

DEPOSIÇÃO DE FILMES DE SrTiO_3 POR ELETROFORESE COM CONTROLE DE ESPESSURA E TAMANHO DE PARTÍCULAS

W. D. M. Junior⁽²⁾, A. E. Souza^(1,2), G. T. A. Santos^(1,2), A. M. R. Senos⁽³⁾, A. F. V. Peña⁽²⁾, S. R. Teixeira^(1,2), E. Longo^(1,4)

⁽¹⁾INCTMN, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia dos Materiais em Nanotecnologia, Brasil

⁽²⁾DFQB, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brasil

⁽³⁾CICECO, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

⁽⁴⁾IQ, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil

DFQB, Rua Roberto Simonsen 305, Presidente Prudente, SP, Brasil, CEP 19060-080

E-mail: snow_dias@hotmail.com

RESUMO

O SrTiO_3 (ST) é um material que apresenta características semicondutoras e interessantes propriedades elétricas. A temperatura ambiente possui uma estrutura cúbica de alta simetria. O tamanho dos cristalitos deste material influencia diretamente nesta simetria, alterando seus parâmetros de rede. Nanopartículas de ST são obtidas pelo método hidrotermal assistido por microondas (MAH). Filmes de ST são preparados por eletroforese (EPD). Aproximadamente 1 g do pó é dissolvido em 100 mL de acetona e 1,5 mL de trietanolamina. Os substratos de aço inoxidável são dispostos horizontalmente na solução. As deposições são realizadas durante 1 a 10 min e submetidas a uma ddp de 20 a 100 V. Os filmes foram caracterizados por difração de raios-x (XRD) e microscopia de força atômica (AFM). As caracterizações mostram que é possível um controle tanto da espessura quanto do tamanho dos cristalitos do filme dependendo dos parâmetros de deposição adotados.

Palavras-chave: titanato, estrôncio, filmes, eletroforese, nanopartículas.

INTRODUÇÃO

Uma das classes das cerâmicas que vem sendo muito estudada na última década é a dos óxidos com estrutura perovskita (ABO_3) principalmente os titanatos de cálcio (CT - $CaTiO_3$), estrôncio (ST - $SrTiO_3$) e o clássico titanato de bário (BT - $BaTiO_3$) um dos primeiros materiais que possibilitaram o estudo da ferroeletricidade. Particularmente, o ST apresenta estrutura cúbica à temperatura ambiente (**Figura 1**) com *gap* característico de materiais semicondutores e possui ainda uma transição de fase paraelétrica-ferroelétrica altamente dependente da temperatura e do tamanho dos cristalitos que o constituem ⁽¹⁾.

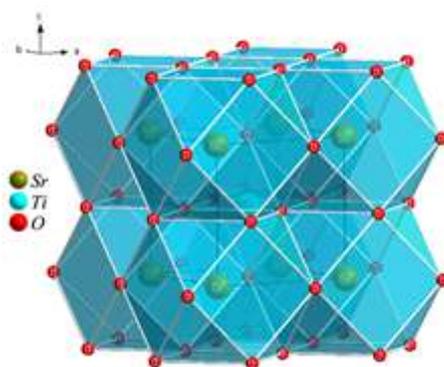


Figura 1: Representação esquematizada da célula unitária do ST ⁽¹⁾.

O *bulk* convencional do ST apresenta tamanho de cristalitos que variam de 10 a 80 nm, com uma transição para a fase ferroelétrica apenas em temperaturas criogênicas (de 4 a 65K). Os filmes finos de ST, diferentemente, possuem baixa dependência da temperatura nesta transição decorrente do tamanho mais uniforme e menor dos seus cristalitos, ou seja, os fatores morfológicos do ST influenciam diretamente nas suas características ferroelétricas além de possibilitar tal fase em temperaturas mais elevadas. De acordo com trabalhos como o de Xue Wei Wu e Xiao Jun Liu ⁽²⁾ o tamanho médio dos cristalitos do ST modifica diretamente a estrutura da célula unitária do cristal tornando-o mais ou menos simétrico, fator de transição predominante em características ferroelétricas. Logo, esta propriedade juntamente com a alta constante dielétrica do ST, torna-o um material com diversas aplicações no campo da eletrônica, podendo ser usado em memórias ferroelétricas, sensores em optoeletrônica, capacitores, sistemas microeletromecânicos e circuitos elétricos em geral.

