

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$ TIPO - PEROVSKITA DEPOSITADOS POR SPIN COATING A BAIXAS TEMPERATURAS

T. B. Wermuth¹, N. A. Wiederkehr¹, A. K. Alves¹, C. P. Bergmann¹

Acesso Grasel, nº 1600, e-mail: tiago.haine@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvida uma rota sol-gel não-aquosa para a obtenção de compostos sólidos e filmes finos do tipo ABO_3 , tais como $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$. O composto foi obtido a partir do gel, com subsequente tratamento térmico, sendo caracterizado por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e análise térmica (ATG/ATD). Os filmes finos foram obtidos utilizando técnicas de spin-coating, sendo depositados a baixas temperaturas sobre substratos comerciais de polimetilmetacrilato (PMMA) e caracterizados por técnicas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados obtidos demonstram que os filmes em estudo apresentam microestrutura e rugosidade dependente da temperatura de recozimento, caracterizando a formação de nanoestruturas cristalinas com regularidade superficial e transparência.

Palavras-chave: filmes finos, óxidos tipo - *perovskita*, *spin-coating*, nanoestruturas cristalinas, ferroelétricos.

INTRODUÇÃO

Óxidos tipo-*perovskita* (ABO_3) apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de interesse em função de sua aplicabilidade. Alterações na célula unitária podem afetar as propriedades elétricas (constante dielétrica) do material, em função da alteração da polarização ^(1,2). O composto $BaTiO_3$ apresenta estrutura tetragonal (ferroelétrica) à temperatura ambiente e cúbica do tipo *perovskita* (paraelétrica) para temperaturas superiores a $\sim 125^\circ\text{C}$, sendo esta a sua temperatura de Curie (T_c) ^(3,4). O $PbTiO_3$, possui uma estrutura similar ao titanato de bário

(BaTiO₃), porém, com uma temperatura de transição (T_c) superior a 490°C. Materiais do tipo ABO₃ têm os seus parâmetros de célula unitária modificados com a inserção de diferentes proporções de elementos modificadores de rede [A - 0.5 Ba:0.5 Pb], provocando um decréscimo na tetragonalidade da estrutura, e consequente formação de fase pseudocúbica.

O presente trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar o material Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃, utilizando o método sol-gel na obtenção de compostos sólidos e sistemas de filmes finos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese de filmes finos de Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ consistiu da reação de esterificação para a qual se utilizou o ácido acético como catalisador e uma mistura de alcoóis (1 a 4 C). Todos os solventes utilizados no presente trabalho foram destilados duas vezes ⁽⁵⁾ Os demais reagentes de grau analítico, foram utilizados sem previa purificação. Mediante agitação e aumento gradativo de temperatura (80°C - 90°C), o precursor butóxido de titânio IV (C₁₆H₃₆O₄Ti), carbonato de bário (BaCO₃) e acetato de chumbo II neutro (CH₃COO)₂Pb.3H₂O foram misturados em quantidades equimolares [proporção 1:1 (m/m)] à mistura de ésteres, obtendo-se assim a completa dissolução na forma de uma solução límpida e transparente. Os reticuladores de rede responsáveis pela poliesterificação do sistema em estudo foram: polietileno glicol (PEG), monoetileno glicol (MEG), polipropileno glicol (PPG) e estearamida [CH₃(CH₂)₁₆CONH₂], sendo esta última obtida em laboratório pela mistura equimolar de ácido esteárico e hidróxido de amônio até atingir o pH 7.

O sistema foi espontaneamente geleificado, mediante repouso durante 24 horas. Para a remoção dos solventes orgânicos, o gel foi submetido a um pré-tratamento térmico a 250°C e subsequentemente colocado em uma mufla com taxas de aquecimento de 4,8° C/min a uma temperatura de patamar de sinterização a 750°C, durante 180 minutos.

