específica seja menor do que a do filme preparado pela rota amorfa. Assim, a preparação dos filmes pela rota amorfa pode levar a um dispositivo com melhor desempenho como sensor.

Cabe, ainda, ressaltar que a cristalização do filme em forno microonda representa um ganho de 12 vezes no tempo de preparação, além da economia em energia elétrica.

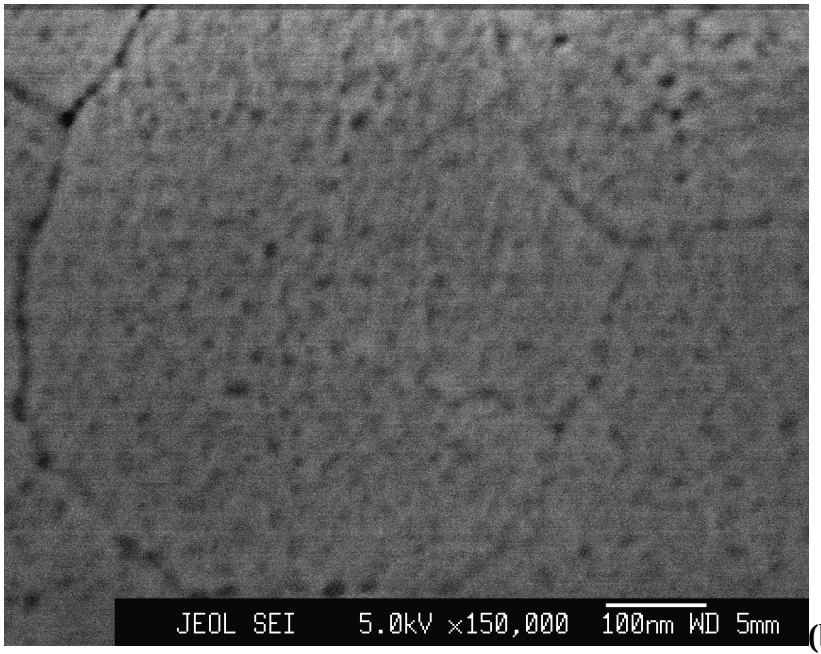
4.2.3 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo

As imagens foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em Campinas/SP. O filme de Ta_2O_5 depositado sobre Si(100) e tratado a 800 °C por 2 h, permitiu imagens com altas magnificações, sem a necessidade de recobrimento de carbono devido ao baixo carregamento elétrico da amostra pelo feixe, porém com baixa resolução.

As imagens da **FIGURA 4.18** revelam a presença de nanotrincas e poros nanométricos, menores do que 10 nm, distribuídos homogeneamente em toda superfície do filme. Essas nanotrincas podem ser provenientes da diferença entre os coeficientes de dilatação do filme e do substrato, tornando o material na forma de filme fino um ótimo candidato à aplicação como sensor de umidade.



(a)



(b)

FIGURA 4.18: Micrografia da superfície do filme fino de Ta_2O_5 depositado sobre Si(100) obtida por Emissão de Campo, com 3 kV. Magnificações de: (a) 100kX; (b) 150kX.

4.2.4 Caracterização Elétrica dos Filmes

Diferentemente dos monólitos, os filmes depositados em substrato de Si(100) com eletrodo de ouro integrado, não apresentaram respostas mensuráveis como sensor nos níveis de umidade relativa utilizados, devido à alta sensibilidade deste dispositivo na forma de filme fino. Ou seja, não se observa variação na resposta da capacitância dos filmes em função da umidade relativa, indicando que ocorre a saturação do dispositivo mesmo com um nível de umidade relativa de 11%.

Devemos considerar alguns fatores para explicar esta alta sensibilidade do sensor na forma de filme fino, começando pela área superficial. Como mostram as imagens da **FIGURA 4.18**, observa-se uma distribuição homogênea de poros da ordem de 10 nm ou menores em toda superfície. Este grande número de poros, juntamente com as dimensões nanométricas das partículas e da espessura do filme, confere ao dispositivo resistivo maior sensibilidade.

