

ESTUDO DA SÍNTESE DE FILMES FINOS DE $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) VISANDO A SUPRESSÃO DE FASES PIROCLORO. Anderson André Felix, Eudes Borges de Araújo – Física - Licenciatura em Física - Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira.

O niobato de magnésio e chumbo $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), descoberto na década de 1950, tem sido muito estudado nas últimas décadas na forma de materiais cerâmicos e filmes finos. Este material é conhecido por exibir excelentes propriedades dielétricas e ferroelétricas e uma estrutura perovskita. Nos últimos anos, intensas pesquisas têm sido devotadas no estudo de filmes deste material ferroelétrico possibilitando aplicações em componentes eletrônicos da micro e nanotecnologia, pois são atrativos para aplicações em capacitores, dispositivos eletromecânicos e memórias ferroelétricas.

A produção de filmes finos tem sido reportada, ao longo dos anos, usando-se de métodos como o *rf sputtering*, *sol gel*, dentre outros. Entre os vários métodos para preparação de filmes finos, os métodos que se utilizam de processos químicos vêm se destacando por permitirem um melhor controle estequiométrico se comparados com métodos físicos como o *RF sputtering* ou *laser ablation*. Dentre os vários métodos químicos, o método denominado “Método dos Precursores Óxidos (MPO)”, vêm se destacando por permitir a obtenção de filmes finos de boa qualidade e excelente controle estequiométrico. Este método foi aplicado com sucesso para a produção de filmes finos de PZT, PT, entre outros.

No entanto, a grande dificuldade está na produção de filmes finos de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), livres de fases secundárias (pirocloro)¹. Assim, o presente estudo propôs a preparação de filmes finos deste material utilizando-se de uma modificação introduzida na tradicional rota da *columbita* e do método químico MPO. Neste trabalho, reportam-se ainda as propriedades estruturais e a metodologia alternativa utilizada para obtenção dos filmes finos de PMN.

Para a obtenção de filmes finos e cerâmicas ferroelétricas são utilizadas várias técnicas. Uma dessas técnicas é um método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO)², desenvolvido recentemente para a síntese de diferentes filmes finos ferroelétricos. Este é um método químico de baixo custo que envolve em uma das etapas a modificação do método *Pechini*³ para a produção de resinas poliméricas.

O MPO consiste na obtenção de uma resina polimérica que tenha agregado ao longo da sua estrutura os íons metálicos utilizados na síntese final do material desejado. Desta forma, a resina polimérica atua como um veículo portador dos íons e tem por finalidade a distribuição aleatória destes íons na estrutura polimérica. A obtenção da resina consiste inicialmente na dissolução em meio aquoso dos materiais precursores, sejam óxidos, carbonatos, hidróxidos ou nitratos, obtendo com isso uma solução de íons. Após a completa dissolução e homogeneização dos precursores, adiciona-se ácido cítrico para a formação dos quelatos, sobre aquecimento moderado a 80°C e constante agitação. A polimerização só ocorre com a adição à mistura, de etilenoglicol a uma temperatura entre 85°C e 95°C. Neste estágio o controle da viscosidade é feito através da evaporação ou adição de água destilada. Finalmente, à temperatura ambiente obtêm-se a resina polimérica que será utilizada na deposição dos filmes.

A obtenção da resina polimérica consiste apenas na etapa inicial do método MPO. A etapa seguinte consiste em depositar a resina sobre um substrato por *spin coating*, isto é, por meio de uma rotação controlada para o espalhamento uniforme da resina em toda a superfície do filme. A facilidade na deposição de multicamadas é uma das características deste método. Na próxima etapa o filme de resina é tratado termicamente a uma temperatura necessária para a remoção de compostos orgânicos (400°C por doze horas), mas que evita a cristalização da fase desejada.

Após a etapa de remoção de orgânicos, uma nova deposição pode ser realizada e novamente o processo se repete incrementando o número de camadas desejadas ao filme. Ao final das deposições, um tratamento térmico final é aplicado ao filme para a cristalização da fase desejada. A figura 1 ilustra um fluxograma completo do processo de obtenção dos filmes obtidos a partir do MPO.