Métodos de obtenção de filmes finos a baixas temperaturas possibilitam a utilização de substratos comerciais de baixo ponto de fusão, tais como o polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílicos), objetivando a redução dos custos e o desenvolvimento de tecnologias de processamento mais limpas.

Para a deposição dos filmes preparados foram utilizados substratos de PMMA (polimetilmetacrilato) (acrílico), com dimensões de 324 mm² (18 x 18 mm). As

impurezas foram removidas a partir de uma solução de detergente neutro (10% v/v) e água deionizada, na temperatura de 80°C, em ultrassom durante 30 minutos. Posteriormente, repetiu-se a operação de enxague de três a cinco vezes, com água deionizada.

O equipamento utilizado para a deposição dos filmes por *spin coating* foi o TC 100 Spin Coater (MTI Corp.) a uma rotação de 1500 rpm durante o período de 30 segundos.

As técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural do composto sólido e filme finos Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ foram:

- i) difração de raios-X (DRX): empregou-se difratômetro de Raios-X marca Philips, (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. Intervalo de ângulos analisados de 20 a 95° 2θ com fendas de divergência e anti-espalhamento de 2°, fenda programável de recebimento de 0,1 mm e máscara de 15 mm. Passo utilizado de 0,05°/1 s. Radiação Cu Kα (1,54184 Å), Kα₁ (1,54056 Å), Kα₂ (1,54439 Å) e Kβ (1,39222 Å).
- ii) análise térmica: análise térmica gravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), empregando um equipamento Mettler Toledo (modelo TGA/SDTA851^e) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma temperatura de queima que variou de 30 a 800°C;
- iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV): A preparação da amostra consistiu em depositá-la em um porta-amostra de alumínio, a seguir foi realizada a metalização com carbono. Utilizou-se um equipamento Jeol, (modelo JSM-6060), operado em uma tensão de 5 KV onde as imagens foram feitas utilizando elétrons secundários (SEI).
- iv) microscopia de força atômica (AFM): utilizou um equipamento fabricado pela Shimadzu, (modelo SPM 9500J3), em uma área de 10x10 μm².
- v) determinação de ângulo de contato: empregou um medidor de ângulo de contato LB-DX, com imagem capturada por uma câmera digital, sendo que a determinação do ângulo de contato foi realizada através do software *Image tools*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o resultado da análise de ATG e ATD para o composto Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃. A curva de análise térmica para o sistema Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ apresenta uma perda de massa de 44% (solventes e H₂O) em uma temperatura em torno de

115°C, corroborada pelo pico endotérmico da curva de ATD. Na faixa de 115°C a 360°C, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 6%. Para a curva de ATD nessa faixa de temperatura tem-se a formação de um pico exotérmico, possivelmente associado à decomposição da matéria orgânica. Em temperaturas superiores a 400°C, ocorre a formação de um maior número de pico exotérmicos, possivelmente oriundos da decomposição dos precursores poliméricos do sistema $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$.

