

Filmes finos de Titanato de Chumbo e Lantânio - PLT: influência do pH

(Thin films of Lead Lanthanum Titanate - PLT: the influence of pH)

J. H. G. Rangel¹, F. M. L. Pontes¹, E. R. Leite¹, J. A. Varela²

¹Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

Departamento de Química - Universidade Federal de S. Carlos

C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - Araraquara, SP

Resumo

Filmes finos de PbTiO_3 dopados com 27% de lantânio, depositados em substratos MgO (100), foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). As resinas, das quais são obtidos os filmes, ao término do processo apresentam pH entre 2-3. Este fato promove o aparecimento de cristais de citrato de Pb (favorecido pelo meio ácido). Para evitar tal problema, o pH da resina foi mantido entre 7-8 pela adição de hidróxido de amônio. O surgimento de regiões mais ricas em chumbo pode ser visto por intermédio de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e confirmada pela análise de EDS. A Microscopia de Força Atômica (MFA) também foi utilizada na observação da superfície dos filmes.

Palavras-chave: filmes finos, titanato de chumbo.

Abstract

Thin films of PbTiO_3 doped with 27% of lanthanum, deposited in MgO (100) substrates, were prepared by the Pechini method. The thin films present pH between 2 and 3 at the end of the process, with the appearance of crystals of Pb citrate due to the acid medium. To avoid this problem, the pH of the resin was kept between 7 and 8 by addition of ammonium hydroxide. The appearance of lead rich areas can be seen by Scanning Electron Microscopy (SEM) and confirmed by EDX analysis. Atomic Force Microscopy (AFM) observation was also carried out on the film surface.

Keywords: thin films, lead titanate.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, filmes finos ferroelétricos têm se tornado promissores para uso em dispositivos eletroópticos por causa de suas interessantes propriedades [1-3]. Entre estes filmes ferroelétricos, BaTiO_3 (BT) e PbTiO_3 (PT) são particularmente interessantes devido as suas altas constantes dielétricas [4-12].

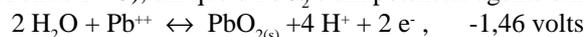
O PbTiO_3 é um material que apresenta alta anisotropia cristalina, quando na forma tetragonal, boas propriedades eletroópticas e alto índice de refração. Estas propriedades o tornam um bom candidato para guia de onda ou mesmo uso em dispositivos ópticos, tais como moduladores e dobradores de frequência [13]. Contudo, a transformação de fase cúbica para tetragonal a 490 °C, que envolve uma variação volumétrica de $\cong 6\%$, promove o aparecimento de uma grande quantidade de defeitos no filme, o que compromete suas propriedades ópticas.

Foi mostrado que a dopagem de filmes finos de PT com lantânio (PLT) modifica a orientação no eixo c , levando a apresentar boas propriedades piroelétricas [14, 15]. Por outro lado, foi também mostrada a dificuldade na preparação de filmes finos PLT orientados no eixo c em regiões ricas em La. Porém, dos filmes finos PLT orientados em c com composição rica em La espera-se excelente comportamento piroelétrico. A preparação de filmes finos PLT, altamente orientados em c , contendo 15% de La depositados em

substrato Pt/MgO usando “rf-Magnetron sputtering”, e com excelentes propriedades piroelétrica, dielétrica e ferroelétrica foi reportada [16].

Métodos químicos empregando a técnica sol-gel [17] têm chamado uma considerável atenção por causa de suas vantagens, tais como: baixa temperatura de síntese, fácil controle da composição, homogeneidade, fácil fabricação de filmes finos de grande área, baixo custo e curto ciclo de fabricação. O processo sol-gel, porém, é dificultado ao se aplicar à preparação dos filmes finos de PLT, já que o alcóxido do metal correspondente é altamente sensível a umidade. A manipulação deste material deve ser realizada em uma atmosfera seca [18].