A **FIGURA 4.19** apresenta a resposta do sensor resistivo quando ocorre uma drástica mudança de atmosfera: de atmosfera de sílica gel (aproximadamente 8% de UR) para uma atmosfera de 32% de umidade relativa.

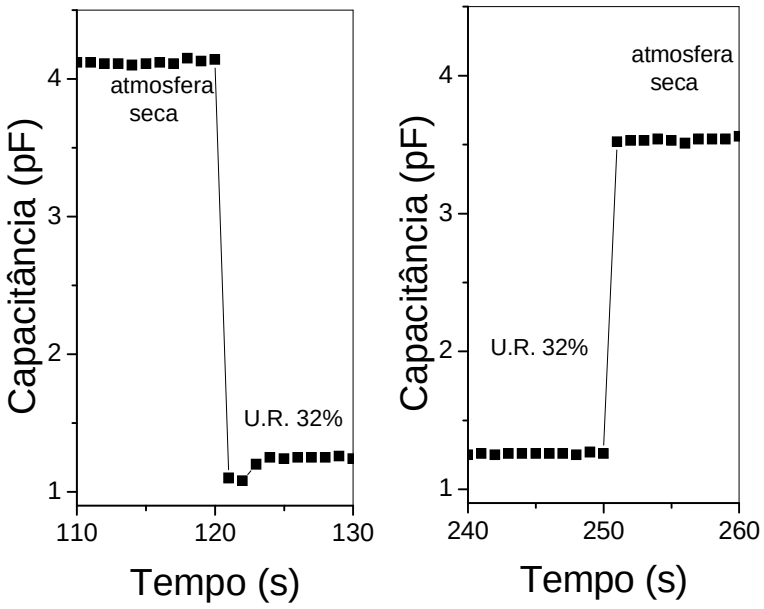


FIGURA 4.19: Gráficos de capacitância em função do tempo de resposta. Variação de atmosfera seca (sílica gel) para atmosfera úmida (32%).

A resposta quanto à mudança de umidade é instantânea tanto para a adsorção da água como para a dessorção. Ainda na curva, observa-se a baixa histerese do sensor resistivo, quando se compara os dois patamares de estabilização em ambiente seco (sílica gel) – 4,1 e 3,5 pF. Este comportamento mostra o potencial deste material na forma de filme fino para aplicação como sensor de UR, pois apresenta alta sensibilidade quanto à variação de umidade, tanto na adsorção quanto na dessorção.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- Foi possível sintetizar a resina de Ta_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos, a partir de um reagente nacional de excelente qualidade, o fluoreto de tântalo (TaF_5), o qual é precipitado na forma de hidróxido de tântalo hidratado ($Ta(OH)_5.nH_2O$);

- A partir da resina sintetizada, obtiveram-se pós nanoparticulados e filmes finos de Ta_2O_5 depositados em diferentes substratos;

- O estudo da evolução da fase cristalina nos pós revelou que a formação da fase cristalina β-Ta_2O_5 ocorre a partir de 700°C e o aumento da temperatura gera apenas o aumento da cristalinidade do material, não alterando significantemente sua microestrutura no que se diz respeito ao crescimento dos cristalitos;

- Os dispositivos sensores na forma de monólito apresentaram linearidade na faixa de 20 a 80% de umidade relativa, tanto os tratados em forno convencional, quanto os tratados em forno microonda. Deve-se considerar a vantagem de se obter amostras tratadas em forno microonda, uma vez que se mantém a mesma microestrutura com tempos de tratamento térmico bem mais curtos, até 10 min;

- Nos filmes finos depositados em diferentes substratos, aqueles depositados em $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ apresentaram orientação preferencial na direção cristalina (1 11 1) e (2 0 0) da platina. Os demais filmes apresentaram-se policristalinos. As diferentes morfologias superficiais revelaram um promissor aspecto a ser considerado quando se trata de área superficial para a aplicação como sensor;

- Os filmes depositados sobre Si(100) apresentaram superfície com distribuição homogênea de nanoporos menores que 10 nm, o que indica uma grande área superficial deste material;

- Os filmes cristalizados em forno microonda apresentaram microestrutura similar à obtida para os filmes cristalizados em forno convencional, porém com uma economia de 12 vezes no tempo de preparo; além da redução da energia requerida no processo;

- A alta área superficial do filme garante uma grande sensibilidade do sensor, com tempo de resposta instantâneo frente a alterações de umidade. Para monitorar este curto tempo de resposta, o dispositivo deveria ser testado em uma câmara com UR discretas, menores que 11%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Oliveira, R. M.; Nono, M. C. A.; Kuranaga, C.; Wada, M. Development of ZrO_2-TiO_2 porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring. *Materials Science Forum*, v. 530, n. , p. 414-420, 2006.