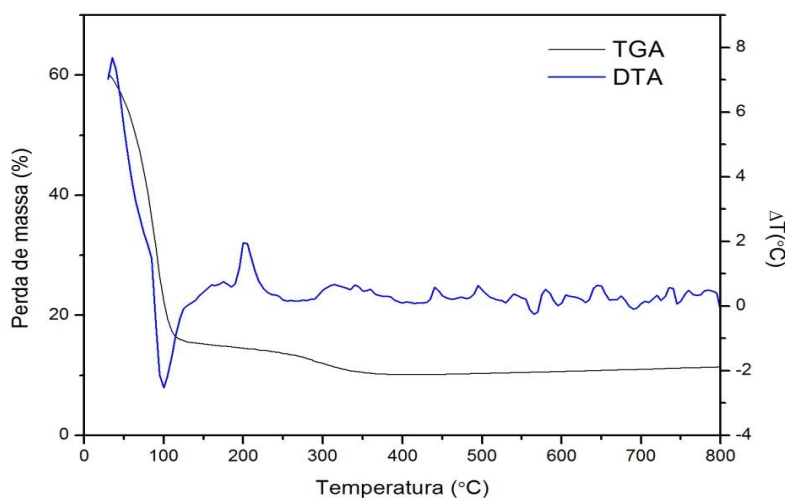


Fig.1: Análise térmica do composto geleificado de $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X, evidenciando a formação da fase BaTiO_3 com pico de maior intensidade na posição $2\theta=31^\circ$ e PbTiO_3 na posição $2\theta =39^\circ$. O aumento da intensidade do pico de difração pode estar associado a um aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito para temperaturas de calcinação mais altas⁽⁶⁾. Para a temperatura de calcinação a cerca de 650°C, PbTiO_3 cristalizou como fase tetragonal (ferroelétrica), enquanto o BaTiO_3 formou fase cúbica (paraelétrica) a 700°C⁽⁷⁾. Para o sistema sob investigação ($\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$), obteve-se estrutura cúbica (paraelétrica) para BaTiO_3 (ICSD 01-075-0214) e tetragonal (ferroelétrica) para PbTiO_3 (ICSD 01-078-0299) na temperatura de 750°C.

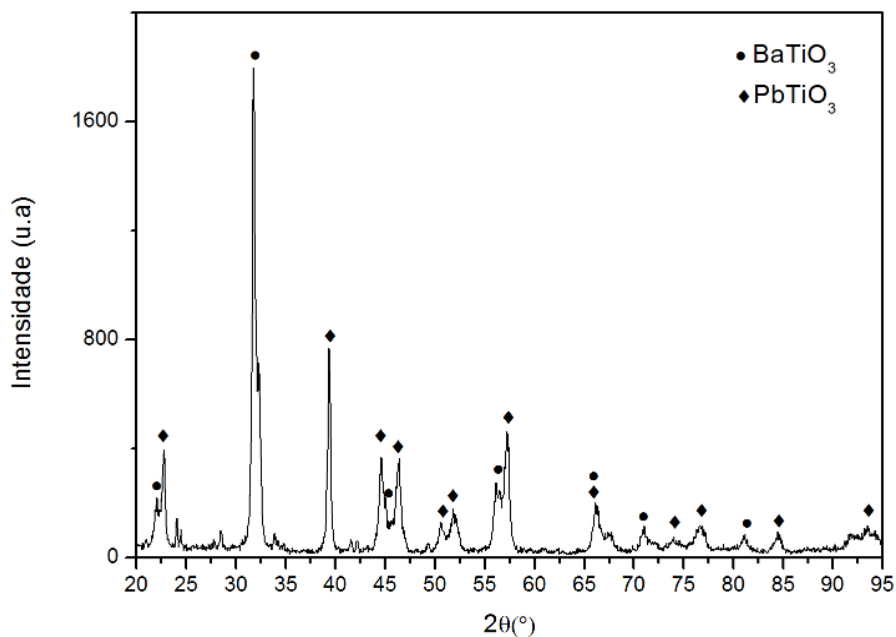


Fig.2: Difratograma do composto sólido $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$

O ângulo de contato (entre a gota e o substrato) foi determinado a partir da análise utilizando software *image tool*, onde o ângulo de contato determinado foi de $17,8^\circ$, caracterizando então o líquido como molhante ^(8,9), favorecendo o emprego da técnica *spin coating* para os sistemas investigados.

A Figura 3 mostra as imagens obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) em diferentes temperaturas de secagem ($50, 80, 110$ e $140^\circ C$) dos filmes finos de $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$.

Na temperatura de $50^\circ C$, observa-se a formação de defeitos estruturais no filme obtido. Pelo aumento da temperatura, o sistema apresenta uma maior homogeneidade e continuidade estrutural, em função da diminuição de poros e vacâncias. Desta forma, pode-se inferir uma relação entre a temperatura de recozimento e homogeneidade superficial dos filmes finos $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$.

