

Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini

Preparation and characterization of powders and thin films of BaTiO₃ synthesized by Pechini method

Claudinei Cerconi, Pedro Pablo González-Borrero

Departamento de Física – UNICENTRO – Campus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varella de Sá, 3, Cascavel 85050-240 Guarapuava, PR.

e-mail: cerconi@yahoo.com.br, gonzalez@unicentro.br

RESUMO

Nos últimos anos o emprego do titanato de bário (BaTiO₃) na indústria de cerâmicas tecnológicas e em dispositivos optoeletrônicos tem se incrementado em decorrência de suas propriedades ferroelétricas, termoeletricas, piezoeletricas e ópticas. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar pós e filmes finos amorfos de titanato de bário (BaTiO₃), por meio do método Pechini. Esses pós foram caracterizados via Análise Térmica (TG/DSC) e Difração de Raios X (DRX). A temperatura utilizada no tratamento térmico dos pós foi de 400°C a 800°C dependendo da amostra, durante 10 horas. A análise estrutural de DRX revelou um aumento da linha espectral, que pode ser observada em alguns difratogramas, próxima do ângulo de 30° em 2θ, sugerindo uma maior cristalinidade e um aumento do tamanho do cristalito provocado pelo aumento da temperatura de calcinação. Essas análises indicaram também a presença de BaCO₃, além disso, observou-se a formação de apenas um pico próximo a 45° em 2θ, sugerindo a formação de titanato com fase cúbica. A partir dos difratogramas foi calculado o tamanho de grão, o resultado obtido foi da ordem de 20 nm. Os filmes finos de BaTiO₃ foram depositados via Dip Coating. Esses filmes foram analisados por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM). Esta técnica permitiu observar aglomerações de partículas em todos os filmes. A superfície desses filmes apresentou alterações significativas em sua rugosidade com aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes.

Palavras-chave: Titanato de Bário; Método Pechini; Filmes Finos.

ABSTRACT

In recent years the use of barium titanate (BaTiO₃) in ceramics industry technology and optoelectronic devices has increased due to their ferroelectric, thermoelectric, piezoelectric and optical properties. The objective of this study was to synthesize and characterize amorphous powders and thin films of barium titanate (BaTiO₃), through the Pechini method. These powders were characterized via thermal analysis (TG / DSC) and X-Ray Diffraction (XRD). The temperature employed in the heat treatment of the powders was 400° C to 800° C depending on the sample, for 10 hours. Structural analysis of the XRD revealed an increase in the spectral line which can be observed in some diffractograms patterns near to the angle of 30° 2θ, suggesting a higher crystallinity and an increase in crystallite size caused by the increase of the calcination temperature. These tests also indicate the presence of BaCO₃ and was also observed the formation of only one peak at 45° 2θ, suggesting the formation of cubic phase with titanate. Through the results obtained from the XRD the grain size was calculated, whose dimensions gotten were approximately 50 nm. BaTiO₃ thin films were deposited by dip coating. These films were studied by atomic force microscopy (AFM). This technique allowed us to observe clusters of particles in every film. The surface of these films presented significant changes in roughness with increasing temperature heat treatment of films.

Keywords: Barium Titanate, Pechini Method, Thin Films.

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita têm sido estudadas amplamente devido as suas aplicações potenciais em capacitores, memórias, óptica não-linear, entre outras. Dentre essas cerâmicas, destaca-se o titanato de bário (BaTiO_3 ou BT) por sua constante dielétrica alta na sua forma cristalina volumétrica e por suas propriedades ferroelétricas abaixo da temperatura de Curie (120 °C). A obtenção de filmes finos de BT com essas propriedades assim como o entendimento da formação desses filmes são importantes para sua utilização em dispositivos.

O desenvolvimento de compostos amorfos com dimensões nanométricas e com propriedades ópticas ativas, proporciona a fabricação de dispositivos eletroeletrônicos sofisticados, com desempenhos aprimorados e de dimensões extremamente pequenas. Esses compostos possuem uma estrutura não-cristalina, e uma irregularidade na ordem atômica ou molecular é percebida ao longo de sua estruturação, diferente da encontrada em materiais cristalinos, nos quais pode ser observada uma periodicidade no arranjo de seus átomos ou moléculas [1].

Propriedades como polarização espontânea, alto valor de constante dielétrica e fotoluminescência são obtidas a partir da preparação das soluções, na estabilidade de fases, na sinterização do pó ou filme fino, bem como na própria estabilidade durante o crescimento das partículas [2]. Uma das propriedades apresentadas por esses compostos amorfos, como o titanato de bário e de chumbo, é a fotoluminescência. Ela é encontrada em materiais sintetizados em baixas temperaturas. Assim, esses materiais podem ser utilizados como dispositivos que funcionam à temperatura ambiente [3].

O presente trabalho relata um estudo sobre a obtenção de titanato de bário, na forma de pó e de filme fino, caracterizados térmica e estruturalmente, visando contribuir na compreensão dos processos de formação do titanato de Bário. As amostras de BaTiO_3 foram sintetizadas, utilizando o método Pechini, observando diferentes fatores que podem influenciar na formação de compostos indesejáveis, como o carbonato de bário (BaCO_3) [4]. Para essas amostras em forma de pó foram empregadas as técnicas de Análise Térmica (TG/DTA e DSC), onde se avaliou a sequência de decomposição do precursor polimérico e a formação de fases posteriores a pré-calcinação. A técnica de Difração de Raios X foi utilizada para determinar a evolução da formação de fase do titanato nos pós. Os filmes de BT foram estudados por Microscopia de Força Atômica com o intuito de analisar sua microestrutura.

1.1 Estrutura do BaTiO_3

O óxido de titanato de bário é um material que apresenta uma estrutura semelhante a da perovskita (ABO_3) [5]. Nessa estrutura do titanato, cada íon de Ba^{2+} e de Ti^{4+} está envolvido por doze e seis íons O_2 respectivamente [6]. Os íons Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária de simetria tanto na tetragonal quanto cúbica, e contribuem com 1/8 de seu volume. Os íons O_2^- , localizados no centro de cada face, contribuem para formação dessa célula com 1/2 de seu volume. Desta maneira, a célula unitária de BaTiO_3 possui 1 íon bário, 3 íons oxigênio e 1 de titânio. Os íons Ti^{4+} podem ocupar duas posições, acima ou abaixo do alinhamento com o centro da célula unitária, não coplanares com os átomos de oxigênio, e em nenhuma das posições está no centro da célula unitária [7].

O BT é um dos materiais ferroelétricos mais comuns com relação ao processo de síntese [8]. Os posicionamentos dentro da célula unitária dos íons Ba^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} , são responsáveis pelo grande número de suas propriedades. A maioria dos materiais denominados ferroelétricos tem como característica fundamental a mudança estrutural de fase em temperaturas baixas, onde domina o caráter ferroelétrico; e em temperatura mais elevada apresentam uma fase de característica paraelétrica [9]. O centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, resultando num dipolo elétrico. Em temperatura ambiente, abaixo da temperatura Curie ferroelétrica (aproximadamente 120°C para o BT), a estrutura do BaTiO_3 é distorcida para um formato tetragonal, para o qual surge uma grande polarização espontânea. A constante dielétrica atinge seu valor máximo na temperatura de Curie. Quando o BaTiO_3 é aquecido a uma temperatura acima de 120°C, a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições simétricas [10], conforme é ilustrado na Figura 1.