O processo Pechini [19] consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com ácido carboxílico (preferencialmente ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etileno glicol). O objetivo é a distribuição dos cátions aleatoriamente, em nível atômico, na estrutura polimérica [20]. Entretanto, este método conduz a soluções ácidas (pH entre 1 – 3), em que o PbO_2 é um potencial agente oxidante:



e torna-se ainda mais forte em presença de ácidos concentrados e ainda produz a precipitação dos ânions com os cátions Pb^{++} [21].

Nesta trabalho, filmes finos de PbTiO_3 modificado com lantânio, X-PLT ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$) foram preparados pelo método Pechini com

pH 1 e 8 e com a concentração de La correspondente a $X = 27$.

EXPERIMENTAL

Os filmes de 27-PLT foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), de modo que preparou-se uma solução aquosa baseado no poliéster processado a partir do citrato de titânio, acetato de chumbo e óxido de lantânio como ilustrado na Fig. 1. O controle de pH foi feito adicionando-se NH_4OH antes da adição do etilenoglicol. A viscosidade foi mantida entre 19-20 mPas.

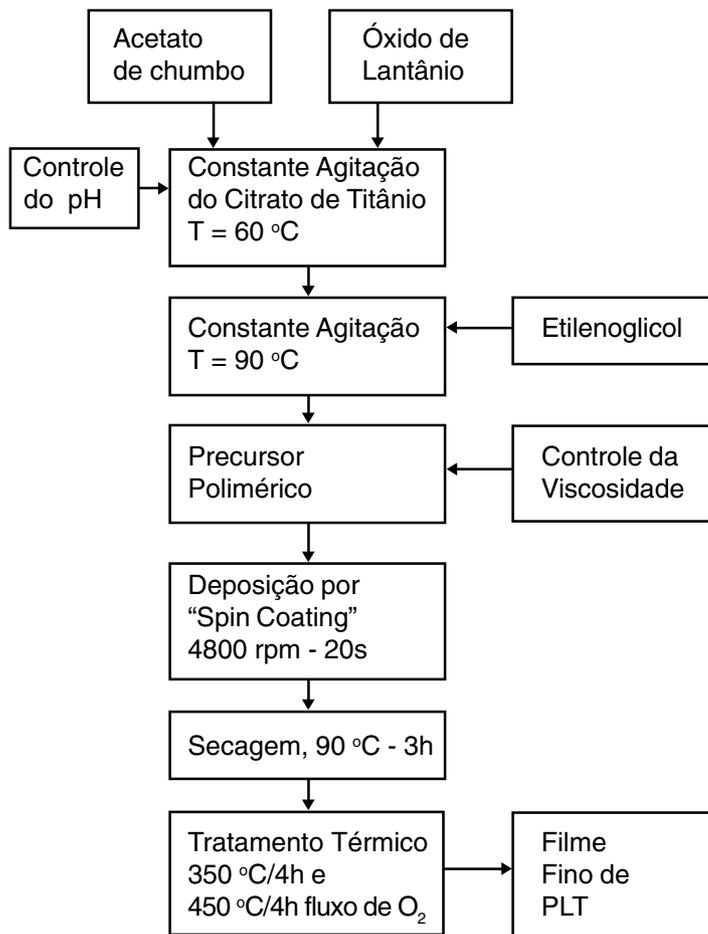


Figura 1: Fluxograma de preparação dos filmes finos de PLT.

Estas soluções foram depositadas em substratos de MgO (100) por "spin coating" usando spin coater (Headway Research Inc., 1-EC101DT-R790) a 4800 rpm por 20 s. A camada depositada foi secada a 120°C , em uma placa aquecedora por 20 min. O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular convencional em duas etapas: I - 325°C à taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 8 horas, para eliminação do material orgânico e II - 450°C à taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ com patamar de 4 horas, para obtenção da fase cristalina. As condições de pirólise foram baseadas em análises termogravimétrica e análise térmica diferencial (Netzsch, STA 409) característicos para as resinas de PLT secas a 80°C , ilustradas na Fig. 2. Análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Zeiss DSM940A) e mapeamento da superfície por microanálise (EDS) foram realizadas. Na análise de superfície utilizou-se a microscopia de força atômica (MFA) (Nonoscope III - A, Digital Instruments).