[2] Chen, Y.-T.; Kao, H. L. Humidity sensors made on polyvinyl-alcohol film coated saw devices. *Electronics Letters*, v. 42, n. 6, p. 948- 949, Ago. 2006.

[3] Kulwicki, B. M. Humidity sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 4, p. 697-708, 1991.

[4] Traversa, E.; Gnappi, G.; Montenero, A.; Gusmano, G. Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors. *Sensors and Actuators B*, v. 31, n. 1-2, p. 59-70, Fev. 1996.

[5] Ishida, T.; Kobayashi, T.; Kuwahara K.; Hatanaka, H. Dew sensor composed of resin and carbon. *Nat. Tech. Rep.*, v. 24, p. 436-444, Nov. 1978.

[6] Nitta, T.; Seiyama, T. *Development and application of ceramic humidity sensors*. Amsterdam: Elsevier/Tokyo, 1988. 57-78 p.

[7] Newnham, R. E. Ceramic into next millennium. *British Ceramic Transactions*, v. 98, n. 5, p. 251-255, 1999.

[8] Traversa, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. *Sensors and Actuators B*, v. 23, n. 2-3, p. 135-156, Feb. 1995.

[9] Yamazoe, N.; Shimizu, Y. Humidity sensors: principles and applications. *Sensors and Actuators*. v. 10, n. 3-4 , p. 379-398, Nov. 1986.

[10] Shimizu, Y.; Arai H.; Seiyama, T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors. *Sensors and Actuators*, v. 7, n. 1, p. 11-22, Mar. 1985.

[11] McCafferty, E.; Zetlemover, Entropy of adsorption and the mobility of water vapor on α-Fe_2O_3. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 34, n. 3, p. 452-460, Nov. 1970.

[12] Wang, J.; Wang, X.; Wang, X. Study on dielectric properties of humidity sensing nanometer materials. *Sensors and Actuators B*, v. 108, n. 1-2 , p. 445-449, Jul. 2005.

[13] Arndt, J. *Sensors: a comprehensive survey*. Weinheim: VCH, 1989. 247-278 p.

[14] Tântalo http://pt.wikipedia.org/wiki/Tant%C3%A1lio, acesso em 24 jan 2007.

[15] Tantalum pentoxide (http://www.answers.com/topic/tantalum-pentoxide, acesso 24 jan 2007.

[16] Chakraborty, S.; Hara, K.; Lai, P. T. *Review of Scientific Instruments*, v. 70, p. 1565-1567, 1999.

[17] Denis, J. M.; Albella, J.; Martinez-Duart, J. M.. Sputtered Ta_2O_5 antireflection coatings for silicon solar cells. *Thin Solid* Films, v. 90, p. 405-408, 1982.

[18] Zhang, J. Y.; Boyd, I. W. Thin tantalum and tantalum oxide films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 168, n.1-4, p. 234-238, Dec. 2000.

[19] Inci, M. N.; Yoshino, T. A fiber optic wavelength modulation sensor based on tantalum pentoxide coating for absolute temperature measurement. *Optical Review*, v. 3, p. 205-210, 2000.

[20] Meulenkamp, E. A.; Kelly, J. J. Electroluminescence of Tb^{3+} doped anodic Ta_2O_5 films. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 45, p. 11762-11768, Nov. 1993.

[21] Zhang, I.W.; Boyd, M.B.; Mooney, P.K.; Hurley, J.T. Thin tantalum pentoxide films deposited by photo-induced chemical vapor deposition using an injection liquid source. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, v. 70, n. 6, p. 647-649, 2000.