Este trabalho investiga a produção de filmes-*bulk* e filmes finos de ST, sintetizado pelo método hidrotermal assistido por microondas (MAH - *Microwave Hydrothermal*), depositados por eletroforese (EPD - *Electrophoretic Deposition*) e a relação das características destes filmes com o material depositado. A síntese dos pós de ST por MAH é um processo extremamente rápido e econômico que possibilita a obtenção do ST com tamanho médio de cristalitos variando de 20 a 50 nm além de ser um processo onde o tempo de síntese não influencia na fase principal do material ⁽³⁾. A deposição dos filmes por EPD também é um processo econômico e que nos permite variar diversos parâmetros de deposição para a análise do material estudado, dentre eles, os utilizados neste trabalho: a deposição com diferentes tempos, voltagens aplicadas e descanso da solução. Porém outros parâmetros podem ser modificados de acordo com as necessidades do pesquisador, tais como: concentração da solução, substratos, distância entre os eletrodos, forma dos eletrodos e meio de suspensão.

A mudança nos tempos de deposição e nas voltagens aplicadas permite a análise e a comparação de filmes finos (de espessura < 1 µm) com filmes espessos (de espessura > 1 µm). A mudança dos tempos de precipitação do pó na solução permite o estudo de gradientes de deposição (deposição de camadas de partículas com diâmetros diferentes), o que já é suficiente para a análise da morfologia do filme.

De forma geral este trabalho mostra a eficiência da síntese de materiais cerâmicos por MAH ^(5,6) e da deposição de filmes de tais materiais por EPD ⁽⁴⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese de ST por MAH

Para a preparação dos pós de ST, 0,01 mol de SrCl₂.6H₂O foi diluído em 20 mL de água deionizada previamente fervida no interior de um copo de Teflon[®] de 110 mL de capacidade. O copo foi posto no agitador sob constante fluxo de gás nitrogênio, posteriormente 0,01 mol de C₁₂H₂₈TiO₄ foi adicionado à solução, estes são os precursores básicos deste tipo de síntese.

Após 10 minutos (com o agitador e a injeção de gás ainda ligados) 50 mL de KOH 6 molar foram rapidamente acrescentados à solução. Finalmente completou-se o volume do copo (~100 mL) com água. O copo contendo a solução foi posto na

célula reacional do forno microondas adaptado (**Figura 2**) usando uma radiação de 2,45 GHz e potência máxima de 800 W. O processo ocorreu com o sistema a uma taxa de aquecimento de 140°C/min com máximo de temperatura em 140°C. A síntese permaneceu sob estes parâmetros durante 20 min. Após este processo a solução foi posta para resfriar a temperatura ambiente. O pó obtido precipitou durante o resfriamento da solução. O sobrenadante foi descartado e o material sintetizado foi lavado com água deionizada, várias vezes, até seu pH atingir valor neutro. Por fim, os pós foram colocados para secar em estufa à temperatura de 110°C durante 12 horas.

Sabe-se que o tempo de síntese de ST por MAH não influencia na formação da fase principal do material, por este motivo e pela necessidade de se manter um padrão para a preparação dos filmes, foi firmado um tempo de síntese, neste caso 20 min. Todo o processo resumido nos parágrafos anteriores foi repetido diversas vezes, os pós obtidos desta maneira foram misturados e desagregados utilizando um almofariz de ágata até atingirem um padrão homogêneo. Este material foi identificado por difratometria de raios-X (XRD) e usado para todas as deposições (EPD) descritas abaixo.



Figura 2: Forno microondas adaptado para a síntese por MAH.