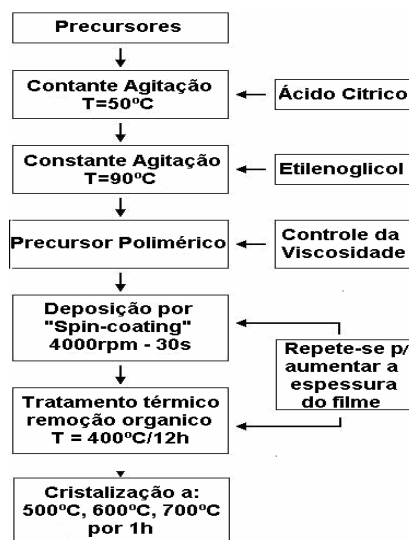


Figura 1: Fluxograma representativo do processo de obtenção de filmes finos a partir do método MPO.

Evitar fases secundárias é uma das metas estabelecidas neste trabalho, mesmo que esta faça parte da cinética de reação para obtenção da fase perovskita PMN. Em virtude disto, optou-se por utilizar-se de técnica de duplo estágio para obtenção dos filmes. Essa técnica consiste em utilizar-se do método da *columbita* para formação prévia da fase MgNb_2O_6 (MN). Após a formação dessa fase precursora, incorpora-se o Pb ao filme para a formação de fase PMN.

Para a obtenção das resinas utilizou-se da metodologia acima descrita. No processo de preparação das resinas foram utilizados ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 20/80mol%, respectivamente. A tabela 1 apresenta a quantidade de precursores que foram utilizados na produção das respectivas resinas.

Tabela 1: Quantidade dos precursores utilizados na preparação da resina polimérica utilizada para a obtenção dos filmes finos de PMN.

Precursores utilizados na preparação das resinas								
Resina precursora de MN					Resina precursora de PbO			
Percentual de excesso de MgO	MgO (gramas)	Nb ₂ O ₅ (gramas)	Ácido Cítrico (gramas)	Etilenoglicol (ml)	Percentual de excesso de PbO	MgO (gramas)	Ácido Cítrico (gramas)	Etilenoglicol (ml)
25%	0,0517	1,0641	1,300	1,300	0%	0,6863	2,8314	3,3
35%	0,0558	1,0641	1,400	1,400	500%	1,5685	5,3674	5,8

Inicialmente filmes das resinas de MN foram depositados à temperatura ambiente sobre substratos Si(100), por *spin coating*. Os filmes foram previamente aquecidos a 400°C durante doze horas, para a remoção de material orgânico, e finalmente cristalizados a temperaturas entre 500°C e 700°C. Em seguida, filmes das resinas de PbO foram depositados sobre os filmes já cristalizados de MN. Esses filmes das resinas de PbO foram submetidos a um processo de remoção de material orgânico, e em seguida cristalizados a diferentes temperaturas. Os filmes aderiram bem ao substrato e apresentaram boa uniformidade. Os filmes de MN e PMN foram estudados utilizando-se da técnica de Difração de Raios-X (XRD).

Nesta figura pode-se notar que nos filmes cristalizados a 500°C/1h (fmm1e fmm4), pode ser observada a presença de uma banda em torno de $2\theta=30^\circ$, característica de material amorfo. A medida que a temperatura de cristalização é elevada para 600°C e 700°C há a formação da fase esperada $\text{MgNb}_2\text{O}_6(\text{MN})$, como ilustra a figura 2(fmm2 e fmm3). Mas nota-se que há a formação de uma fase secundária incompleta de Nb_2O_5 , que acredita-se ser devido à deficiência de MgO na estequiometria. Essa fase secundária não é verificada se observar-se na figura2(fmm5 e fmm6), proveniente de um ensaio feito após a correção da estequiometria para um excesso de 35mol% de MgO. Os resultados desses filmes mostram que após a correção na estequiometria da deficiência de MgO houve apenas a formação da fase $\text{MgNb}_2\text{O}_6(\text{MN})$. Com base nesses resultados e em resultados reportados na literatura⁴, foram feitos ensaios na tentativa de obter-se filmes de PMN. A estrutura deste filmes foi estudada por difração de raios-X, cujos resultados são apresentados na Figura 3.