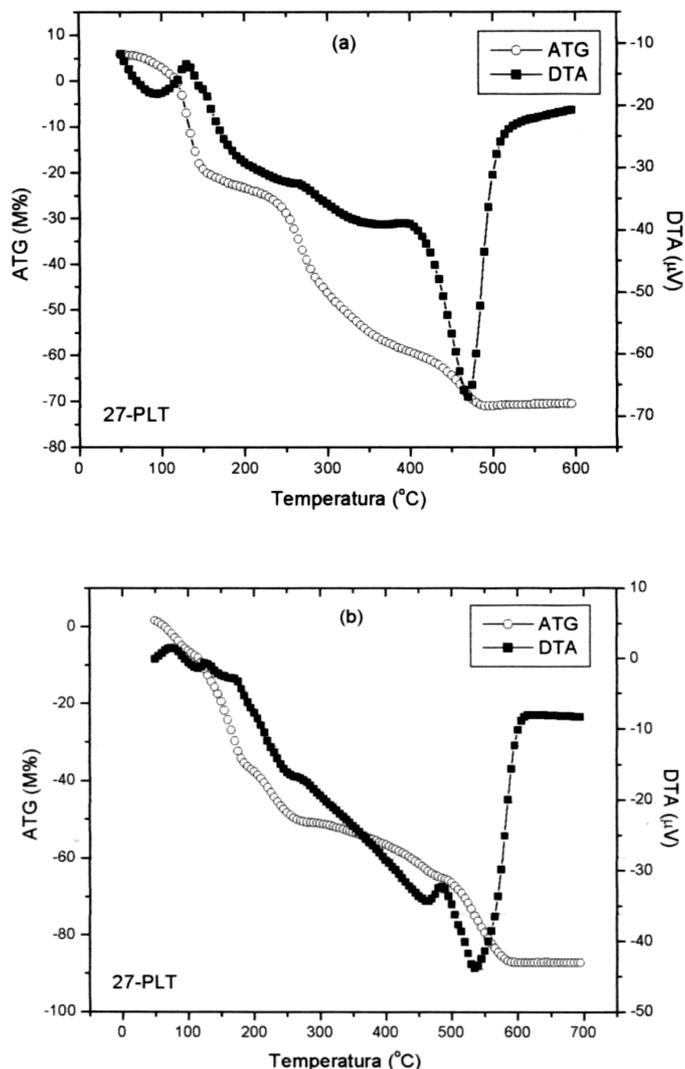


Figura 2: Curvas de TGA e DTA das resinas 27-PLT gel tratadas a 80°C (a) em $\text{pH}=1$, (b) em $\text{pH}=8$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises termogravimétricas para as resinas de $\text{pH} \cong 1$ demonstram uma maior facilidade na eliminação dos "orgânicos", que se verifica pela menor temperatura final de perda de massa e menor percentual de perda, quando relacionados com as análises das resinas de $\text{pH} \cong 8$, que se explica pelo fato do meio básico favorecer a aproximação dos grupos (citratos), tornando mais fácil o papel do etilenoglicol. Enquanto que, no meio ácido o afastamento entre os grupos causa uma maior facilidade na eliminação dos "orgânicos" por dificultar uma melhor polimerização por parte do etilenoglicol e, como consequência, a formação de pequenos cristais de Pb^{2+} , o que causa a formação de aglomerados nos filmes depositados a partir das referidas resinas. Com base nos dados de análise térmica diferencial pode-se constatar que o efeito da presença do La é de diminuir a temperatura em que surgem os picos atribuídos à formação de fase nas resinas de ambos os pHs.