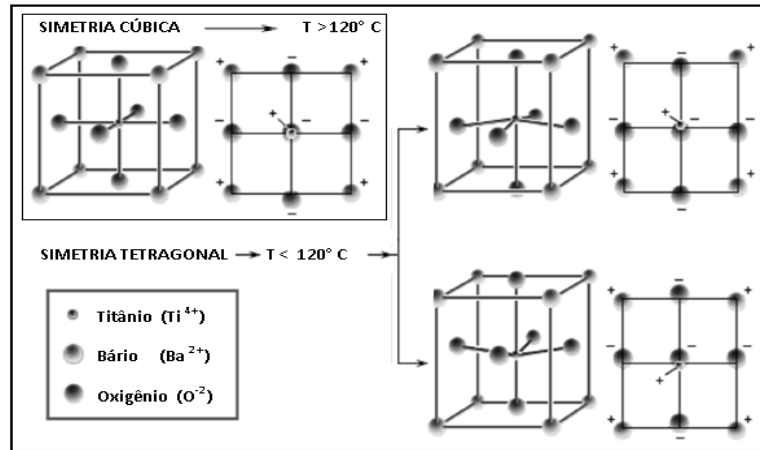


Figura 1: Representação esquemática do BaTiO₃ na sua forma cúbica, acima da temperatura de Curie (120°C), e na forma tetragonal, abaixo da temperatura de Curie. Adaptado da referência [10].

1.2 Método Pechini

Em geral o objetivo do método Pechini consiste na obtenção de materiais dielétricos altamente puros, de composição controlada e na forma de pós e de filmes finos [11-13]. Esse método é uma rota simples de preparação de pós, fundamentada na capacidade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos possuem para formar quelatos. Os quelatos são compostos químicos formados por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos. Um hidroxiácido é um ácido carboxílico em que existe um grupo hidroxila em um carbono próximo da carboxila, conforme o carbono com a hidroxila se afasta do carbono da carboxila, temos os α -hidroxiácidos, β -hidroxiácidos, γ -hidroxiácidos, etc [14].

Uma das reações utilizadas no método é a esterificação, reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Esta reação é lenta em temperatura ambiente. No entanto, o processo pode ser acelerado na presença de um ácido mineral, se os reagentes forem aquecidos. Esse ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Um exemplo de reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol está representado na Figura 2:

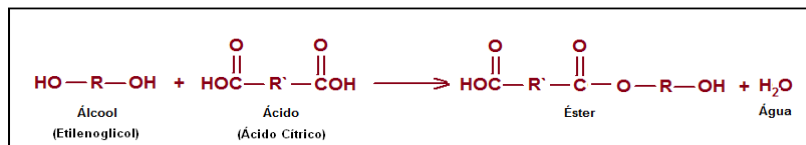


Figura 2: Esquemática de uma reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol.

1.3 Dip Coating

O Dip Coating é uma das técnicas utilizadas no processo de preparação dos filmes finos [15,16]. Essa técnica consiste na aplicação de uma solução em um substrato, geralmente, como substrato, utiliza-se uma fina lâmina de vidro para fins de pesquisa. O substrato é mergulhado em um recipiente que contém a solução e em seguida retirado, repetindo o processo até atingir a espessura desejada. A técnica é uma forma popular de obtenção de filmes finos que são geralmente uniformes, e que podem ser depositados sobre superfícies planas ou cilíndricas. A Figura 3 ilustra a sequência utilizada para formar um filme sobre um substrato.

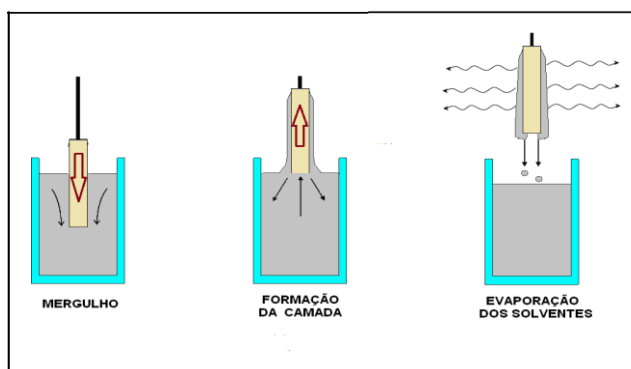


Figura 3: Ilustração da formação de uma camada do filme por meio da técnica de *Dip Coating* [15].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em duas etapas principais, a síntese de BaTiO₃ na forma de pó e de filmes finos. A síntese do pó foi o ponto de partida nesta pesquisa. Na fase inicial, os pós foram obtidos utilizando o método Pechini. Na etapa seguinte foram produzidos os filmes finos por Dip Coating, a partir da resina polimérica sintetizada também pelo método Pechini. Os precursores utilizados, neste trabalho, na síntese dos pós e filmes de BaTiO₃, estão discriminados na Tabela 1.

Tabela 1: Precursores utilizados na síntese de BaTiO₃.

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)	Fabricante
Acetato de Bário	C ₄ H ₆ BaO ₄	99,0	197,35	VETEC
Isopropóxido de Titânio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	97,0	284,02	ALDRICH
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	192,13	CAAL
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	99,0	62,07	CAAL

2.1 Síntese do pó de BaTiO₃

O processo de preparação do pó, utilizando o método Pechini, é ilustrado no fluxograma da Figura 4. Os pós foram sintetizados a partir da formação inicial de quelatos, com os citratos obtidos dos precursores, por meio da adição de ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico, AC). Após, foi adicionado o etilenoglicol (EG) para promover a polimerização, por intermédio da reação de poliesterificação, entre o citrato do íon metálico e o EG.

Os precursores, cátions Ti⁴⁺ e Ba²⁺, foram misturados em separado ao AC, previamente dissolvido em água destilada, na razão molar 1:6 para o titânio, e 1:3 para o bário. Essas soluções foram mantidas sob agitação e aquecidas (em torno de 90°C) até a dissolução completa dos cátions. Em seguida foi adicionado EG, na razão 3:2 em massa AC:EG. Nessa etapa o pH foi verificado ou alterado de ácido (valor 2), obtido durante a síntese da solução, para caráter básico (valor 9), por gotejamento de hidróxido de amônia diretamente sobre a solução.

Logo a seguir, a temperatura da solução foi elevada até 120°C, o que promoveu as reações de condensação, formando e eliminando simultaneamente moléculas de H₂O. Nesse momento uma mudança na coloração da solução foi observada, passando de esbranquiçada para transparente. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida com agitação uniforme. Após esta etapa foi realizada a termólise da cadeia polimérica, com o intuito de degradar termicamente a matéria orgânica, resultando na formação de um puff. Em seguida, o puff foi acondicionado em recipiente cerâmico para ser calcinado a temperaturas entre 400°C e 800°C por 10 horas.