Deposição de Filmes de ST por EPD

Para a deposição por EPD uma fonte DC com voltagem ajustável foi ligada em série a um autotransformador e em paralelo a um voltímetro. Os eletrodos deste circuito simples são conectados ao suporte onde estão os substratos de aço inoxidável dispostos horizontalmente, para selecionar o tamanho de partículas por decantação. A **Figura 3(a)** mostra este circuito, com o becker para a solução

acoplado, e a **Figura 3(b)** representa um esquema prático do circuito e do processo de deposição para os substratos na horizontal.

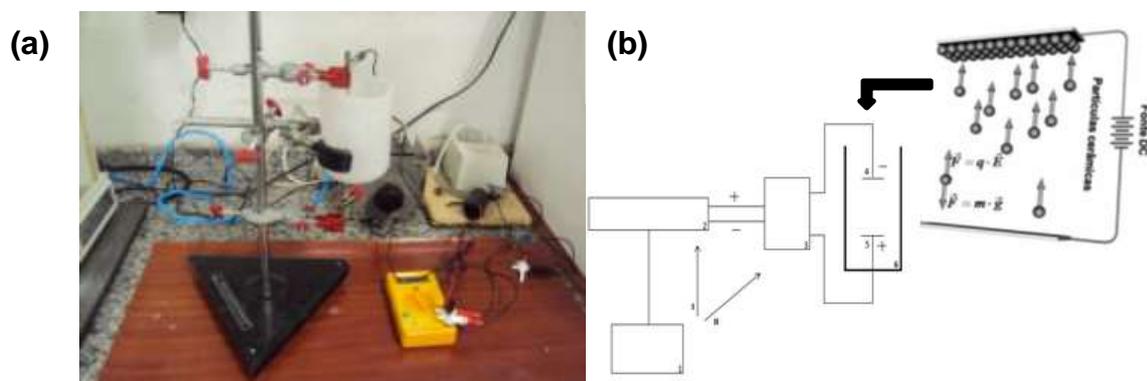


Figura 3: (a) Circuito elétrico para o processo de EPD. (b) Esquema do circuito representado em (a).
 (1) Fonte DC com ddp ajustável, (2) Autotransformador, (3) Voltímetro, (4) e (5) Substratos, (6) becker, (I) Em série, (II) Em paralelo.

O primeiro aspecto a ser estudado na EPD é a composição da suspensão. A constante dielétrica do líquido e a condutividade, viscosidade e estabilidade da suspensão devem ser fatores bem investigados. Sabe-se que soluções orgânicas são as mais indicadas para a EPD, pois além de possuírem alta resistência à eletrólise apresentam valores de pH que influenciam o potencial de dissociação dos íons do dispersante, assim como a densidade de carga na superfície das partículas. Isto influencia a quantidade de moléculas adsorvidas à superfície das partículas, e conseqüentemente na eficiência do mecanismo de defloculação e movimentação eletroforética ⁽⁷⁾. Desta maneira, um estudo preliminar usando alguns solventes foi realizado e os resultados são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Comparação da viscosidade, condutividade e estabilidade dos solventes analisados para a EPD. (* - Valores da literatura).

Suspensão	Condutividade	Viscosidade (mPa.s) [*]	Estabilidade
Etanol (C ₂ H ₆ O)	Baixa	1,200	Alta
Propanol (C ₃ H ₈ O)	Baixa	2,260	Alta
Água (H ₂ O)	Alta	8,91 x 10 ⁻⁴	Baixa
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Intermediária	0,320	Intermediária

Apesar das suspensões de Etanol e Propanol apresentarem maior grau de estabilidade (o material particulado demora a precipitar) a solução que se mostrou mais favorável para o processo foi a de acetona por possuir uma condutividade maior. O uso de água (ou de soluções aquosas) no processo de EPD acarreta vários problemas, pois sua eletrólise acontece a baixas voltagens (~5 V) e ocorre a

evolução de gases no cátodo, o que afeta a formação e a qualidade dos filmes ⁽⁸⁾. Sendo assim, utilizamos a acetona como dispersante das suspensões, e para controlar o pH e a atuar como defloculante (e melhorar a estabilidade) usamos a trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$).