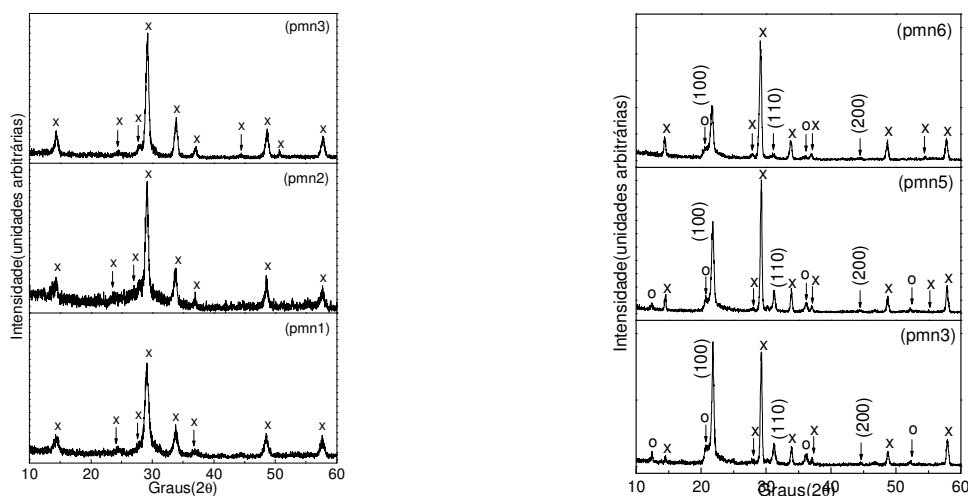


Figura 3: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de PMN, sem excesso (grafico à esquerda) e com 500mol%(grafico à direita) de excesso de PbO, cristalizados á 500°C(pmn1), 600°C(pmn2) e 700°C(fmn3, pmn4, pmn5 e fmn6) por uma hora.

Nos resultados apresentados na figura 3 (pmn1, pmn2, pmn3) nota-se apenas a formação da fase pirocloro $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29}\text{O}_{6,39}$. Verifica-se ainda que à medida que a temperatura de cristalização é elevada, a presença da fase pirocloro $\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29}\text{O}_{6,39}$ aparece com maior intensidade de formação de picos. Esses resultados mostram que há uma melhor formação da fase pirocloro, e possivelmente da fase PMN, a elevadas temperaturas.

Frente a dificuldade em controlar a estequiometria durante a formação da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, foi suposto que o problema poderia estar relacionado com o excesso ou falta de PbO na estequiometria. Para verificação de tal hipótese, optou-se por fazer uma correção em massa de 500% do precursor PbO na preparação da resina precursora para obtenção desses filmes. A figura 3 (pmn4, pmn5 e pmn6) apresenta os filmes que foram depositados com três (pmn3), quatro (pmn4) e cinco (pmn5) camadas de PbO e uma camada de MN, e posteriormente, cristalizados a 700°C.

Com base no resultado desses filmes nota-se que houve a formação incompleta da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), no qual a medida que aumenta-se o número de deposições de camadas de PbO há uma diminuição considerável na intensidade dos picos da fase PMN. Assim, vê-se claramente que a formação da fase desejada está relacionada ao excesso e/ou falta de PbO na estequiometria, basta notar a intensidade relativa entre os picos da fase pirocloro e da fase PMN. Este fato já tinha sido observado por Reis⁴ para o caso de cerâmicas desses materiais. Verifica-se ainda um crescimento diferenciado do conjunto de planos (100) da fase PMN, o que pode indicar um crescimento orientado desse conjunto de planos. Esse fato é de grande interesse aos pesquisadores, uma vez que o crescimento orientado desses planos pode resultar em um aumento das propriedades ferroelétricas do material.

A produção de filmes finos utilizando-se de uma modificação introduzida na tradicional rota da *columbita* e do método dos precursores óxidos se mostrou eficaz para a produção de filmes finos de PMN. Os resultados mostram que a formação da fase precursora MgNb_2O_6 livre de fases secundárias está relacionada ao excesso e/ou falta de MgO na estequiometria. Já para os filmes de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) os resultados foram satisfatórios, pois apontaram para o fato de que a obtenção da fase desejada livre de fases pirocloro está relacionada ao excesso de PbO na estequiometria e a temperatura de cristalização. Este trabalho aponta ainda para o fato de que novos ensaios devem ser feitos diminuindo a relação entre o número de deposições de camadas de MN e PbO, para investigar a formação da fase PMN e o crescimento orientado do conjunto de planos (100) da fase em questão, logo esta deverá ser a temática da próxima etapa do projeto.

Referências Bibliográficas

1. SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, v.17, p.1245, 1982.
2. ARAÚJO, E. B.; EIRAS J. A. Effect of temperature and frequency on dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films. *Materials Letters*, v.46, p.265, 2000.
3. PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US Patent nº 3330697, 1967.
4. REIS, R. N. *Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-Pb livres de fases pirocloro*. Ilha Solteira, 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista (UNESP).

Bolsa: CNPq/ Projeto Integrado