

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS HETEROESTRUTURADOS DE TITANATO DE CHUMBO E TITANATO DE ESTRÔNCIO

Glauco Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa (bolsista do PIBIC/UFPI), Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal (Orientador, Depto de Química – UFPI)

INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos da pesquisa em química é, sem dúvida, a descoberta e desenvolvimento de novos materiais com propriedades químicas úteis (novas e valiosas), imprescindíveis para o avanço da tecnologia. Esses materiais são obtidos através da invenção de substâncias completamente novas e do desenvolvimento de meios para o processamento de materiais naturais para formar fibras, filmes, revestimentos, adesivos e substâncias com propriedades elétricas, magnéticas ou óticas especiais.

A necessidade de miniaturização dos dispositivos eletrônicos tem levado ao estudo de filmes finos cerâmicos de materiais ferroelétricos capazes de manter as propriedades elétricas requeridas em áreas microscópicas. As possíveis aplicações incluem a manufatura de capacitores, sensores de infravermelho, sensores de pressão, acelerômetros, transdutores ultra-sônicos, dispositivos de ondas acústicas superficiais (SAW), motores ultra-sônicos, entre outros. Combinar um material ferroelétrico com a tecnologia de circuito integrado é um desafio e muitos problemas têm sido e ainda serão encontrados.

O PbTiO_3 (PT) corresponde a um material que apresenta alta anisotropia cristalina quando na forma tetragonal, boas propriedades eletro-ópticas e alto índice de refração, apresentando alto coeficiente piroelétrico, uma constante dielétrica relativamente baixa e uma baixa *stress* dessa constante dielétrica, gerando dessa forma um sistema satisfatório para a aplicação em detectores infravermelho piroelétricos, sendo o mesmo aplicado na óptica e as possíveis aplicações incluem moduladores eletro-ópticos, osciladores paramétricos, guias de onda e mostradores de cristal líquido

O SrTiO_3 (ST), em particular, tem sido estudado exhaustivamente para aplicações tecnológicas devido as suas propriedades eletrônicas, estabilidade química e aspectos estruturais. Sua larga faixa de resposta óptica o torna um material promissor para aplicações no campo da fotocatalise e conversão fotoelétrica. Da mesma forma, a sua grande estabilidade na presença de radiação o torna de grande valor prático pela possibilidade de utilização sob condições radiativas diversas.

METODOLOGIA

Inicialmente foi obtido o citrato de titânio pela dissolução de 50 mL de tetraisopropóxido de titânio (Acros Organics) em uma solução aquosa de ácido cítrico PA anidro (Vetec) em um béquer de 2000 mL (213,09 g de ácido cítrico dissolvidos em 600 mL de água destilada previamente aquecida a 80 - 90 °C), com auxílio de um agitador magnético com aquecimento (Marconi, modelo MA 085). A adição do tetraisopropóxido de titânio de seu deuto em pequenas alíquotas de 5 mL, medidos com auxílio de proveta, com a espera da completa dissolução antes de uma nova adição de tetraisopropóxido de titânio. Por fim, a solução foi submetida a agitação e aquecimento durante 10 horas e posteriormente a 14 horas de agitação. Em seguida, o citrato de titânio foi submetido a três filtrações sucessivas por

gravidade em papel de filtro qualitativo (Macherey-Nagel), para eliminação de impurezas que tenham se depositado durante a síntese, com posterior realização de análise gravimétrica para determinar a real concentração do titânio na solução de citrato.

Os sais dos cátions de interesse [acetato de chumbo neutro PA trihidratado (Vetec) e nitrato de estrôncio PA (Vetec) foram adicionados, separadamente em 2 béqueres de 100 mL, a 20 mL da solução de citrato de titânio em aquecimento (~ 80 °C) e agitação constante, ocorrendo em quantidades estequiométricas na proporção molar de 1:1 ácido cítrico/cátions metálicos. O sistema obtido foi submetido a uma reação de poliesterificação pela adição de 5,68 mL etilenoglicol PA (Vetec), que deu origem à resina polimérica. As resinas obtidas foram depositadas em monocamadas de filme sobre substratos de silício monocristalino recoberto com platina [Pt (140 nm)/Ti (10 nm)/SiO₂ (1000 nm)/Si] através da técnica “*spin coating*”. Após a deposição, as soluções foram evaporadas em placa aquecida (~150 °C) e submetidas a um tratamento térmico em dois estágios.