Os filmes finos depositados a partir da resina 27-PLT de $\text{pH} = 1$ apresentam na superfície a formação de aglomerados de forma circular, o que não se verifica nos filmes depositados a partir da resina de $\text{pH} = 8$, visto por MFA e ilustrado nas Figs. 3a a 3c. A MFA

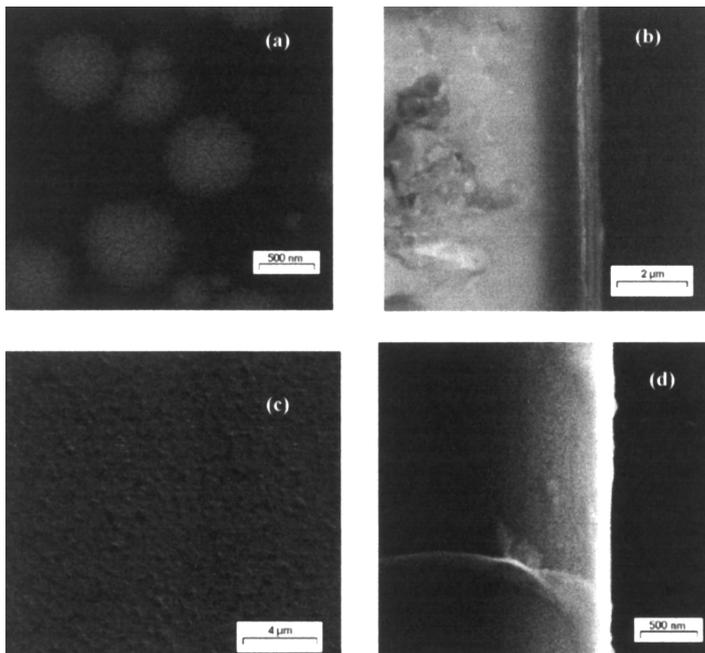


Figura 3: MEV das superfície (a) e espessura (b) do filme 27-PLT (pH = 1) e superfície (c) e espessura (d) do filme 27-PLT (pH = 8) depositados por “spin-coating” em MgO (100) e tratados termicamente a 450 °C/4h sob fluxo de O₂.

mostra também que o filme depositado a partir da resina de pH = 8, apresenta-se livre da formação de aglomerados porém, com rugosidade maior que a do filme proveniente da resina de pH = 1.

A análise por MEV, Figs. 4a a 4c, demonstra a obtenção de filmes com boa adesão (filme-substrato) e que apesar de se manter as mesmas condições de deposição e tratamento térmico, os filmes apresentam diferentes espessuras. Observa-se ainda a presença de círculos na superfície do filme obtido a partir da resina de pH = 1, atribuído à formação de regiões mais ricas em chumbo. Tal afirmação é baseada na microanálise por EDS, ilustrada na Fig. 5. Fica claro na análise microestrutural que em pH = 1 ocorre a segregação de fase rica em chumbo, levando à heterogeneidade química.

CONCLUSÕES

As resinas, preparadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), de pH = 1 apresentam tendência à formação de cristais de citrato de chumbo de difícil dissolução em meio ácido. Durante o tratamento térmico, os cristais formados geram regiões mais ricas em chumbo. Nas resinas preparadas pelo mesmo método, mas com pH = 8, a formação de cristais não ocorre, o que leva à formação de filmes livres de aglomerados. Embora as mesmas condições de deposição e tratamento térmico resultem em filmes com dife-