Para a preparação da solução usada no processo de EPD 1 g do pó de ST obtido na síntese é dissolvido em 100 mL de acetona. A solução assim preparada é posta no aparelho de ultrassom durante 10 minutos para a maior dispersão das partículas. Durante este processo 1,5 mL de trietanolamina é adicionado à solução. Após a verificação da homogeneidade da suspensão transferimos a solução para o becker no aparato de EPD com os substratos devidamente fixados. O pH desta solução esta em torno de 6. Medidas do potencial zeta mostram que com esse pH as partículas adquirem carga superficial positiva, portanto os pós foram depositados no ânodo (eletrodo superior). Em cada mudança de parâmetro de deposição uma nova solução foi preparada seguindo os mesmos passos.

O primeiro parâmetro a ser analisado foi o tempo de deposição. O processo ocorreu a uma ddp de 100 V, com os eletrodos de aço inox separados por aproximadamente 1 cm durante 2, 4, 6, 8 e 10 min. Em seguida mudamos o parâmetro para a variação das voltagens aplicadas. Cinco deposições, com ddp de 20, 40, 60, 80 e 100 V, foram realizadas, com tempo de duração de 1 min. Finalmente mais cinco deposições foram realizadas, com o parâmetro 'tempo de descanso' (precipitação das partículas maiores) como variável. Após a solução ter sido transferida para o becker do circuito a mesma 'descansou', com o circuito desligado, por 20, 40, 60, 80 e 100 min. Após cada tempo de descanso foram feitas as deposições utilizando uma ddp de 20 V durante 1 min (com a distância entre os substratos ainda fixa). Após cada deposição, a solução é posta novamente para homogeneizar no aparelho de ultrassom durante 10 min, antes de iniciar a próxima deposição.

Todos os filmes obtidos foram postos para secar em atmosfera ambiente durante 10 min e em seguida colocados em uma estufa à temperatura de 110°C durante 30 min.

Caracterização de pós e filmes

As amostras em pó e filmes foram caracterizadas por difração de raios-X (Shimadzu). Para a identificação de fases utilizou-se o programa Search Match e os

bancos de dados PDF do difratômetro. Para a determinação do tamanho médio dos cristalitos 'D', foi utilizada a equação de Scherrer (**A**) (onde $\kappa=1$, λ representa o comprimento de onda do raio-X (0,1542 nm), β a largura à meia altura do pico (110) e θ o ângulo de Bragg), e o programa X-Powder, com correções: subtração da linha base, dos picos K- α_2 e correção do coeficiente de stress. Para o cálculo dos parâmetros de rede utilizamos a equação da célula unitária cúbica (**B**) tendo também como referência o pico (110) (onde a é o parâmetro de rede, d a distância entre os planos equivalentes e h, k e l os índices de Müller).

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (\text{A})$$

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{B})$$

Medidas de espessura e análise de superfície de alguns filmes foram feitas utilizando um Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A **Figura 4** mostra os resultados da difração de raios-X do pó de ST sintetizado pelo método MAH, os picos mais intensos representam a fase cúbica do ST (PDF 05-0634), majoritária em temperatura ambiente. Também é possível observar alguns picos de carbonato de estrôncio (SrCO_3 - PDF 05-0418).

