

Síntese de Filmes Finos de Germanato de Bismuto

F. A. A. de Jesus & Z. S. Macedo

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil
fabiane.jesus@gmail.com

Filmes cintiladores de germanato de bismuto (BGO – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) podem ser utilizados como detectores de radiação alfa e UV. Este trabalho relata a produção de filmes de BGO. As técnicas de deposição utilizadas foram *spin coating* e *dip coating*, os filmes foram depositados em substratos de quartzo. A resina polimérica e homogênea foi produzida pelo método Pechini. Os filmes foram sinterizados a 700 °C por 10 h e a fase cristalina única foi obtida. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas para analisar distribuição do tamanho de grão e morfologia em função da viscosidade da resina e técnica de deposição utilizadas.

Palavras-chave: filmes finos, BGO, Pechini.

Bismuth germanate (BGO – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) scintillator films may be used to detect Alfa and UV radiation. This work reports the production of BGO films. The deposition techniques used were spin coating and dip coating, the films were deposited onto quartz substrates. A polymeric and homogeneous resin was produced by Pechini method. The films were sintered at 700 °C for 10 h and the single crystalline phase was obtained. Scanning electronic microscopy (SEM) images of the films were obtained to analyse the grain size distribution and morphology as function of the resin viscosity and deposition technique.

Keywords: thin films, BGO, Pechini.

1. INTRODUÇÃO

O germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – BGO) é um material sintético com propriedades eletro-ópticas, piezoelétricas e luminescentes. Como um material luminescente o BGO é utilizado na sua forma monocristalina no campo da ciência médica, na física nuclear e na física de alta energia. A emissão máxima de cintilação do monocristal de BGO está localizada em 480 nm, ou ainda em 505 nm, região do azul [1]. A desvantagem do monocristal é a baixa eficiência na detecção de radiação com baixo poder de penetração. Para esta aplicação novos materiais cintiladores com espessura micro ou nanométrica estão sendo estudados; um exemplo desses materiais são os filmes cintiladores. Esses filmes cintiladores têm sido muito utilizados em microtomografia biológica, monitoramento de radionuclídeos emissores de partículas alfa, beta e detecção de nêutrons em *background* de outras partículas [2].

Filmes de BGO já têm sido pesquisados e podem ser utilizados como detectores de radiação nuclear, raios X com energias da ordem de quiloelétronsvolts, partículas alfa e radiação UV [3]. Os filmes de BGO têm sido depositados por sistemas térmicos em vácuo [4] e ablação a laser pulsado em atmosfera de oxigênio [5] que são processos de alto custo. Não há relatos na literatura de filmes de BGO produzidos pela rota Pechini ou depositados pelas técnicas de *dip coating* ou *spin coating*.

A resina de BGO utilizada para depositar sobre o substrato foi produzida pelo método Pechini, também conhecido como método dos Precursores Poliméricos. Este método se baseia na formação de uma cadeia polimérica contendo os íons metálicos distribuídos uniformemente, cuja formação se dá principalmente pelas reações de quelatação e poliesterificação [6]. A reação de quelatação baseia-se na habilidade do ácido hidrocarboxílico em quelar íons metálicos (cátions) [7]. Quando é adicionado um álcool polihidróxi aos quelatos ocorre a reação de esterificação, que é a reação química na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. O processo chamado de poliesterificação é favorecido após o aquecimento desta solução resultando em uma resina homogênea [8].

Este trabalho teve como objetivo produzir filmes de BGO utilizando as técnicas de deposição *dip coating* e *spin coating*, que são técnicas que se destacam pela simplicidade e baixo custo. Foram produzidas duas viscosidades diferentes da resina utilizada na deposição dos filmes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A produção da resina de BGO utilizada neste trabalho está detalhada na ref. [9]. Foram depositados filmes em substratos de quartzo, com 10 camadas, utilizando resinas com valores de viscosidade diferentes, 4,34 mPa.s (resina 1 – R1) e 38,6 mPa.s (resina 2 – R2), medidas a temperatura ambiente com o viscosímetro AND - A&D Company, Limited, modelo SV – 10. Após cada deposição o filme foi levado ao forno elétrico pré-aquecido a 700 °C por 15 min para uma densificação rápida, e após atingir o número de camadas desejado (5 ou 10 camadas) o filme foi sinterizado em forno pré-aquecido a 700 °C por 10 horas para finalizar sua cristalização, com taxa de resfriamento de 2 °C por min.