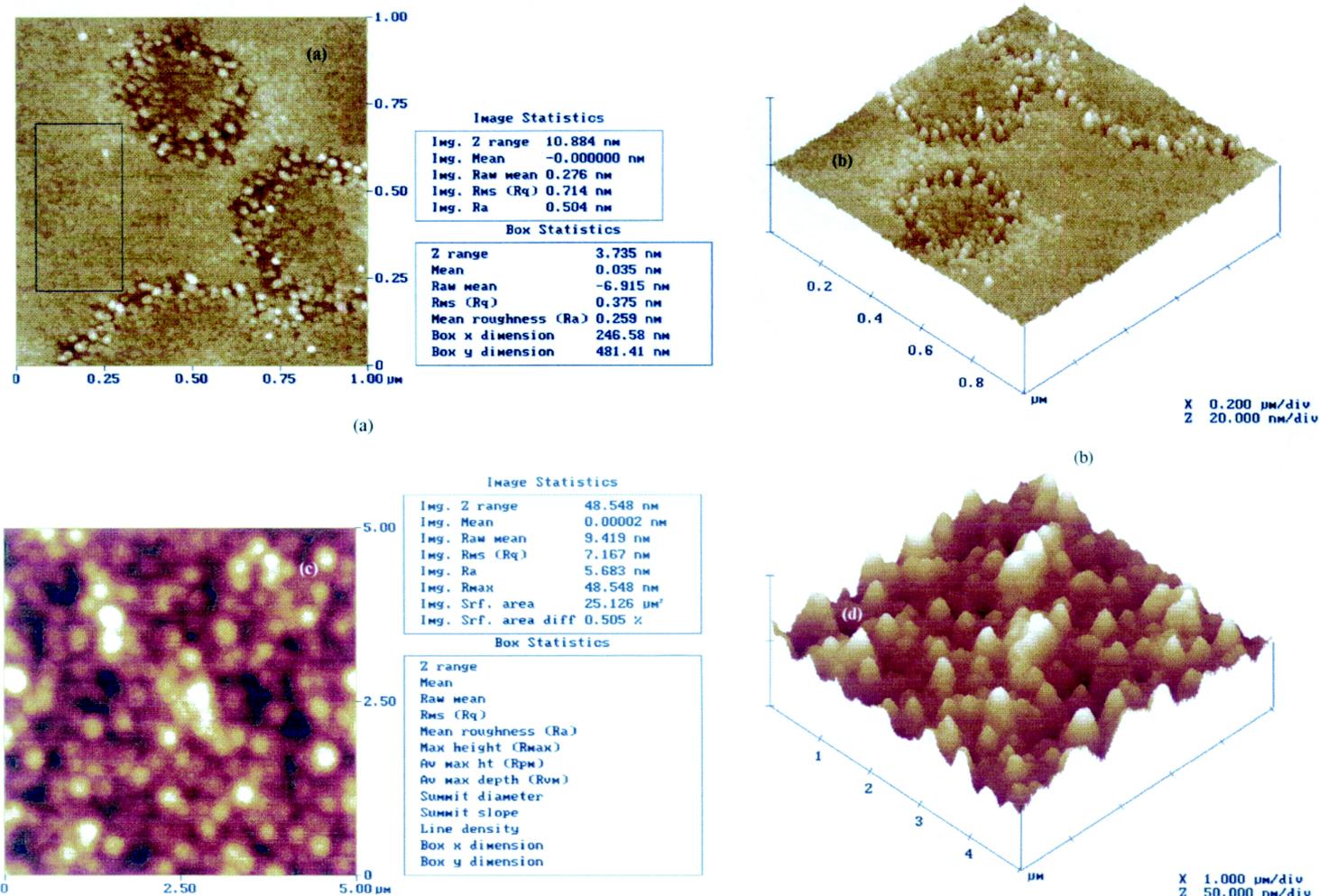
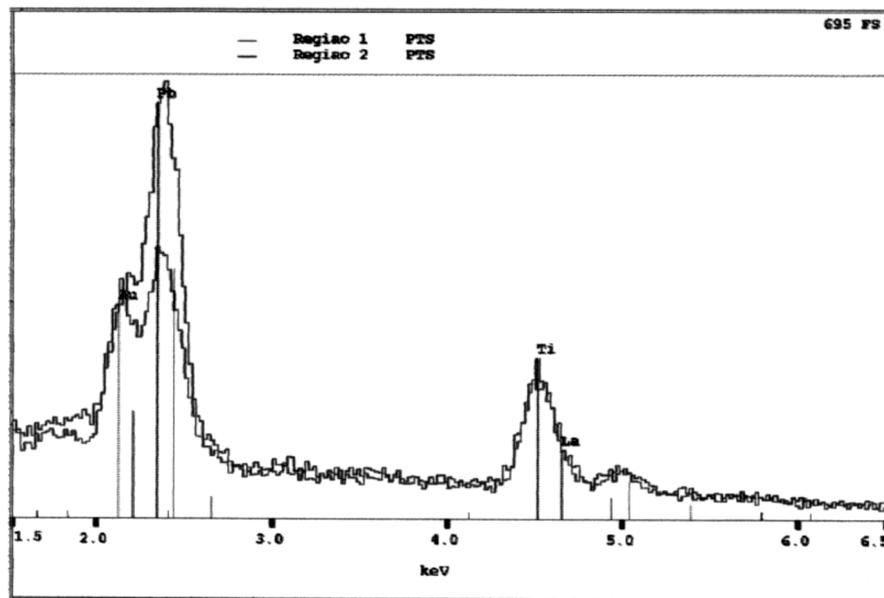