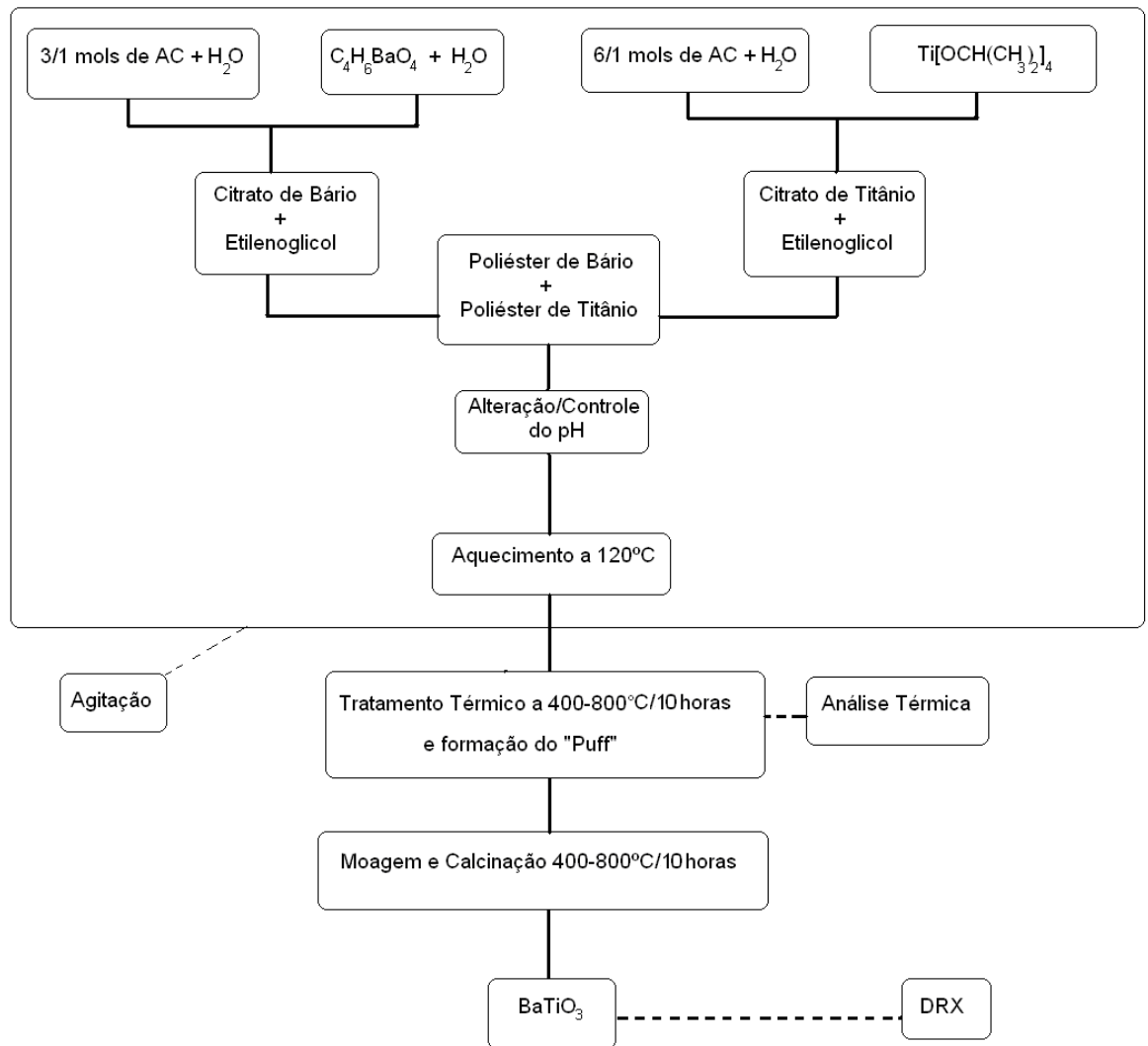


Figura 4: Fluxograma das etapas envolvidas para formação do pó de BaTiO₃.

Os parâmetros de obtenção dos pós e das caracterizações térmicas realizadas, por meio de Análise Térmica - TG/DSC (TG: Termogravimetria, DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura) estão relacionados na Tabela 2. Todas as amostras de pós foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX).

Tabela 2: Procedimentos e Técnicas adotadas no estudo das amostras de pó de BaTiO₃.

Procedimento/Técnica	AMOSTRAS				
	BT1	BT2	BT3	BT4	BT5
Temperatura do tratamento térmico	800°C	400°C	600°C	400°C	600°C
Tempo do tratamento térmico	10h	10h	10h	10h	10h
DSC-TG	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Intervalo de temperatura DSC-TG	25-1000°C	25-1000°C	25-1000°C	-	-
Taxa de aquecimento DSC-TG	5°C/min	10°C/mim	10°C/mim	-	-
Atmosfera da DSC-TG	Ar seco/N ₂	Ar seco	Ar seco	-	-

As amostras BT4 e BT6 foram produzidas utilizando os mesmos parâmetros de síntese das amostras BT2 e BT3 com alteração apenas no preparo inicial do citrato, o qual foi obtido através da adição em AC previamente diluído com o triplo em volume de água utilizado anteriormente. As análises térmicas e a difração de raios X permitiram definir parâmetros para a obtenção dos filmes finos amorfos de BaTiO₃.

Terminada a etapa de caracterização dos pós de BaTiO₃, por meio de TG/DTG/DSC e DRX, foi iniciado o processo de testes para a obtenção dos filmes finos com as resinas poliméricas das amostras BT2, BT3 e BT5

utilizadas para produção do pó na etapa anterior. Nesta etapa foi empregada a técnica Dip Coating, utilizando um equipamento home-made. Este é dotado de um sistema de hastes verticais e horizontais, no qual se encontra o dispositivo com uma garra do tipo “jacaré”, onde são fixados os substratos de vidro, um programa auxilia no movimento vertical de subida e descida da haste horizontal onde está a garra. O tempo e a velocidade de descida/subida (4cm/s) do substrato, assim como a duração dos mergulhos foram controlados por meio do computador, a frequência utilizada foi de 0,2 Hz, e o tempo de permanência em contato com a solução foi de 1,0 s. Para a obtenção dos filmes foi realizado um movimento de subida e descida contínuo do substrato na solução de BaTiO₃, mantendo uniforme a frequência de descida e de subida durante os mergulhos da lâmina. Após os testes, foram produzidos novos filmes finos de BT, com a síntese de novas soluções de BaTiO₃, denominadas BT6 e BT7. Os parâmetros utilizados para obtenção dos filmes e as técnicas de caracterização a que foram submetidos os filmes estão indicados na Tabela 3. A Figura 4 mostra o fluxograma das etapas utilizadas para a obtenção desses filmes.

Tabela 3: Parâmetros utilizados na obtenção e caracterização de filmes de BaTiO₃.

Procedimento/Técnica	AMOSTRAS							
	BT6	BT6	BT6	BT7	BT7	BT7	BT2	BT3
Número do filme fino	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura tratamento térmico	200°C	200°C	300°C	200°C	200°C	300°C	200°C	300°C
Tempo do tratamento térmico	10h	10h	10h	10h	10h	10h	10h	10h
Quantidade de mergulho	10 X	20 X	20 X	10 X	20 X	20 X	20 X	20 X
pH	2	2	2	9	9	9	2	9
Análises Realizadas								
A.F.M.	SIM	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO	NÃO

Os filmes finos de BaTiO₃ tiveram sua morfologia superficial analisada por AFM (Microscopia de Força Atômica), para avaliar a formação de possíveis fissuras, aglomerados, rugosidade e distribuição da solução de BT sobre o substrato, em consequência da mudança de temperatura de tratamento térmico dos filmes finos de BaTiO₃. A Figura 5 mostra o fluxograma das etapas utilizadas para a obtenção desses filmes.

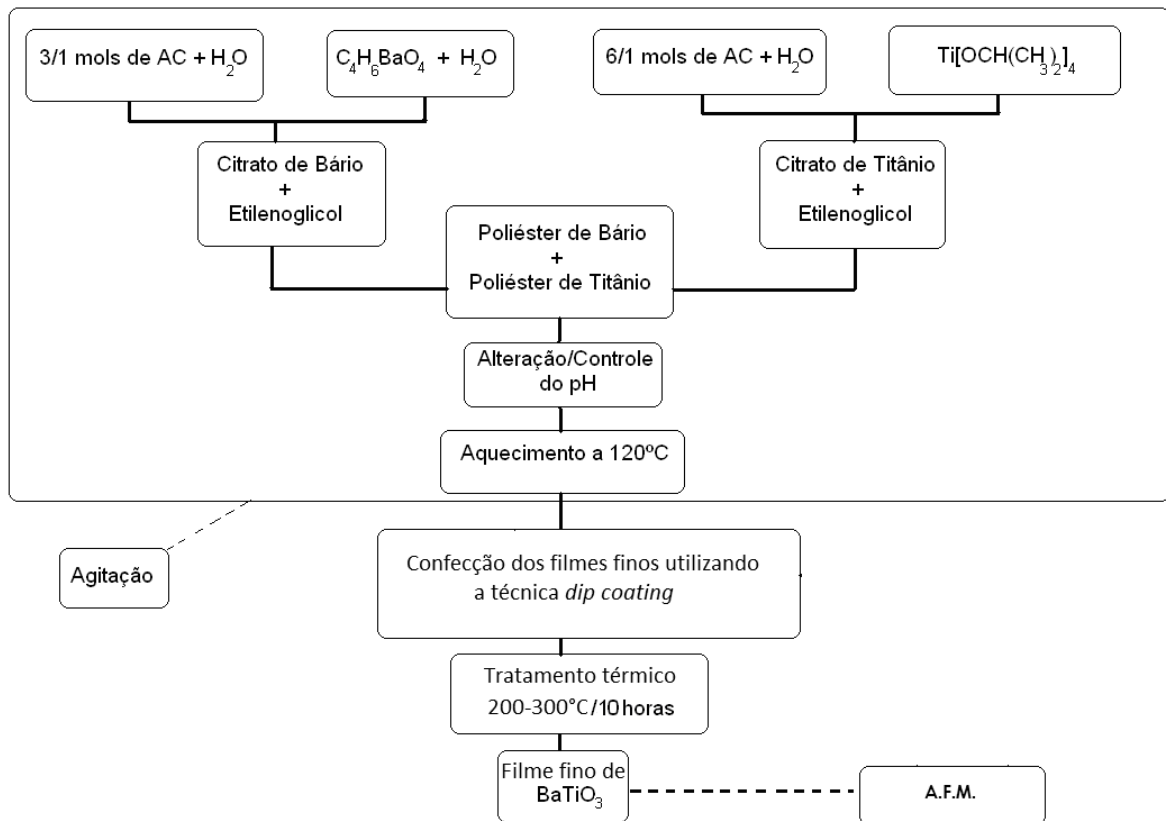


Figura 5: Fluxograma das etapas envolvidas para formação do filme de BaTiO₃.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Térmica para pó de BaTiO₃