A Figura 4 apresenta ilustra a microestrutura dos filmes finos de $Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO_3$ tratados termicamente a baixas temperaturas.

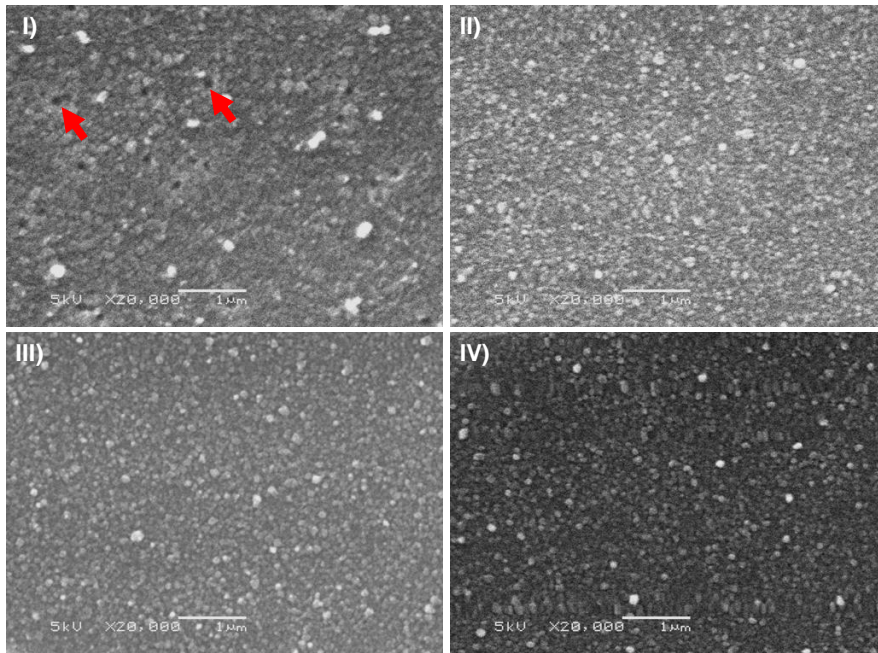


Fig.3: Imagens de MEV do Filme Fino $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas de secagem I) 50°C , II) 80°C , III) 110°C e IV) 140°C .

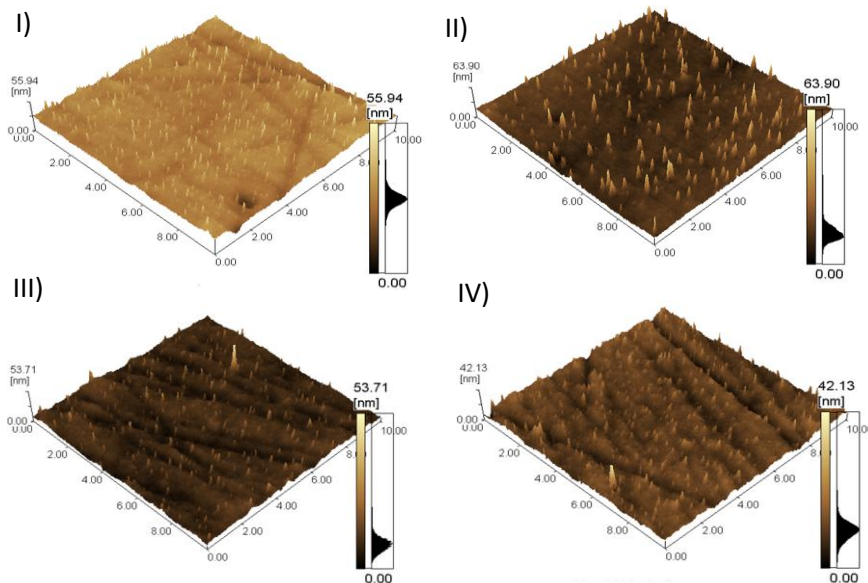


Fig.4: Imagens de AFM do Filme Fino $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas de secagem I) 50°C , II) 80°C , III) 110°C e IV) 140°C .