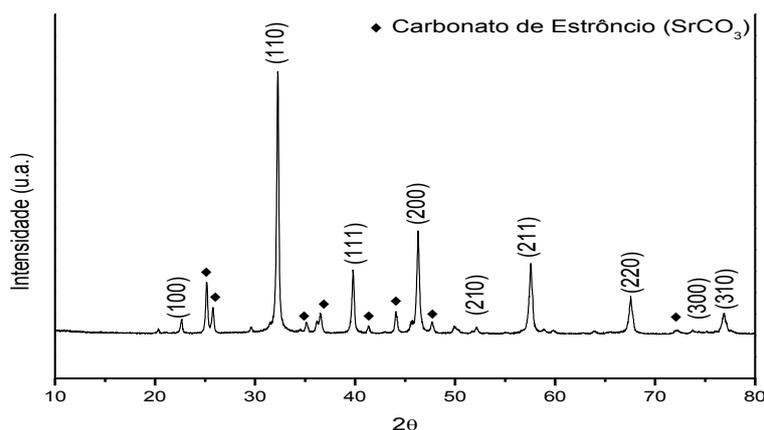


Figura 4: XRD do pó de ST sintetizado a 20 min.

O primeiro parâmetro de deposição analisado é o tempo em que a solução foi submetida ao processo de EPD. Para tempos mais curtos os filmes apresentam uma maior regularidade superficial devido à deposição direta no substrato. Para

deposições com uma duração maior as partículas na superfície dos filmes apresentam baixa aderência e se soltam facilmente ao serem manipulados.

Resultados de difratometria de raios-X das deposições realizadas durante 2, 4, 6, 8 e 10 min são comparados na **Figura 5**. É possível observar que até 8 min de deposição, apesar do filme ser mais espesso, existe um decaimento constante nas intensidades dos picos de difração, que deveriam ser maiores. Entretanto, pode-se observar (**Tabela 2**) que o tamanho dos cristalitos diminui nesta faixa de tempo de reação. Como o tamanho médio dos cristalitos está associado à largura a meia altura dos picos difratados, estes resultados são coerentes, ou seja, os picos perdem intensidade, porém se tornam mais largos. A deposição realizada a 10 min apresenta uma intensidade e tamanho médio de cristalito da ordem dos valores observados para as deposições realizadas em tempos menores. Isto significa que partículas maiores estão sendo depositadas novamente, ou seja, para estas condições de deposição, as partículas mais pesadas (maiores) chegam na superfície do filme. Conforme aumentamos este tempo de deposição, além de 10 min, a superfície do filme se torna cada vez mais irregular e o quadro de decaimento e crescimento da intensidade dos picos de XRD se repete, atingindo um ponto de saturação onde não ocorre mais deposição (o filme permanece com aproximadamente a mesma espessura).

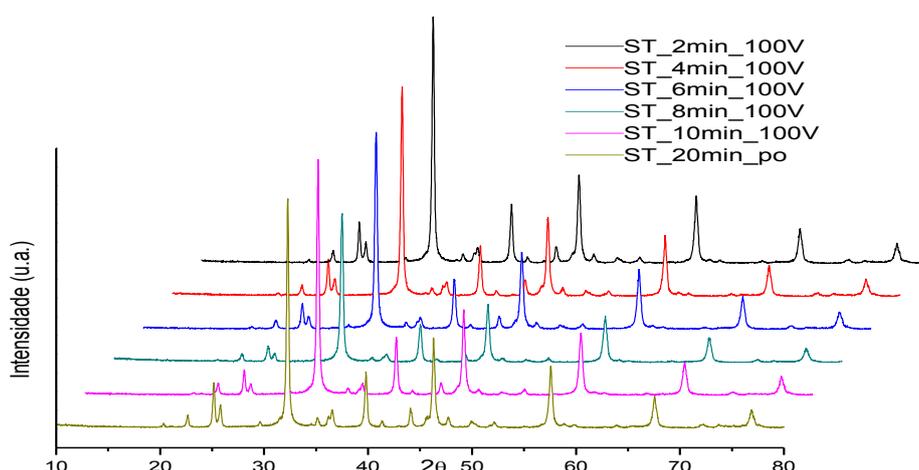


Figura 5: XRD do pó e dos filmes de ST depositados por EPD com o tempo de deposição como parâmetro variável.

Os filmes depositados com diferentes voltagens aplicadas foram analisados do mesmo modo. Como era esperado, estes apresentaram espessuras visualmente diferentes. Nas deposições submetidas a 20, 40 e 60 V os filmes são muito finos

sendo possível observar a superfície do substrato. As deposições a 80 e 100 V apresentaram características semelhantes ao primeiro processo de deposição (filmes espessos).