O sistema utilizado para a análise térmica das amostras de pó de BT foi o modelo Netzsch STA 40, no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosferas de ar sintético (O₂/N₂ - 1/4) e de N₂, e empregando alumina como material de referência. Por meio das curvas de TG e DTG, foi possível determinar o intervalo da decomposição da solução. Por outro lado, a análise de DSC permitiu identificar quais ciclos térmicos de calcinação seriam ideais para obter o óxido amorfo.

A Figura 6 contém as curvas de DSC/TG do pó de BaTiO₃, amostra BT1. A curva de decomposição térmica dessa amostra é caracterizada por processos de múltiplas reações endotérmicas e exotérmicas (ver curva de DSC). A curva de TG mostra as perdas de massa desde a temperatura ambiente até aproximadamente 750°C.

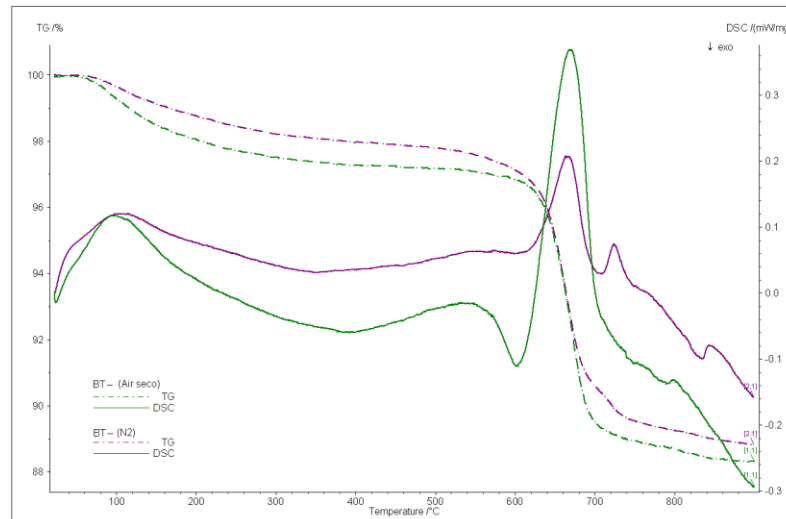


Figura 6: Análise Térmica (TG/DSC) da amostra BT1 em atmosfera de ar seco e de N₂. As linhas contínuas representam as curvas de DSC, e as tracejadas às curvas de TG (verde em atmosfera de ar seco, e vermelha em atmosfera de N₂ para ambas as condições).

Na curva de TG da Figura 6 observa-se uma primeira região, em torno de 100°C, onde existe uma perda de massa. Essa perda pode ser estar associada à eliminação da água existente na resina de BaTiO₃. Essa mesma curva sugere uma perda intensa de massa, a partir de 550°C, devido à pirólise da substância com liberação de CO₂. Esse processo de perda de massa na amostra pode ser interpretado, seguindo a Duran e colaboradores [17], que explicam esse processo de análise térmica, para o método Pechini, por meio de três etapas:

- i. Da temperatura ambiente até 190°C, é atribuída principalmente a reações de desidratação do polímero;
- ii. Na etapa seguinte, de 190°C a 600°C, ocorrem principalmente as reações de combustão/oxidação seguidas por formação de fases intermediárias de Carbonato de Bário (BaCO₃);
- iii. No terceiro intervalo, compreendendo entre 600°C e 750°C, há principalmente a quebra das últimas cadeias orgânicas e a formação da fase cristalina.

Uma diferença notável nas curvas de TG/DSC da Figura 6 é percebida quando se modifica a atmosfera interna de ar seco para gás nitrogênio. No caso da utilização de ar seco temos um pico exotérmico em aproximadamente 600°C (linha contínua verde), o que não é observado na atmosfera de N₂. No entanto, para atmosfera de N₂ pode ser notado um pico endotérmico em aproximadamente 720°C (linha contínua vermelha), que não é detectado em atmosfera de ar seco.

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas (TG) e de sua derivada (DTG) da perda de massa em função da temperatura para as amostras BT2 e BT3, respectivamente. Pode-se observar que as decomposições são muito semelhantes a da amostra BT1 (vide Figura 6), evidenciando que as principais perdas de massa ocorrem na faixa de temperatura de 600°C a 700°C. O anterior sugere um mesmo comportamento durante a decomposição dos precursores poliméricos para diferentes temperaturas de tratamento térmico dos pós de BT. Nas curvas de DSC das amostras BT2 e BT3, o pico endotérmico, observado entre 600°C e 700°C, refere-se à decomposição do carbonato de bário e à formação dos titanatos, como constatado por Hennings e Mayer [18], nas observações das curvas de DSC de suas amostras.

A análise térmica realizada para as amostras BT1, BT2 e BT3 indica um comportamento semelhante no que se refere às curvas de TG, DTG e DSC, estudadas na mesma faixa de temperatura. Observa-se também que a partir de 700°C não há formação de nenhum pico significativo nas curvas de DSC, contudo ocorrem ainda perdas de massa, que podem estar relacionadas à quebra das moléculas do carbonato de bário residual formando o titanato de bário, como pode ser observado na curva de TG das figuras 6 a 8. Esses resultados sugerem a formação de fase cristalina para o pó de BaTiO₃ a partir de 630°C, e a eliminação de praticamente toda matéria orgânica a partir de 750°C [19].

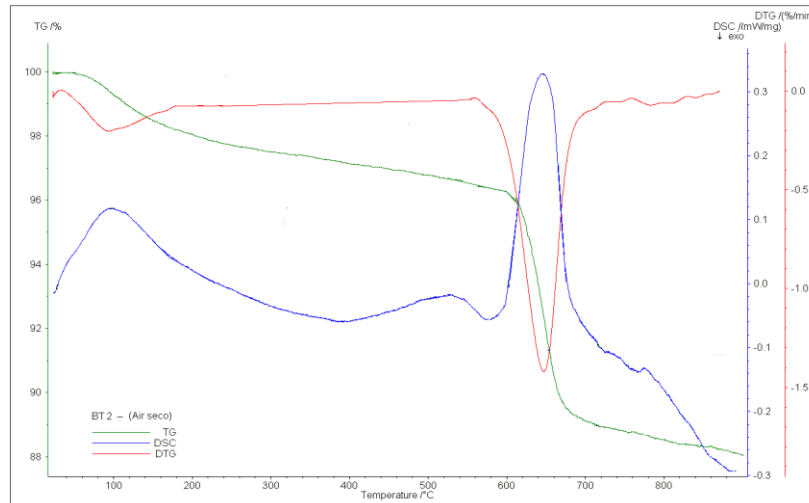


Figura 7: Análise Térmica de TG/DTG/DSC para a amostra BT2 em atmosfera de ar seco.