Segundo a Figura 4 -II, a 80°C o fator rugosidade é de aproximadamente 2,56 nm. Após tratamento térmico a temperaturas superiores a 100°C (Fig. 4 -III e IV), o filme apresentou trincas, cuja descontinuidade estrutural pode estar associada ao alívio de tensões residuais. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica

do substrato e do filme seria a razão para o surgimento dessas tensões residuais, causando deformações no regime elástico ⁽¹⁰⁾.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da análise termogravimétrica (ATG) a 115°C, fica caracterizada a perda de compostos voláteis (solventes e H₂O) e a 400° C a decomposição dos precursores poliméricos do sistema.

Pela análise cristalográfica, confirmou a formação das fases BaTiO₃ e PbTiO₃ com estrutura cúbica (paraelétrica), indicando a presença de óxidos mistos tipo-*perovskita*.

A análise por MEV indica que na temperatura de 80°C ocorreu um aumento da regularidade na distribuição microestrutural. Por técnica de AFM, verificou-se que a rugosidade maior (2,6 nm) ocorre a 80°C. Mesmo em se tratando de resultados preliminares, a técnica de deposição a baixas temperaturas fica validada, em função da uniformidade e continuidade estrutural dos filmes assim obtidos, com a produção de materiais de elevada pureza, reprodutibilidade operacional e processamento a baixo custo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo (ANP), e à FAPERGS/CNPq PRONEX e a CAPES pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GASPAROTTO, G; SIMÕES, A.Z.; ZAGHETE, M.A.; PERAZOLLI L.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Síntese e Caracterização da cerâmica PZT dopada com íons de bário. **Cerâmica** **49**, p. 110-115, 2003.
2. LAZARO, R.S. **Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO₃ e Pb_{1-x}MxTiO₃ (M=Ca, Sr e Bário)**. 2006, 97p. Tese (Doutorado em Ciência, área de concentração: FÍSICO – QUÍMICA). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo.
3. XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
4. SANTOS, A. C. J. **Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BCT dopadas com ions terras raras**. 2012, 59p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão – SE, Sergipe.
5. ATTIA, S. M. et al., Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. **Jornal Materials Science Technology**, v.18, n.3, p. 211-218, 2002.

6. CERCONI, C. **Caracterização térmica e estrutural de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini**. 2012. 80p. Dissertação (Mestrado em Materiais, Interfaces e Aplicações) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuara-PR, Paraná.
7. HERNANDEZ A.B.; CHANG. S. K, FISHER* R. E.; DORHOVT K.P. Sol-gel template synthesis and characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ Nanotubes. **Fort Collins, Colorado, 2001**.
8. KARMANOV, I. Wetting or non-wetting liquid. **Phys. Edu.**, v.77, p. 58, 2000.
9. OGEDA, L. T. Aula Experimental de Físico-Químico Experimental: Ângulo de Contato. Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo.
10. LAGATTA, C. F. **Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição**. 2011, 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ PEROVSKITE - TYPE THIN FILMS DEPOSITED BY SPIN COATING AT LOW TEMPERATURES

ABSTRACT

In this paper we present a non-aqueous sol-gel route for the obtention of solid compounds and thin films of oxide type- perovskite ABO₃, such as Ba_{0.5} Pb_{0.5} TiO₃, synthesized by sol - gel route with subsequent heat treatment. The solid compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques and thermal analysis (TGA / DTA). The thin film was obtained by using spin-coating techniques at low temperatures onto commercial substrates of polymethylmethacrylate (PMMA) and characterized by contact angle, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the films present microstructures and roughness directly related to annealing temperatures, characterized by the formation of crystalline nanostructures with surface regularity and transparency.

Key-words: thin films, oxide type- perovskite, spin-coating, crystalline nanostructures, ferroelectric.