Para a técnica *dip coating* a condição de deposição utilizada foi velocidade de mergulho de $(0,16 \pm 0,01)$ cm por s e para a técnica *spin coating* as condições utilizadas foram velocidade de giro de (1000 ± 50) rpm por 15 s. Na Tabela 1 se encontra a lista de filmes produzidos com as condições de preparação.

Tabela 1: Lista dos filmes produzidos com detalhes de preparação

FILME	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO	NÚMERO DE CAMADAS	RESINA
D5R1	<i>Dip-coating</i>	5	R1
D10R1	<i>Dip-coating</i>	10	R1
D5R2	<i>Dip-coating</i>	5	R2
D10R2	<i>Dip-coating</i>	10	R2
S5R1	<i>Spin-coating</i>	5	R1
S10R1	<i>Spin-coating</i>	10	R1
S5R2	<i>Spin-coating</i>	5	R2
S10R2	<i>Spin-coating</i>	10	R2

As medidas de difratometria de raios X (DRX) dos filmes finos sinterizados foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku RINT 2000/PC usando radiação $K\alpha$ do Cu no intervalo de varredura 2θ entre 10° e 80°. O modo utilizado foi varredura contínua com taxa de varredura de 2° por min. Para a análise qualitativa das fases estudadas utilizou o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) [10]. A morfologia dos filmes foi analisada através de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) – FEI, Quanta 200 FEG.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX mostram que os filmes apresentam fase única cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para todas as condições de preparo. Na Figura 1 estão representados os difratogramas dos filmes finos de BGO depositados pela técnica *dip-coating* sobre substrato de quartzo, utilizando as resinas R1 e R2, com 5 e 10 camadas. Verifica-se que os filmes apresentam fase única cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para todas as condições de preparo. Para os difratogramas dos filmes D5R1, D5R2 e D10R1 observa-se uma banda larga referente ao substrato de quartzo. Analisando o perfil do difratograma em relação a banda amorfa pode-se avaliar que a espessura do filme aumenta com a viscosidade da resina (viscosidade $R1 < \text{viscosidade } R2$) e com o aumento do número de camadas depositadas.

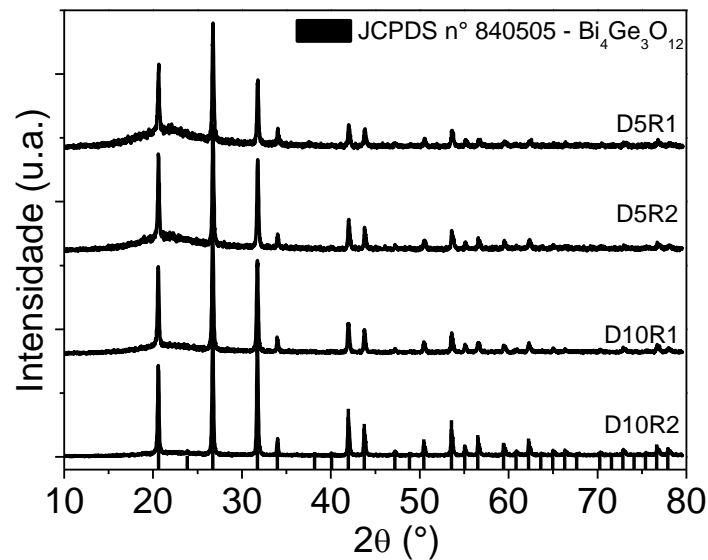


Figura 1: DRX dos filmes de BGO depositados por dip coating e sobre substrato de quartzo, sinterizados a 700 °C por 10 horas.

Na Figura 2 encontram-se os difratogramas dos filmes depositados por *spin-coating*, utilizando as resinas R1 e R2, com 5 e 10 camadas, sinterizados a 700 °C por 10 horas. Nesse resultados pode-se verificar também a presença da fase única desejada. Mais uma vez observa-se a banda larga com maior evidência para os filmes depositados utilizando a resina de menor viscosidade e para os filmes com menor número de camadas. Analisando os difratogramas dos filmes em função da técnicas de deposição utilizadas podemos observar que a técnica *spin-coating* produz filmes de menor espessura que a técnica *dip-coating*.