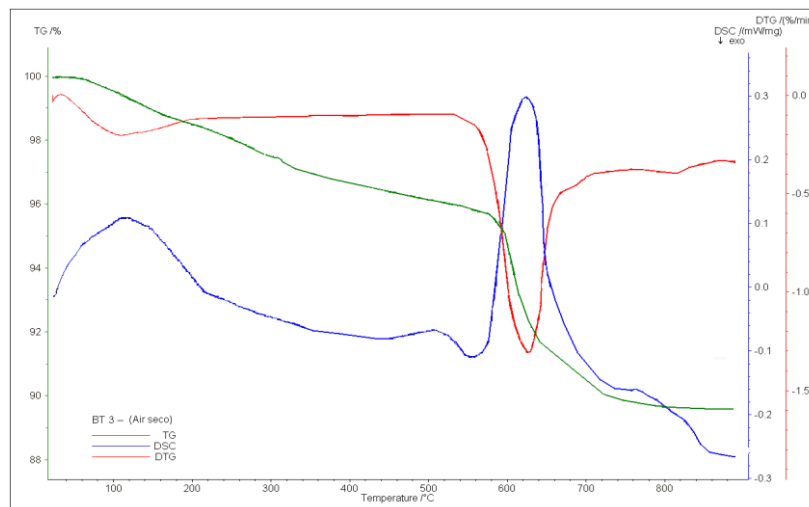


Figura 8: Análise Térmica de TG/DTG/DSC para a amostra BT3 em atmosfera de ar seco.

3.2 Difratometria de raios X para pó de BaTiO₃

Com base nos resultados da análise térmica, os pós de BaTiO₃ foram calcinados em temperaturas que variaram de 400°C a 800°C por algumas horas, para obter pós amorfos e adquirir mais informações a respeito da temperatura onde ocorre a formação da fase cristalina, isto é, para a determinação da evolução da formação das fases do titanato de bário. Os difratogramas foram obtidos em modo de varredura contínuo em um difratômetro Shimadzu–XRD-7000, com radiação CuK α , monocromática, mantendo-se tensão constante e varredura sincronizada no intervalo 2 θ de 20° a 80° e passo de 0,02°.

Para a amostra BT1 o difratograma sugere a formação da fase de BaTiO₃ e de BaCO₃ (Figura 9), segundo dados cristalográficos do Centro Internacional de Dados de Difração, JCPDS [20].

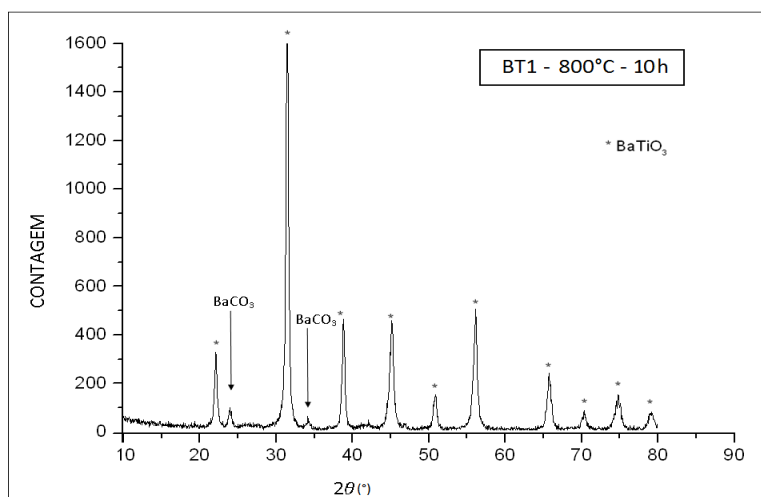


Figura 9: Difratoograma para amostra BT1 tratada em 800°C por 10 horas. Os picos identificados com “*” são característicos do titanato de bário.

Os difratogramas dos pós sintetizados em função da temperatura de tratamento de calcinação para um mesmo tempo de tratamento (10 h), são mostrados nas Figuras 10, 11, 12 e 13. Os picos identificados com “*” são característicos do titanato de bário, conforme dados do JCPDS (fichas número 31-0174 e 05-0626). Na figura 11, observamos um aumento da linha espectral próxima do ângulo de 30°. Esse incremento sugere uma maior cristalinidade e também um aumento do tamanho do cristalito provocado pelo incremento da temperatura de calcinação entre a amostra BT2 e BT3. Os difratogramas indicam também a presença de BaCO₃ nas amostras BT1, BT3, BT4 e BT6. Comparando os difratogramas de todas as amostras observamos que a mudança na temperatura de tratamento térmico para a obtenção do pó não impediu a formação de BaCO₃.

Nos difratogramas das Figuras 9 a 11 é observada a formação de apenas um pico próximo a 45° em 2θ, o que segundo Baeten e outros [21], sugere a formação de titanato com fase cúbica, já que para a fase 100% tetragonal seriam detectados dois picos próximos entre 44° e 47°. A variação da quantidade de água, usada na dissolução do AC, não favorece a formação do titanato bário na sua fase pura, como observado nas amostras BT4 e BT6. Esse aumento da água promove o “sequestro” dos íons de titânio impossibilitando a formação do titanato de bário. Nos difratogramas das amostras BT4 e BT6, Figuras 12 e 13, respectivamente, foi observado somente a formação de BaCO₃, segundo as fichas cristalográficas número 80-1489 para amostra BT4, e número 01-0506, para amostra BT6. Outro fator que poderia ter limitado a formação da fase pura do BaTiO₃ refere-se a umidade externa, já que as partículas de água presentes na atmosfera poderiam também sequestrar o titânio do isopropóxido, não permitindo a sua ligação com o bário para formação do BaTiO₃. A partir dos difratogramas e utilizando a equação de Scherrer foi calculado o tamanho de grão dos pós que resultaram ser da ordem de 20 nm.

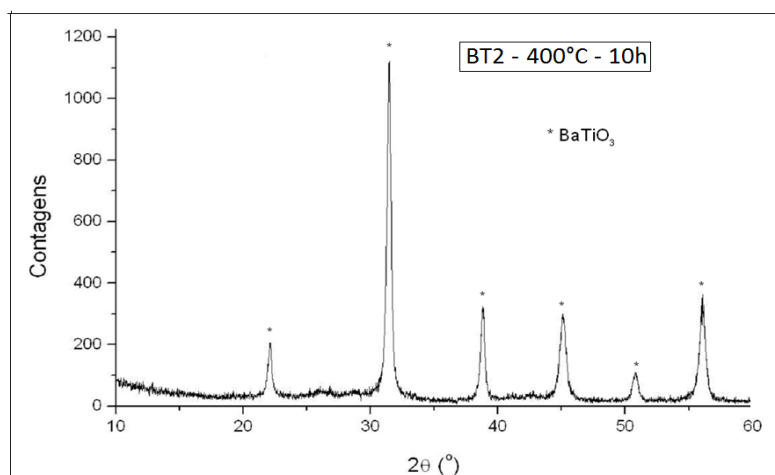


Figura 10: Difratoograma para BT2 tratada em 400°C por 10 horas.

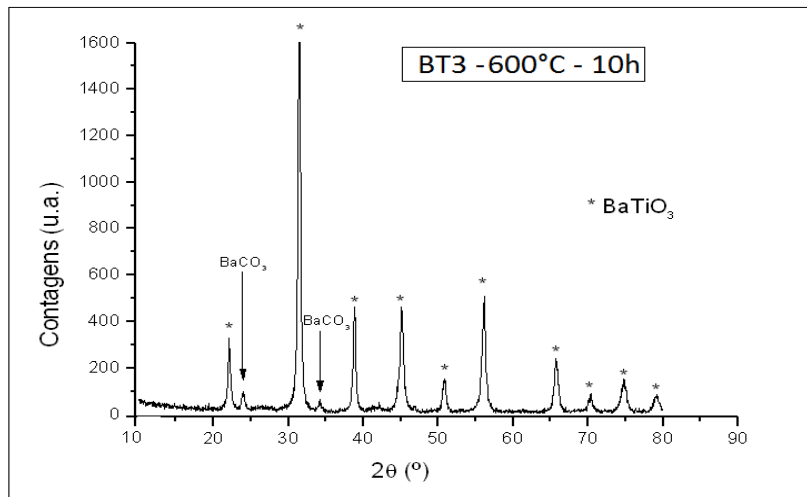


Figura 11: Difratoograma para BT3 tratada em 600°C por 10 horas.