A **Figura 6** apresenta os diagramas de difração de raios-X do pó e dos filmes de ST para diferentes voltagens. O tempo de deposição foi fixado em 1 min, também por este motivo os filmes se apresentaram mais finos do que nas deposições anteriores. É possível observar os picos característicos do substrato (aço inox – PDF 34-396) nos difratogramas evidenciando uma queda significativa da espessura do filme. Mesmo com a ddp aplicada em 100 V os picos do substrato são observáveis mostrando que a diferença do tempo de deposição de apenas 1 minuto já nos oferece um resultado consideravelmente diferente.

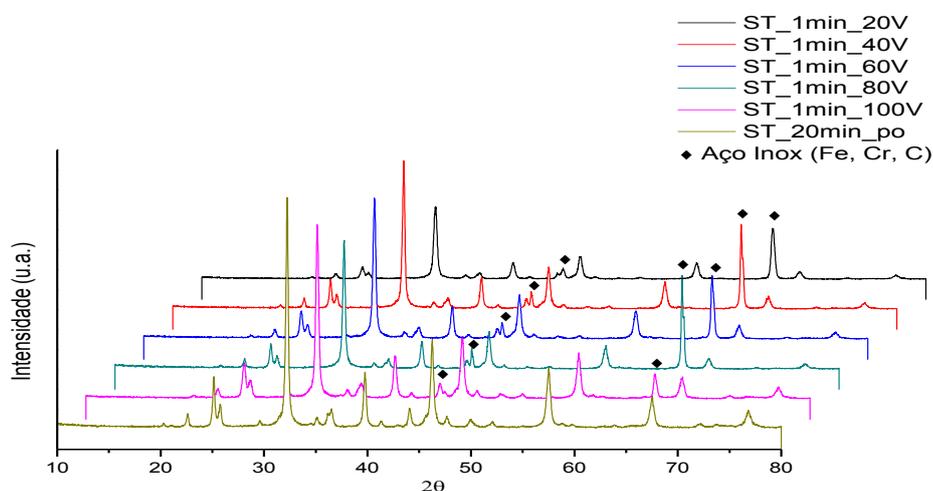


Figura 6: XRD do pó e dos filmes de ST depositados por EPD com a mudança de ddp aplicada como sendo o parâmetro variável.

Conforme a ddp aumenta partículas mais distantes do ânodo são atraídas e diferentes 'regiões de distribuição de tamanho de partículas' são alcançadas (durante o tempo de descanso as partículas maiores decantam mais rapidamente, formando um gradiente de tamanho de partículas). Este processo aleatório de deposição está longe de ser um problema na produção de filmes de ST, ele permite um melhor estudo das tais regiões de distribuição de partículas na solução e oferece uma forma de controlar os tamanhos de partículas (utilizando tempos maiores de descanso). Neste caso observamos uma diferença no tamanho de partículas entre os filmes de até 15.7 nm e, comparando com o pó, de 20.9 nm (**Tabela 2**). Apesar do valor calculado ser um valor médio, deposições repetidas (com todos os parâmetros iguais) mostraram uma margem de erro da ordem de 10% nestes valores, evidenciando a precisão do processo.

As deposições seguintes foram submetidas a 20 V, duração de 1 min, para diferentes tempos de descanso (20 a 100 min). É observado que, para estes parâmetros, são produzidos filmes mais finos e com a superfície mais regular que a dos anteriores. Uma ampliação dos picos (110) destes filmes é apresentada na **Figura 7** para melhor visualização (pois os picos do ST são pouco intensos em relação ao pico do aço inox – o que mostra que estes filmes são muito finos). É possível notar que as intensidades dos picos principais do ST nos filmes e conseqüentemente os tamanhos dos cristalitos depositados (**Tabela 2**), não apresentam uma relação de variação com o tempo de descanso. Entretanto, novas medidas serão realizadas para tentar estabelecer uma relação entre estes parâmetros, utilizando eletrodos mais afastados e tempos de descanso maiores.