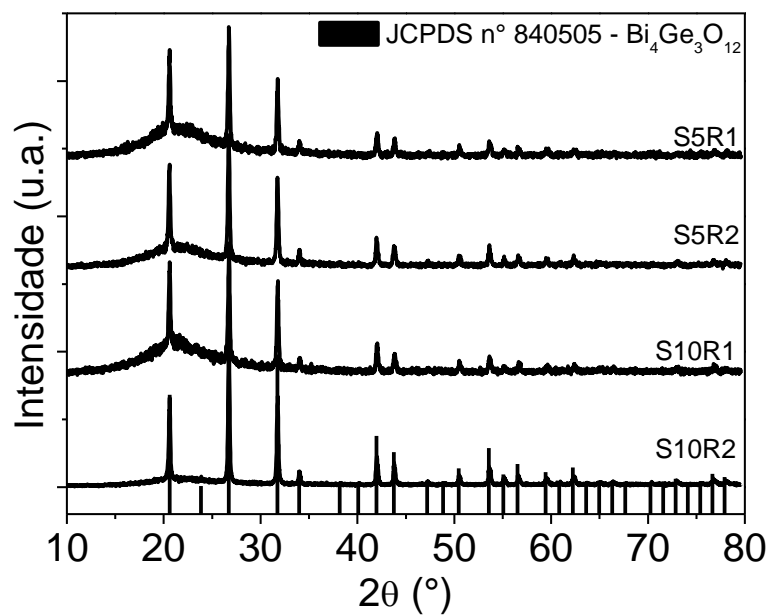


Figura 2: DRX dos filmes de BGO depositados por spin coating sobre substrato de quartzo, sinterizados a 700 °C por 10 horas.

Na Figura 3 estão apresentadas as imagens obtidas no MEV dos filmes produzidos. Podemos verificar uma falta de uniformidade nos filmes depositados com a resina de maior viscosidade (R2). O filme S10R1, que segundo os resultados de DRX possuem menor espessura, apresenta uma maior uniformidade, sem poros e indicando uma maior densificação, no entanto os filmes produzidos pela técnica *spin coating* apresentam trincas. O tamanho médio de grão para os filmes depositados com a resina R1 (menos viscosa) é de 400 nm, enquanto que para os filmes depositados com a resina R2 ocorre uma maior coalescência entre os grãos, fazendo com que o tamanho médio aumente em função da viscosidade da resina.

