

DESENVOLVIMENTO DE RESINAS POLIMÉRICAS PARA A PRODUÇÃO DE FILMES-FINOS MAGNETOELÉTRICOS

Ana Carolina Ferreira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Eduardo Augusto Castelli Astrath, Ivair Aparecido dos Santos (Orientador)
e-mail: anacarolinaferreira8@hotmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Área:10500006 - Física

Subárea:10507000 - Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Multiferroicos, Magnetoelétricos, Ferroelétricos

Resumo

Neste trabalho, o composto $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ (BFPT) foi obtido por Pechini. Resinas poliméricas de BFPT foram preparadas e utilizadas na produção de filmes-finos magnetoelétricos, depositados por *dip-coating*. O estudo consiste em uma série de processos, como tratamentos térmicos, análises por difração de raios X, caracterização reológica das resinas e análise microscópica dos filmes-finos. Os resultados revelam que as resinas poliméricas de BFPT possuem características de um fluido Newtoniano e aderem facilmente à substratos condutores (ITO e Pt), proporcionando a obtenção de filmes-finos de BFPT morfologicamente uniformes.

Introdução

Materiais que apresentam simultaneamente diferentes propriedades físicas, sejam elas elétricas, magnéticas, piezelétricas ou semicondutoras, por exemplo, são chamados de materiais multifuncionais [1]. Dentre esses materiais, os multiferroicos são caracterizados por apresentarem a combinação de pelo menos duas das ordens ferroicas primárias, como o ferromagnetismo (ou antiferromagnetismo), ferroeletricidade (ou antiferroeletricidade) e/ou ferroelasticidade [1], enquanto os chamados multiferroicos magnetoelétricos vêm ganhando um maior destaque uma vez que apresentam acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas [2]. Soluções sólidas $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ são óxidos mistos que possuem estrutura perovskita (ABO_3), simetria romboedral (grupo espacial $R3c$), similar à do BiFeO_3 (BF), e/ou simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$), similar à do PbTiO_3 (PT). O sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ apresenta ainda um contorno de fases morfotrópico onde ambas simetrias, $R3c$ e $P4mm$, estão presentes e as propriedades dessas composições são fortemente intensificadas [2]. Neste trabalho, a síntese e caracterização de resinas poliméricas de $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ (BFPT), obtidas por Pechini, e de filmes-finos morfologicamente homogêneos de BFPT, depositados por *dip-coating*, são reportados e discutidos.

Materiais e métodos

A rota química utilizada para a produção de $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ (BFPT) foi a Pechini [3]. Os precursores Nitrato de Bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Nitrato de Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Nitrato de Chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e Titânio n-Butóxido ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) foram dissolvidos em água mediante agitação, juntamente com as respectivas quantidades de ácido hidroxicarboxílico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Ácido cítrico), necessárias para a dissolução de cada um dos nitratos. A essa solução, 8,67 ml de álcool-polihidroxilado, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Etilenoglicol), foi adicionado para a formação da resina contendo a solução sólida de BFPT. Posteriormente, essa resina foi submetida a um processo de tratamento térmico à 400°C por 3h. O pó resultante desse processo foi transformado em uma pastilha, que foi recalcinada à 700°C por um minuto. Esse compactado foi caracterizado estruturalmente por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000. Novas resinas poliméricas contendo BFPT foram produzidas seguindo a mesma rota, porém, tendo como condição adicionar diferentes volumes de água em seu preparo para a obtenção resinas com diferentes viscosidades. Os volumes extras foram: 20ml, 30ml, 50ml e 100ml (posteriormente identificadas como Resinas A,B,C e D, respectivamente). As resinas foram reservadas para análise de decantação, uma vez que há um considerável desvio estequiométrico quando isso ocorre. Após os testes de decantação, cada resina foi reologicamente caracterizada em um Reômetro (Thermo Scientific – HaakeMars) que determina a viscosidade a partir da translação de duas placas planas e paralelas em alusão ao modelo proposto por Newton [4]. Filmes-finos de BFPT foram depositados sob as mesmas condições por *dip-coating*, utilizando dois substratos condutivos distintos (ITO e Pt). Nesse processo o substrato é inicialmente imerso na resina de BFPT e em seguida é retirado com velocidade constante e controlada. A etapa seguinte envolve o aquecimento do substrato a fim de secar o filme (até 250°C), eliminar os produtos orgânicos e reforçar a aderência do filme ao substrato [3]. Após esse processo a espessura e a morfologia dos filmes-finos de BFPT foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEG-SEM FEI - Scios.

Resultados e Discussão

A figura 1 ilustra o difratograma de raios X (radiação Cu-K_α) obtido para a amostra de BFPT (obtida a partir da Resina A) calcinada em um primeiro momento à 400°C por 3h, e posteriormente a 700°C , por um minuto. Nota-se a formação de BFPT com simetria cúbica, grupo espacial $Pm-3m$, identificada por meio do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD ficha nº 074-2499), sem a presença de fases espúrias.

A figura 2 ilustra o gráfico das análises reológicas para as resinas poliméricas A, B, C e D. A viscosidade (η) das resinas foi obtida a partir da relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), dada na equação (1). As curvas de τ vs $\dot{\gamma}$ foram então ajustadas com a equação (1), e as viscosidades obtidas estão listadas na tabela inserida na figura 2.

$$\eta = \tan \alpha = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

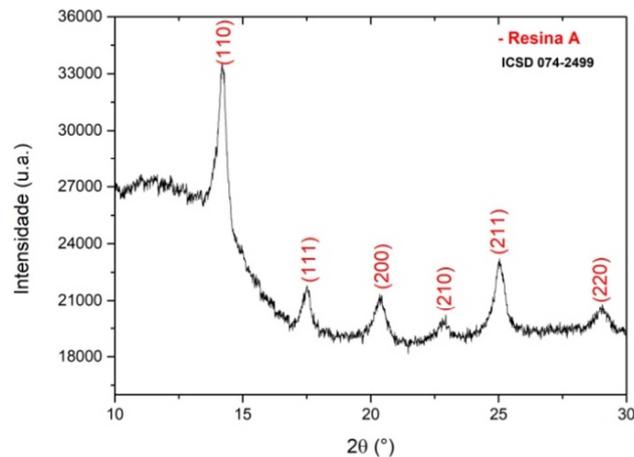


Figura 1 – Difratograma de raios-X para uma amostra de $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ (simetria cúbica, grupo espacial $Pm-3m$) obtido a partir da calcinação da Resina A.