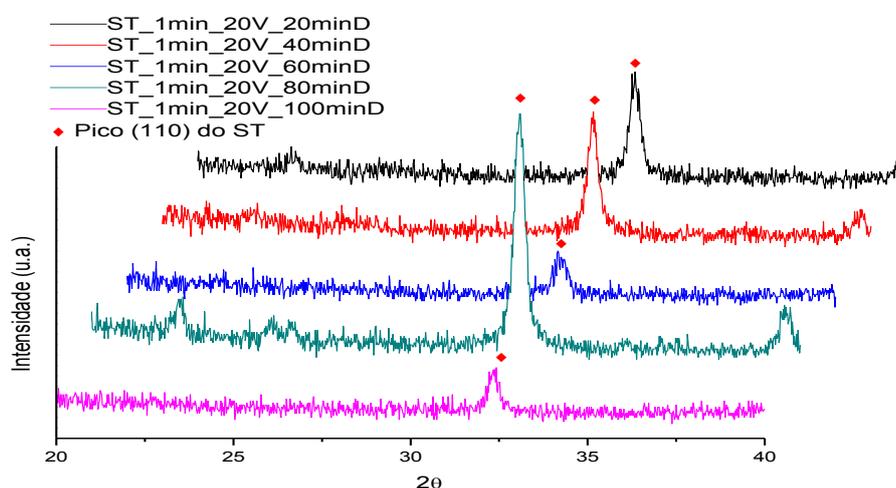


Figura 7: XRD dos filmes de ST depositados por EPD com o tempo de descanso da solução sendo o fator variável. Os picos mais intensos do ST (110) estão indicados.

A **Tabela 2** apresenta os tamanhos médios dos cristalitos para todas as amostras. Nela, não é observada uma variação representativa destes com o tempo de descanso e nem um padrão de comportamento com as outras variáveis. Provavelmente, a pequena distância (1 cm) entre os eletrodos e/ou o tempo de deposição muito grande (1 min), sejam os responsáveis por este resultado.

Tabela 2: Tamanho médio dos cristalitos e parâmetros de rede do pó e dos filmes de ST depositados por EPD.

Parâmetro de deposição variável	Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede α (Å)
---	ST pó 20min	45,1	3,92
Tempo de deposição	ST 2min 100V	44,6	3,92
Tempo de deposição	ST 4min 100V	39,6	3,94
Tempo de deposição	ST 6min 100V	33,6	3,90

Tempo de deposição	ST 8min 100V	32,9	3,96
Tempo de deposição	ST 10min 100V	44,8	3,90
Voltagem aplicada	ST 1min 20V	24,2	3,88
Voltagem aplicada	ST 1min 40V	39,7	3,91
Voltagem aplicada	ST 1min 60V	32,6	3,92
Voltagem aplicada	ST 1min 80V	35,4	3,93
Voltagem aplicada	ST 1min 100V	28,6	3,91
Tempo de descanso	ST 1min 20V 20D	36,6	3,91
Tempo de descanso	ST 1min 20V 40D	38,5	3,93
Tempo de descanso	ST 1min 20V 60D	29,8	3,92
Tempo de descanso	ST 1min 20V 80D	32,9	3,94
Tempo de descanso	ST 1min 20V 100D	40,1	3,91

Imagens de topografia obtidas por AFM para os filmes finos e espessos (**Figura 8**) mostram resultados interessantes quanto ao caráter superficial das amostras. A qualidade das imagens foram prejudicadas, pois os filmes não estavam sinterizados e havia partículas soltas (ou fracamente adsorvidas) na superfície dos filmes (principalmente dos mais espessos). Nos filmes mais finos foi possível observar uma maior homogeneidade da deposição, a pequena distancia entre os picos inferiores do diagrama em 3D da superfície de tais filmes evidenciam esta homogeneidade.