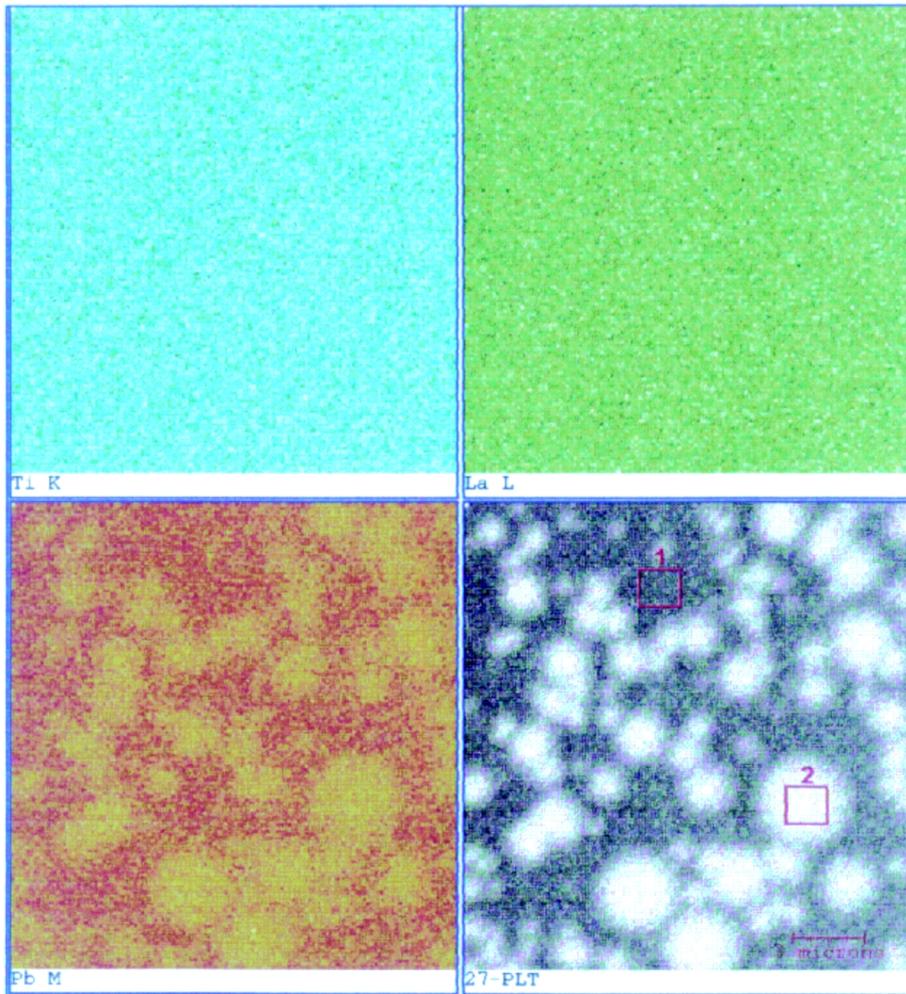