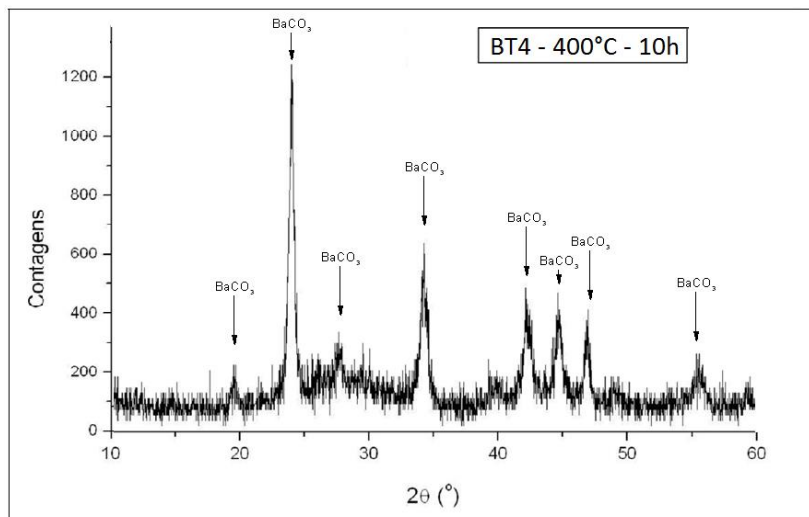


Figura 12: Difratoograma para BT4 tratada em 400°C por 10 horas.

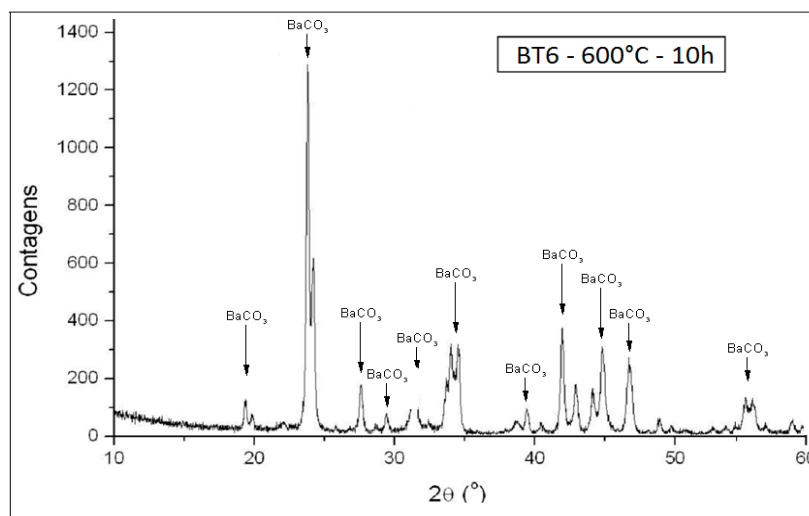


Figura 13: Difratoograma para BT6 tratada em 600°C por 10 horas.

3.3 Caracterização morfológica de filmes finos de BaTiO₃

A Figura 14 mostra fotografias dos filmes obtidos com as soluções BT6 e BT7. A maior diferença visual encontrada nos filmes finos de BaTiO₃, refere-se a coloração final do filme. Uma coloração âmbar é observada em filmes produzidos a partir das soluções ácidas, pH 2; enquanto uma vermelha escura é obtida nos filmes a partir das soluções básicas, pH 9.

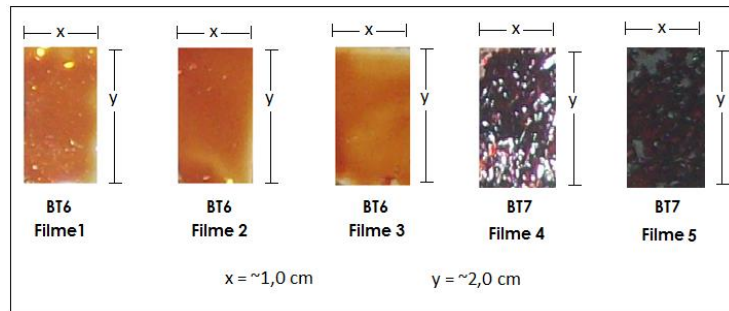


Figura 14: Fotografia de filmes finos de BaTiO₃ obtidos a partir das soluções BT6 e BT7.

A morfologia dos filmes finos de BaTiO₃ foi analisada utilizando a técnica de Microscopia por Força Atômica (AFM) [22, 23]. A microestrutura foi observada por meio de um sistema Shimadzu SPM 9600, no modo não-contato, prevalecendo as forças atrativas entre amostra e ponteira da sonda. Os filmes foram analisados em temperatura ambiente.

A Figura 15 mostra as imagens do filme 1 de BT6, analisado numa área de 1,0 x 1,0 µm. Na Figura 15(a), uma imagem superficial do filme é representada, mostrando baixa formação de aglomerados de partículas de BaTiO₃. Alguns pontos da superfície apresentam uma maior elevação, com alguns micrômetros de altura. Observa-se também uma boa distribuição da solução no substrato e que nenhuma fissura significativa foi formada nesse filme. Na Figura 15(b), a imagem tridimensional da área estudada releva uma ligeira rugosidade, cuja dimensão média é de 2,78 nm, e evidencia uma estrutura granular do filme, com grãos de crescimento na ordem de 0,1 µm.

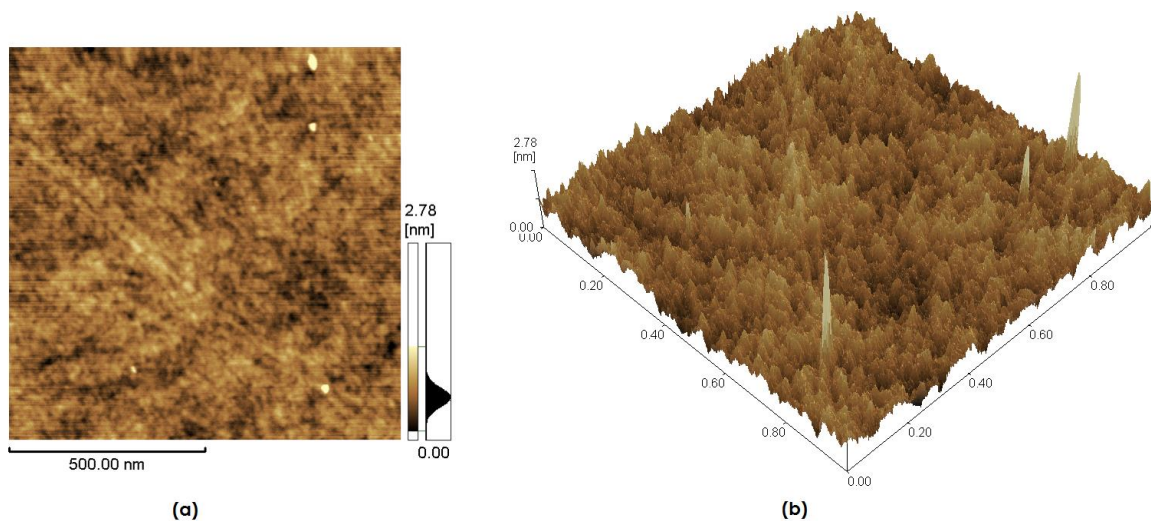


Figura 15: Imagem de AFM (a) da superfície do Filme 1 BT6, (b) tridimensional do Filme 1 BT6.

A Figura 16 ilustra as imagens de AFM do filme 2 de BT6 analisado numa área de 5,0 x 5,0 µm. O aumento na dimensão da área analisada é em razão de existir aglomerado de partículas com dimensões maiores que os encontrados no filme 1 de BT6.