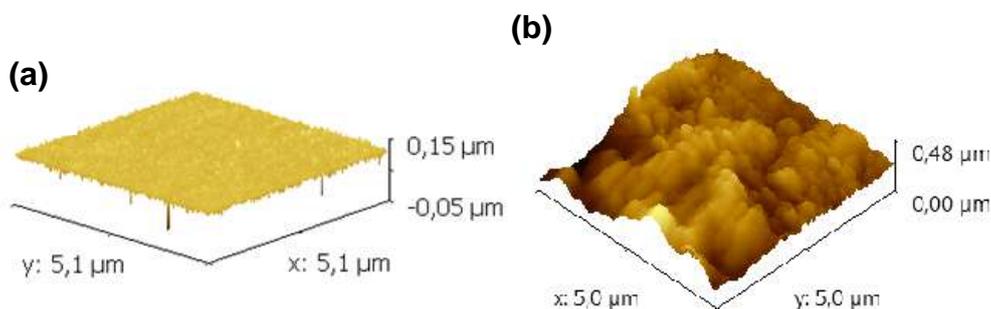


Figura 8: Topografia em 3D (AFM) de filmes de ST depositados por 1 min a 20 V ((a) - filme fino) e 1min a 100 V ((b) - filme espesso).

CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações mostram que, usando a EPD com a configuração proposta, é possível produzir filmes com certo controle de espessura e tamanho médio de partículas, importantes para uma grande variedade de aplicações. Deposições com tempo e voltagens elevadas resultam em filmes mais espessos e irregulares, com características do *bulk* do material. É possível verificar a que ocorrem variações no parâmetro de rede e no tamanho médio das partículas depositadas, porém não foi observada uma relação sistemática entre elas e com os parâmetros controlados, possivelmente decorrente da forma como o material é depositado.

REFERÊNCIAS

- (1) MOREIRA, M.L. "Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Ordem Associada à Desordem". 2010. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR.
- (2) WU, X.; WU, D.; LIU, X. Negative pressure effectis in SrTiO₃ nanoparticles investigated by Raman spectroscopy. Solid state communications, n.145, p. 255-258, 2008.
- (3) SOUZA, A.E.; SILVA, R.A.; SANTOS, G.T.A.; TEIXEIRA, S.R.; LONGO, E. Efeito do tempode sintetização de nanopartículas de SrTiO₃ pelo método hidrotermal assistido por microondas, 2010.
- (4) BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Materials Science, n.52, p.1-61, 2007.
- (5) AMARAL, L.; SENOS, A.M.R.; VILARINO, P.M. Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics. Mat. Res. Bull., v.44, p.263-270, 2009.
- (6) RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. Chem. Mater. v.11, n.4, p.882–895, 1999.
- (7) GELFUSO, M.V.; PEREIRA, F.S.; THOMAZINI, D. Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese. Cerâmica, n.49, p. 228-231, 2003.
- (8) HAMAKER, H.C.; Formation of deposition by electrophoresis, Trans farad soc., n.36, p.279-83, 1940.

DEPOSITION OF SrTiO₃ FILMS BY ELECTROPHORESIS WITH THICKNESS AND PARTICLE SIZE CONTROL

ABSTRACT

The SrTiO₃ (ST) is a material that exhibits semiconducting characteristics and interesting electrical properties. In room temperature has a structure of high cubic symmetry. The size of the crystallites of this material directly influences this symmetry, changing its network parameters. ST nanoparticles are obtained by hydrothermal method assisted by microwave (MAH). ST films are prepared by electrophoretic deposition (EPD). Approximately 1 g of the powder is dissolved in 100 ml of acetone and 1.5 ml of triethanolamine. The stainless steel substrates are arranged horizontally in the solution. The depositions are performed for 1-10 min and subjected to a potential difference of 20-100 V. The films were characterized by x-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The characterizations show that it is possible to control both the thickness and size of the crystallites of the film depending on the deposition parameters adopted.

Key-words: titanate, strontium, films, electrophoresis, nanoparticles.