Os pós cerâmicos das resinas obtidas foram analisadas por TG (termogravimetria), DSC (“*Differential Scanning Calorimetry*”) e DRX (difração de raios X). Os filmes finos também foram caracterizados por DRX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução de citrato de titânio obtida para a síntese das resinas poliméricas foi submetida à análise gravimétrica para determinação real de íons titânio na solução. O produto da calcinação desta análise foi levado para caracterização através de DRX, revelando uma fase monofásica e com estrutura cristalina do tipo rutilo, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS-ICDD 21-1276 presente no *software* do equipamento utilizado para caracterização, confirmando a eficácia do tratamento térmico aplicado à solução no que diz respeito à pureza do mesmo e da formação da fase cristalina.

Os precursores amorfos das resinas de PT e ST foram submetidas a análises TG e DSC, para obtenção de informações acerca da estabilidade e composição da amostra inicial e sobre os eventos físicos e químicos que ocorrem na amostra durante o aquecimento ou resfriamento e conseqüentemente informações sobre reações de decomposição, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência à oxidação, do grau de cristalinidade e da cinética de cristalização da resina utilizada. Observou-se perdas de massa consideráveis em uma temperatura que se mantém até aproximadamente 530 °C para o PbTiO₃ e 675 °C para o SrTiO₃, onde a partir dessas temperaturas nenhuma perda de massa adicional é registrada até a temperatura máxima de operação do equipamento. Pela análise TG TG pode-se evidenciar uma perda de massa de 3,74% na resina de PT (Figura 6), e 8,02% na resina de ST (Figura 8) relativo ao processo de evaporação de água residual.

As amostras dos pós cerâmicos de PT e ST foram caracterizadas através de DRX com o objetivo de verificar o efeito do tratamento térmico utilizado no processo de formação e evolução das fases, bem como a fim de se obter uma elucidação sobre as características estruturais e o grau de cristalinidade desses sistemas. Os picos de difração referentes aos planos cristalográficos do material para os pós cerâmicos de PT e ST começam a aparecer a 400 °C, porém ainda apresentam um elevado grau de desordem estrutural. O processo de cristalização do material com correspondente formação da fase

inicia-se a 500 °C, ocorrendo uma cristalização direta da fase amorfa para cristalina em uma estrutura monofásica do tipo perovskita, confirmando a formação da solução sólida.

As resinas obtidas de PT e ST foram utilizadas para a construção de quatro tipos de filmes finos com arquiteturas diferentes. Os filmes tiveram aspecto multicolorido, podendo isto ser justificado em vista da diferença de espessura da camada de resina depositada sobre o substrato. As resinas não tiveram as suas viscosidades ajustadas por um reômetro, devido o aparelho disponível não estar em funcionamento.

CONCLUSÕES

Tomando por base as análises das curvas de TG/DTG e DSC dos precursores amorfos de PbTiO_3 e do SrTiO_3 e das análises de DRX dos pós cerâmicos dos mesmos, podemos inferir sobre a qualidade das resinas que serão utilizadas para a obtenção dos filmes finos, onde foi obtido pós cerâmicos estequiométricos, monofásicos e cristalinos, condições essas inicialmente determinadas e otimizadas, que contribuirão para os que filmes apresentem boas propriedades estruturais e elétricas para aplicações tecnológicas. A caracterização elétrica e estrutural, com realização na UNESP/Bauru, não ocorreu em tempo hábil, não sendo possível a exportação e análise dos referidos dados. As análises dos gráficos de DRX apresentam quase todos os picos de difração referentes aos planos cristalográficos do PbTiO_3 e do SrTiO_3 , sendo eles de formas estreitas, relativamente intensas e definidas de acordo com a cristalinidade do material. Observa-se também que ocorre sobreposição de alguns picos, sendo isto devido à arquitetura utilizada em cada filme fino e à espessura das camadas dos mesmos. Os picos observados para os compostos de PT e ST são os próprios picos padrões de DRX dos referidos cartões catalográficos.

APOIO

Universidade Federal do Piauí, pela concessão da bolsa PIBIC/UFPI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: A ciência central**. Ed Pearson Prentice Hall. 2005, 9ª edição, cap. 12.

GUARANY, C. A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2004.

COSTA, M. G. S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO_3 puro e dopado com samário**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2009.

LEAL, S. H. **Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2006

LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; CILENSE, M. **Obtenção e preparação de filmes finos ferroelétricos: Grupo LIEC – UFSCar**. Cerâmica, v.45, 1999.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes finos. Preparação. Caracterização.