Na Figura 16(a) é observada a formação de uma fissura, cuja causa, não está determinada completamente, podendo estar associada a algum defeito na superfície do substrato, ou algum fator durante o processo de crescimento do filme. Na Figura 16(b) temos a imagem tridimensional deste filme, revelando uma rugosidade ligeiramente acentuada em comparação com o filme anterior, BT6.

As imagens de AFM, numa área de 5,0 x 5,0 µm, para o filme 3 de BT6 estão indicadas na Figura 17. Pode ser notada, na Figura 17(a), uma configuração superficial com diferentes profundidades, que podem ser

devidas a deposição da resina polimérica sobre o substrato, durante a formação das multicamadas. Um significativo aumento da rugosidade, em média 27,34 nm, pode ser visualizado quando comparada com a da amostra 1 de BT6. Essa elevação em alguns pontos específicos da superfície pode ter sido originada pelo aumento da temperatura de tratamento térmico do filme fino.

As Figuras 18 e 19 ilustram as imagens de AFM das amostras filme 5 e filme 6 de BT7, respectivamente, nelas pode ser observado também a formação de aglomerados de partículas de BaTiO₃ de diferentes tamanhos. Além disso, é constatado também um aumento de rugosidade de até 9 vezes, com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

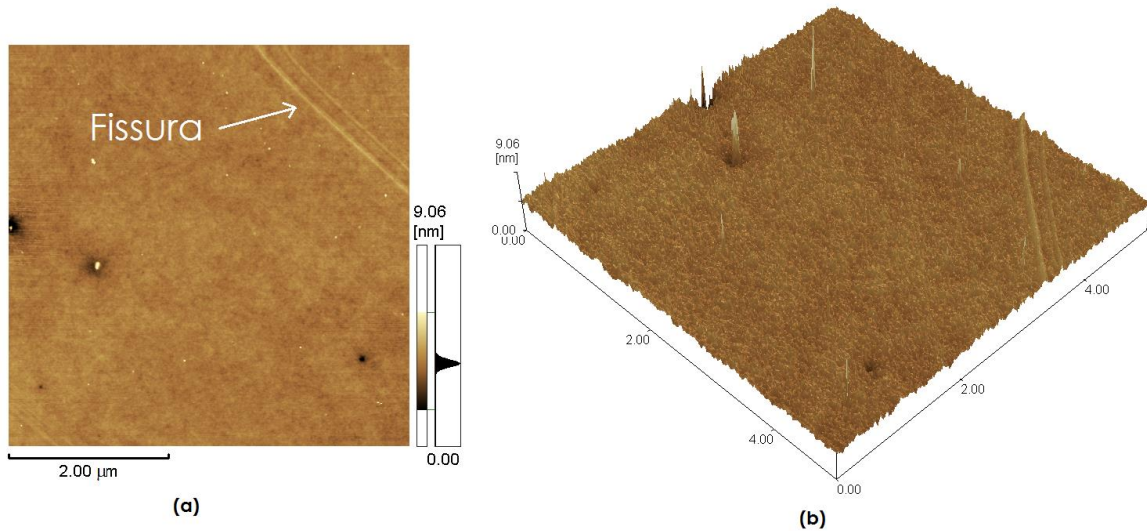


Figura 16: Imagem de AFM (a) da superfície do Filme 2 BT6, (b) tridimensional do Filme 2 BT6.

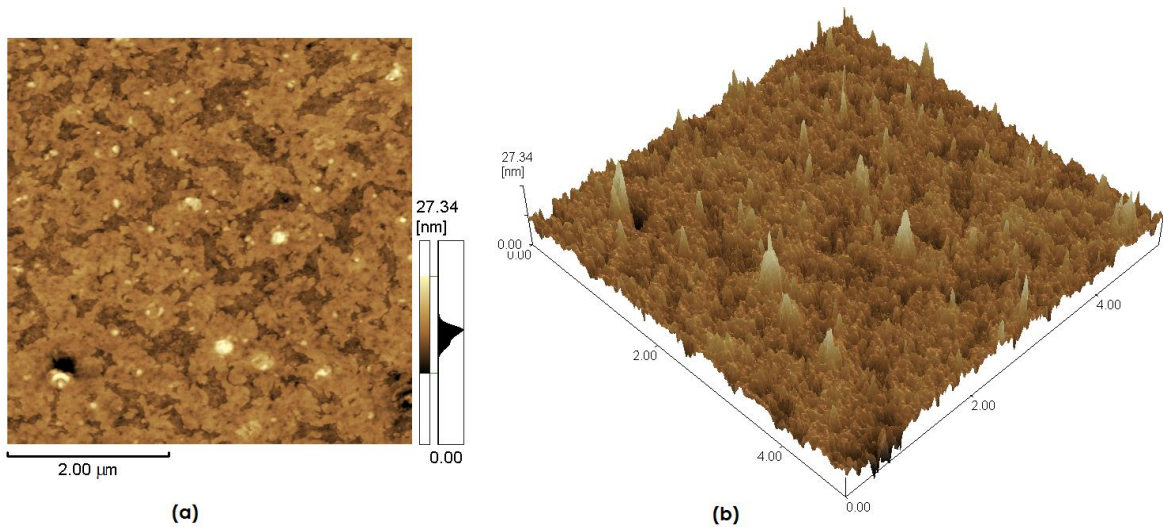


Figura 17. Imagem de AFM (a) da superfície do Filme 3 BT6, (b) tridimensional do Filme 3 BT6.

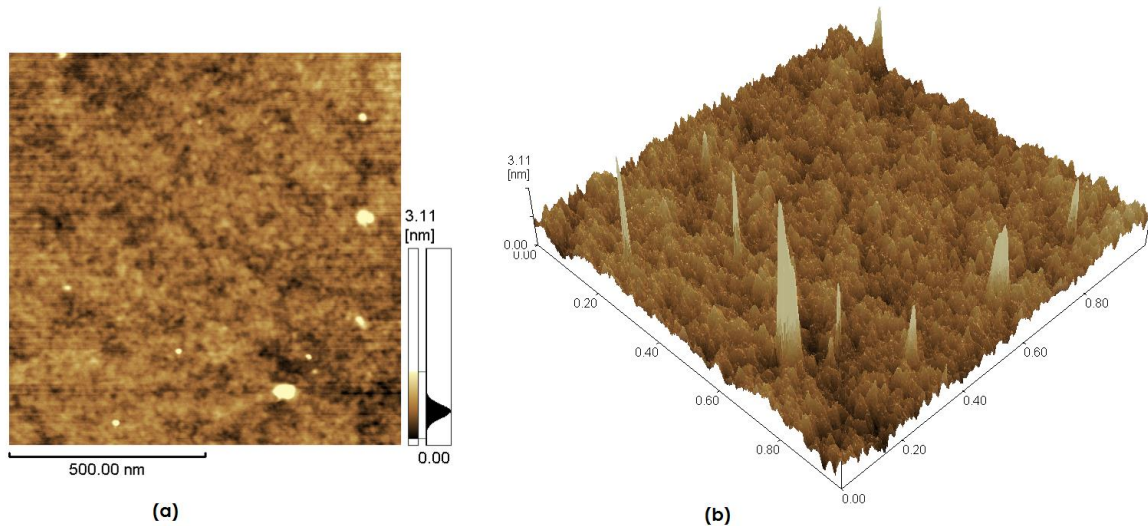


Figura 18: Imagem de AFM (a) da superfície do Filme 5 BT7, (b) tridimensional do Filme 5 BT7.