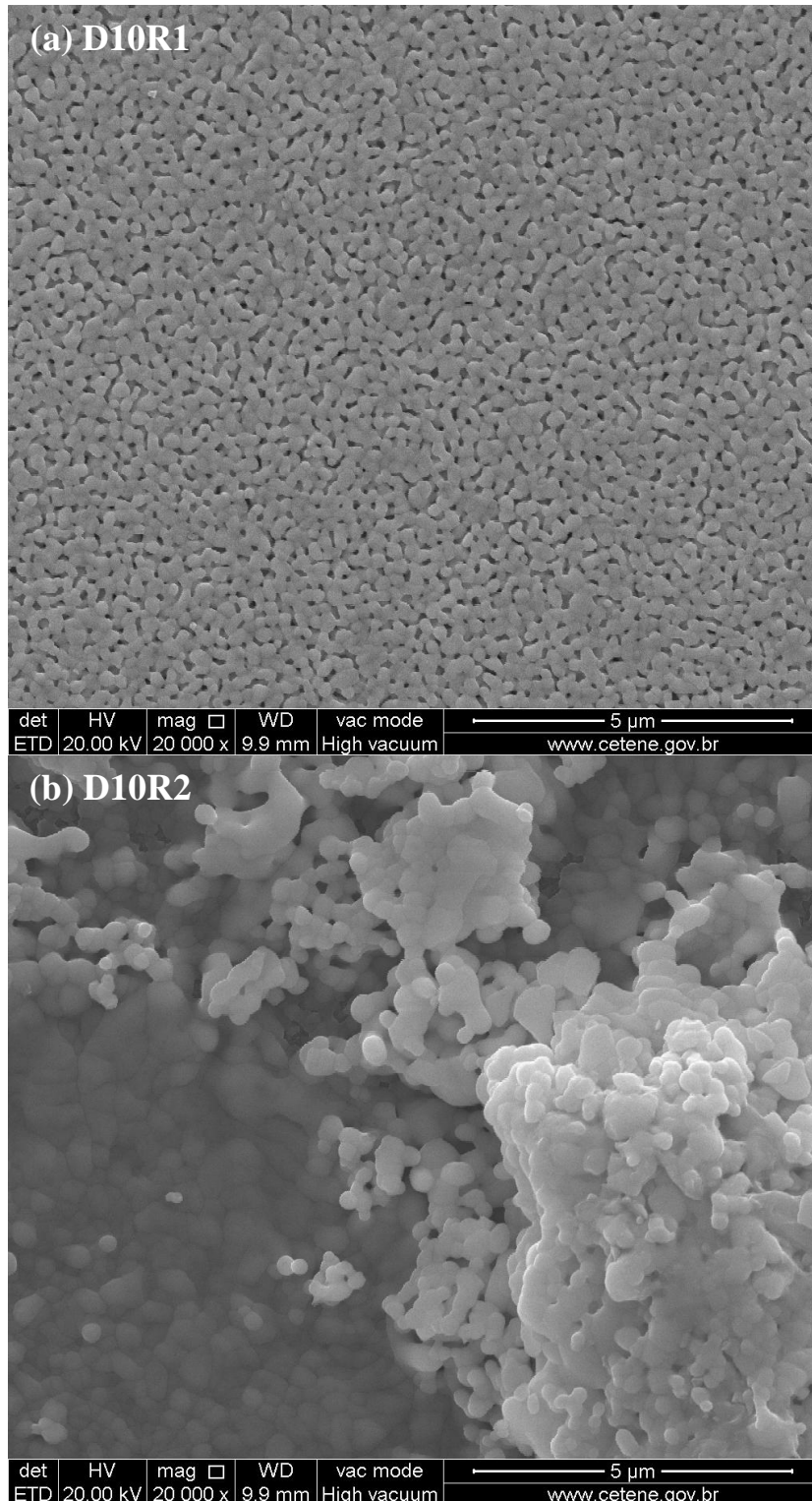


Figura 3 (continua)