[22] McKinley, K. A.; Sandler, N. P. Tantalum pentoxide for advanced DRAM applications, *Thin Solid Films*, v. 290, n. 15, p. 440-446, Dec. 1996.

[23] Grüger, H.; Kunath, C.; Kurth, E.; Sorge, S.; Pufe, W.; Pechstein, T. High quality r.f. sputtered metal oxides (Ta_2O_5, HfO_2) and their properties after annealing. *Thin Solid Films*, v. 447-448, p. 509-515, 2004.

[24] Mingfei, Z.; Zhengwen, F.; Haijun, Y.; Zhuangjian, Z. Pulsed laser deposition of tantalum oxide thin films. *Applied Surface Science*, v. 108, p. 339-403, 1997.

[25] Gitmans, F.; Sitar, Z.; Günter, P. Growth of tantalum oxide and lithium tantalite thin-films by molecular-beam epitaxy. *Vacuum*, v. 46, p. 939-942, 1995.

[26] Hudner, J.; Hellberg, P. E.; Kushe, D.; Ohisen, H. Tantalum oxide films on silicon grown by tantalum evaporation in atomic oxygen. *Thin Solid Films*, v. 281, p. 415-418, 1996.

[27] Jolly, F.; Passacantando, M.; Salerni, V.; Lozzi, L.; Picozzi, P.; Santucci, S. The effects of silicon nitride and silicon oxynitride intermediate layers on the properties of tantalum pentoxide films on silicon: X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray reflectivity and capacitance–voltage studies. *Journal of Non-Crystallyne Solids*, v. 322, p. 225-232, 2003.

[28] Fang, Q.; Zhang, J. Y.; Wang, Z. M.; He, G.; Yu, J.; Boyd, I. W. High-k dielectrics by UV photo-assisted chemical vapour deposition. *Microelectronic Engineering*, v. 66, p. 621-630, 2003.

[29] Corbella, C.; Vives, M.; Pinyol, A.; Porqueras, I.; Person, C; Bertran, E. Influence of the porosity of RF sputtered Ta_2O_5 thin films on their optical properties for electrochromic applications. *Solids State Ionic*, v. 165, p. 15-22, 2003.

[30] Hench, L.; West, J. The sol-gel process. *Chemical Review*, v. 90, p. 33-72, 1990.

[31] Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent 3330697, 1967.

[32] Zhu, Y.; Yu, F.; Man, Y.; Tian, O.; He, Y.; Wu, N. Preparation and performances of nanosized Ta_2O_5 powder photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 224–229, 2005.

[33] Kudo, M.; Kosaka, T.; Takahashi, Y.; Kokusen, H.; Sotani, N.; Hasegawa, S. Sensing functions to NO and O_2 of Nb_2O_5- or Ta_2O_5-loaded TiO_2 and ZnO. *Sensors and Actuators B*, v. 69, p. 10–15, 2000.

[34] Yang, H.-C.; Cheng, Y.-C. Low effective SiO_2 (tickness and low leakage current Ta)(O)(2)(5) capacitors based on tantalum tetraethoxide dimethylamino-ethoxide precursor. *Japonese Journal of Applied Physics Part 1*, v. 44, n. 4A, p. 1711-1716, 2005.

[35] Desu, C. S.; Joshi, P. C.; Desu**,** S. B. Enchanced dielectric properties of modified Ta_2O_5 thin films. *Materials Research Innovations*, v. 2, n. 5, p. 299-302, 1999.

[36] Vasconcelos, J. S.; Vasconcelos, N.S.L.S.; Gomes, J.W.; Zanetti, S. M.; Leite, E.R.; Varela, J.A.; Longo, E. *Aparato e método para cristalização de filmes finos utilizando forno de microondas doméstico*. PI 0302339-7, 2003.

[37] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, surface area and porosity.* Academic Press, p. 41, Londres, 1982.

[38] Wang, J.; Wang, X.-H.; Wang, W.D. Study on dielectric properties of humidity sensing nanometer materials. *Sensors and Actuators B*, v.108, p. 445-449, Jan. 2005.

[39] Rezende, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2004.

[40] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. *Fundamentos de física 3*. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.