Figura 4: Imagem por MFA do perfil da superfície (a) e relevo (b) do filme 27-PLT (pH = 1) e superfície (c) e relevo (d) do filme 27-PLT (pH = 8) depositado em substrato MgO (100) por “spin coating” e tratado a 325 °C/8h e 450 °C/4h sob fluxo de O₂.



(b)

Figura 5: Mapeamento (a) e composição (b) por microanálise através de EDS do filme 27-PLT (pH = 1) depositado por “spin coating” em substrato MgO (100) e tratado termicamente a 450 °C por 4h sob fluxo de O₂.

rentes espessura e rugosidade, visto que na resina de pH = 8 tem-se maior eliminação de material “orgânico”, é necessária a mudança no pH, de modo a eliminar a presença da fase indesejada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP e pelo PRONEX/CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Kitabatake, T. Mitsuyu, K. Wasa, J. Appl. Phys. **56** (1984) 1780.
- [2] K. Sreenivas, A. Mansigh, M. Sayer, J. Appl. Phys. **62** (1987) 4475.
- [3] M. H. Francombe, S. V. Krishnaswamy, J. Vac. Sci. Technol. **A8** (1990) 1382.
- [4] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, P. C. Joshi, A. Mansingh, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 3547.
- [5] Y. S. Yoon, W. N. Kang, H. S. Shin, S. S. Yom, T. W. Kim, J. Y. Lee, D. J. Choi, S. S. Back, J. Appl. Phys. **73** (1993) 1547.
- [5] T. W. Kim, M. Jung, H. J. Kim, T. H. Park, Y. S. Yoon, W. N. Kang, S. S. Yom, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1788.
- [6] M. D. Carper, P. P. Phulé, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 153.
- [7] Y. S. Yoon, W. N. Kang, S. S. Yom, T. W. Kim, M. Jung, H. J. Kim, T. H. Park, H. K. Na, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 1104.
- [8] T. W. Kim, Y. S. Yoon, S. S. Yom, J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2676.
- [9] Z. Li, C. M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G. R. Bai, P. M. Baldo, L. E. Rehn, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 1106.
- [10] J. B. Robertson, C. J. Summers, K. F. Brennan, “Theoretical and Material Studies on Thin Film Electroluminescent Devices [NASA-CR-176710]”, Georgia Inst. Technol., U. S. A. (1986).
- [11] M. Okuyama, Y. Togani, Y. Hamakawa, Appl. Surf. Sci. **33/34** (1988) 625.
- [12] D. K. Fork, F. A. Leplingard, J. J. Kingston, MKS Bulletin, **21,7** (1996) 53.
- [13] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda, J. Appl. Phys. **60** (1986) 361.
- [14] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, I. Ueda, J. Appl. Phys. **60** (1986) 2914.
- [15] N. Nagao, T. Takeuchi, K. Iijima, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4065.
- [16] C. Chen, D. F. Ryder, Jr., J. Am. Chem. Soc. **72** (1989) 1495.
- [17] S. J. Kang, Y. S. Yoon, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4459.
- [18] M. Pechini, US Pat. No. 3330697 (1967).
- [19] S. M. Zanetti, “Filmes finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, (1997).
- [20] M. J. Sienko, R. A. Plane, Química (1961) 509.

(Rec. 02/08/00, Ac. 20/10/00)