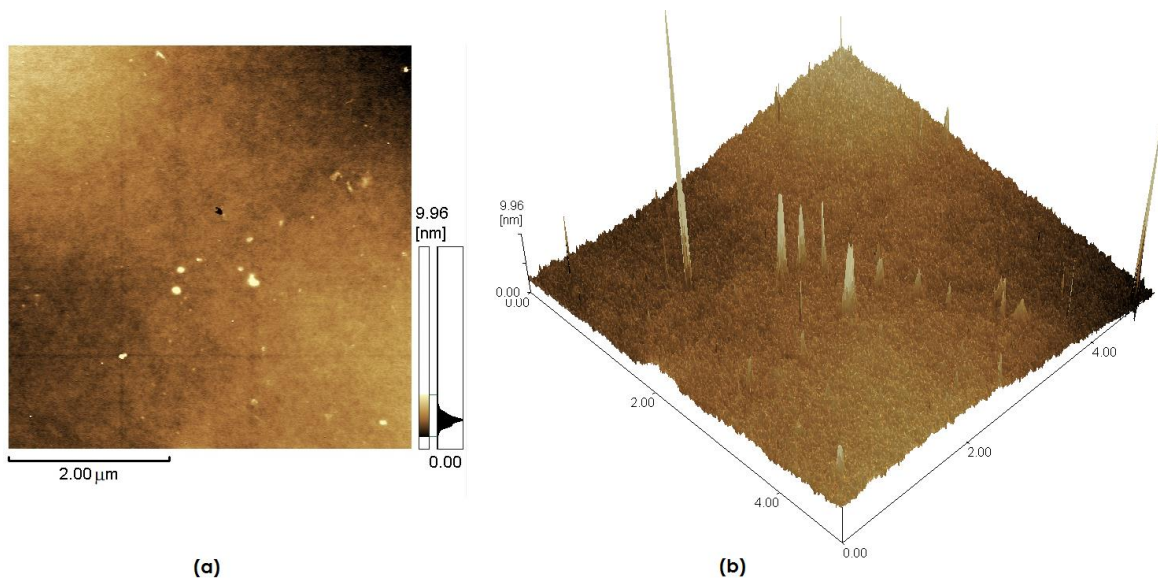


Figura 19: Imagem de AFM (a) da superfície do Filme 6 BT7, (b) tridimensional do Filme 6 BT7.

As caracterizações por AFM revelam que os filmes apresentam boa uniformidade na distribuição da solução de BaTiO₃ sobre o substrato de vidro. Também pode ser verificada a formação de aglomerados de partículas nos filmes, e alteração na sua rugosidade conforme a temperatura de tratamento térmico. Ressalta-se que a morfologia dos filmes analisados não apresentou diferenças significativas em função da alteração do pH, de ácido para básico.

4 CONCLUSÕES

Pós e filmes finos de BaTiO₃ foram sintetizados por meio da técnica de precursores polimérico, método Pechini. Todas as amostras de pó se comportaram de forma semelhante em relação às propriedades térmicas e estruturais analisadas. A análise DRX para os pós demonstrou formação da fase pura de titanato de bário, mantida a temperatura entre 400°C e 800°C no tratamento térmico, por 10 horas; assim como revelou a presença de carbonato de bário, para algumas amostras. A formação desta fase indesejada está relacionada ao sequestro do titânio pela água utilizada ou presente na atmosfera devido a uma umidade mais elevada. Os filmes finos analisados por AFM apresentaram boa distribuição da solução de BaTiO₃ gerando uma superfície uniforme sobre o substrato utilizado. Pequenas aglomerações de partículas foram constatadas em praticamente todos os filmes, em maior ou menor número, sendo muito difícil sua completa remoção. Já a rugosidade da superfície sofre alterações significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico

dos filmes, tornando-se maior quanto maior foi o aumento na temperatura. A alteração do pH não revelou alteração significativa na morfologia dos filmes analisados.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Dr. Luiz Fernando Cótica, por sua colaboração na fase inicial deste trabalho; ao Dr. Antônio Medina, pelas análises térmicas e ao técnico Nilson B. Sabino, pelas medidas de AFM.

6 BIBLIOGRAFIA

- [01] LEITE, E.R., PONTES, F.M., LEE, E.J.H., et al., “A novel approach for the development of photoluminescent material”. *Applied physics A*, v. 74, n.4, pp. 529-532. Dec. 2001.
- [2] LEITE, E.R., CARREÑO, N.L.V., SANTOS, L.P.S., et al., “Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems”. *Applied physics A*, v. 73, n.5, pp. 567-569. June 2001.
- [3] MAMBRINI, G. P., MOREIRA, M. L., GURGEL, M. F. C., et al., “Photoluminescence of Barium Titanate and Barium Zirconate in Multilayer Disordered Thin Films at Room temperature”. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n.38, pp. 8938–8942. 2008.
- [4] BRITO, S. L. M., GOUVÊA, D. “Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos”, *Cerâmica*, v. 56, n. 339, July 2010.
- [5] SPORN, D., MERKLEIN, S., GROND, W., “Sol-gel processing of perovskite thin films”. *Microelectronic engineering*, v. 29, n.1- 4, pp. 161-168. 1995.
- [6] SADHANA, K., KRISHNAVENI, T., PRAVEENA, K., et al., “Microwave sintering of nanobarium titanate”, *Scripta materialia*, v. 59, n.5, pp. 495-498, April 2008.
- [7] CALLISTER, D.W. Jr. “Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais”. 2 ed., São Paulo, LTC Ltda, 2006.
- [8] YU, P., CUI, B., SHI, Q., “Preparation and characterizations of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant”, *Materials science & engineering A*, v. 473, n.1-2, pp. 34-41. Mar. 2007.
- [9] ASKELAND, D.R., PHULÉ, P.P., “Ciência e Engenharia dos Materiais”, 1 ed., São Paulo, Cengage Learning, 2008.
- [10] TANG, B., ZHANG, S.R., YUAN, Y., et al., “Influence of tetragonality and secondary phase on the Curie temperature for barium titanate ceramics”. *Mater electron*, v. 19, n.11, pp.1109-1113, Nov. 2007.
- [11] BERNARDI, M. I. B., ANTONELLI, E., LOURENÇO, A.B., et al., “BaTi_{1-x}Zr_xO₃ nanopowders prepared by the modified pechini method”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n.3, pp. 725-730, 2007.
- [12] ANTONELLI, E., BERNARDI, M. I. B., HERNANDES, A. C., “Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas (BaZr₃ nanometric powders: preparation and characterization of ceramics)”, *Cerâmica*, v. 51, n. 320, pp. 430-435, 2005.
- [13] RAPOSO, M., PONTES, R. S., MATTOSO, L. H. C., et al., “Kinetics Of Adsorption Of Poly(O-Methoxyaniline) Self-Assembled Films”. *Macromolecules*, v. 30, n. 20, pp. 6095-6101, 1997.
- [14] ATKINS, P., JONES, L., “Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente”. 3 ed., Porto Alegre, Bookman, 2006.
- [15] HUANG, Y., LIN, J., DU, H., et al., “Preparation and photoluminescence properties of ZnO/amorphous-BaTiO₃ thin-films by sol-gel process”. *Materials letters*, v. 60, n.29-30, pp. 3818-3821, 2006.
- [16] BADHEKA, P., QI, L., LEE, B.I., “Phase transition in barium titanate nanocrystals by chemical treatment”. *Journal of the European ceramic society*, v. 26, n.8, pp. 1393-1400. March 2005.
- [17] DURAN P., CAPEL F., TARTAJ J., “Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO₃ as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method”. *Journal Materials Res*, v. 24, n.9, pp. 2619-2629. 2004.
- [18] HENNINGS, D., MAYER, W., “Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into Barium Titanate”. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 26, n.4, pp.329-338, 1978.
- [19] ARYA, P.R., JHA, P., SUBBANNA, G.N., et al., “Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates”, *Materials research bulletin*, v. 38, n.4, pp. 617-628, Dec. 2002.
- [20] Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard; *PCPDFWIN* version 2.2, June 2001. Copyright © 2001
- [21] BAETEN, F., DERKS, B., COPPENS, W., et al., “Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n.4-5, pp.589-592. Aug. 2005.

- [22] MARCOS, P.J.B., “Efeitos de superfície na síntese e estabilização de materiais cerâmicos à base de ZrO_2 sintetizados pelo método Pechini”. Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- [23] MANCINI, M. W., PAULIN FILHO, P. I., “Potential barriers mapping by atomic force microscopy in lanthanum doped $BaTiO_3$ based ceramics”, *Cerâmica*, v. 53, n. 326, pp.147-152, April/June 2007.