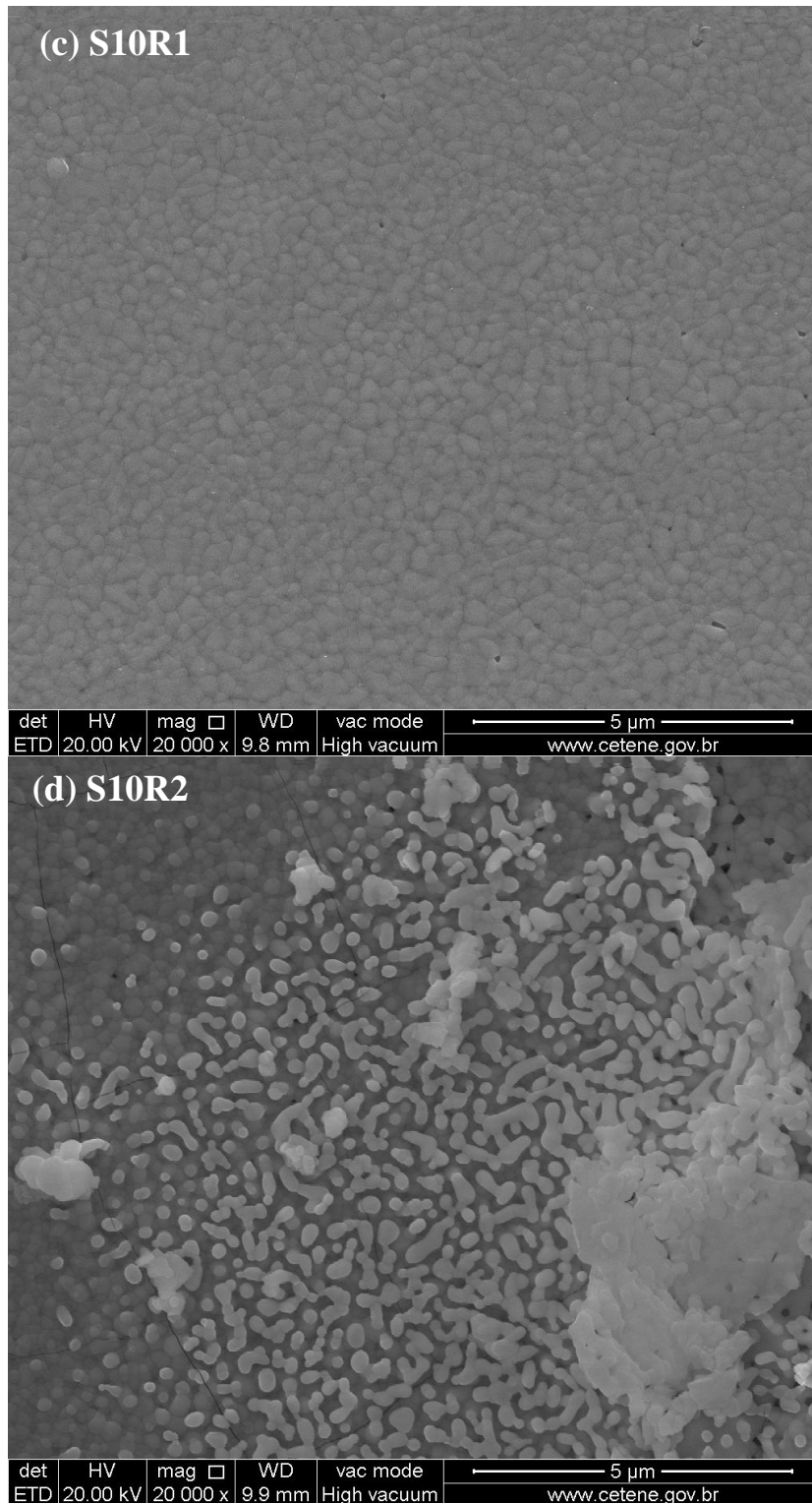


Figura 3: Imagens obtidas no MEV dos filmes de BGO (a) D10R1; (b) D10R2; (c) S10R1; (d) S10R2.

4. CONCLUSÃO

Pela primeira vez filmes de BGO foram produzidos com sucesso através das técnicas de deposição *dip coating* e *spin coating*, utilizando uma resina produzida pelo método Pechini. A sinterização dos filmes a 700 °C por 10 horas resultou em fase cristalina única e em tamanho médio de grão de 400 nm. A combinação da técnica de *spin coating* com a resina de menor viscosidade proporcionou um filme uniforme e sem grande incidência de poros. O melhor filme de BGO produzido, analisando a morfologia, é o D10R1 que apresenta uma maior uniformidade e é livre de trincas.

-
1. BLASSE, G. Scintillator materials. *Chemistry of Materials*. 6:1465-1475 (1994).
 2. TAVERNIER, S.; GEKTIN, A.; GRINYOV, B. and MOSES, W. W. Radiation Detectors for Medical Applications (NATO Security Through Science Series B: Physics and Biophysics). *Proceedings of the NATO advanced research workshop on radiation detectors for medical applications*, Alushta (2005).
 3. BORDUN, O. Influence of oxygen vacancies on the luminescence spectra of thin Bi₄Ge₃O₁₂ films. *Journal of Applied Spectroscopy*. 68 [6]:974-978 (2001).
 4. ARSHAK, K.; KOROSTYNSKA, O.; HARRIS, J.; MORRIS, D.; ARSHAK, A.; JAFER, E. Properties of BGO thin films under the influence of gamma radiation. *Thin Solid Films*. 516:1493-1498 (2008).
 5. DUAN, M.; FRÖJDH, C.; THUNGSTRÖM, G.; WANG, L. W.; LINNROS, J.; PETERSSON, C. S. Deposition of scintillating lasers of bismuto germanate (BGO) films for X-ray detector applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 45 [3]:525-527 (1998).
 6. GOUVEIA, D. S.; ROSENHAIM, R.; MAURERA, M. A. de; LIMA, S. J.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Thermal study of Co_xZn_{7-x}Sb₂O₁₂ spinel obtained by Pechini method using different alcohols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 75:453-460 (2004).
 7. XU, Y.; YUAN, X.; HUANG, G.; LONG, H. Polymeric precursor synthesis of Ba₂Ti₉O₂₀. *Materials Chemistry and Physics*. 90:333-338 (2005).
 8. LUCENA, P. R. De; PESSOA-NETO, O. D.; SANTOS, I. M. G. dos; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis by the polymeric precursor method and characterization of undoped and Sn, Cr and V-doped ZrTiO₄. *Journal of Alloys and Compounds*. 397:255-259 (2005).
 9. JESUS, F. A. A. de; SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S. Synthesis of Bi₄Ge₃O₁₂ ceramic scintillators by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Received: 2 April 2009, Accepted: 22 April 2009, Published online: 19 June 2009, DOI 10.1007/s10973-009-0178-1.
 10. Powder Diffraction File No: 84-0505, JCPDS-ICDD, USA, 1990.