Newton supôs que o gráfico para um fluido ideal seria uma reta, começando na origem da curva, que subiria com uma inclinação de um ângulo α . Qualquer ponto nesta linha define pares constantes de valores para τ e $\dot{\gamma}$. Dividindo um pelo outro tem-se os valores de η , que também podem ser definidos como a tangente do ângulo de inclinação α da curva. Isso significa que η não é afetado por mudanças na taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Todos os líquidos para os quais esta afirmação é verdadeira, são denominados fluidos newtonianos [4].

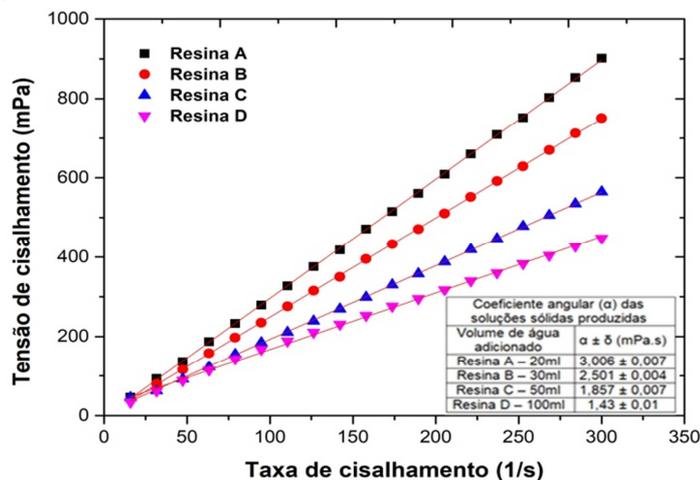


Figura 2 – Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as resinas poliméricas de $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ obtidas por Pechini. Retas: ajustes lineares obtidos com a equação (1).

Nota-se que a Resina A, obtida com o menor volume extra de água, é a mais viscosa de todas as resinas. Ou seja, a viscosidade diminui conforme o volume extra de água usado na preparação das resinas aumenta, o que indica que a viscosidade dessas resinas pode ser facilmente controlada durante o processo de síntese. Verifica-se, também, que todas as resinas estudadas apresentam comportamento típico Newtoniano.

A figura 3 apresenta as imagens de MEV de superfície para os filmes-finos de BFPT depositados por *dip-coating* sobre os substratos de ITO e PT, usando a Resina A. Nota-se que o filme-fino ficou mais espesso, e provavelmente mais bem aderido, quando depositado sobre o substrato de ITO. As espessuras dos filmes-finos alcançaram, respectivamente, 350 nm e 100 nm para os substratos de ITO e PT. Nota-se, também, que ambos os filmes são morfologicamente homogêneos.

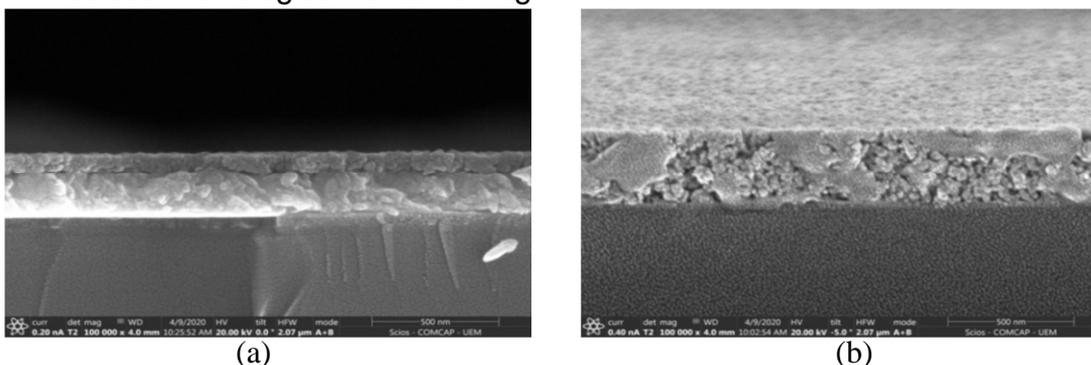


Figura 3 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes-finos de BFPT (Resina A) depositados sobre (a) ITO e (b) Pt.

Conclusões

Neste trabalho, processamos o composto BFPT por Pechini. No preparo de resinas poliméricas para a deposição de filmes-finos, observou-se que a viscosidade da resina pode ser alterada e controlada por meio da adição de quantidades extras de água, mas que todas as resinas apresentaram características reológicas idênticas, ou seja, um comportamento típico de fluidos Newtonianos. Testes de deposição em substratos condutores indicaram que a resina que possui a maior viscosidade é a mais apropriada para a produção de filmes finos de BFPT por *dip-coating*.

Agradecimentos

Ao CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro e ao Comcap/UEM pela cessão de uso de sua infraestrutura de pesquisa.

Referências

- [1] Chauhan, S., Kumar, M., Chhoker, S., Katyal, S. C., Singh, H., Jewariya, M., & Yadav, K. L. **Multiferroic, magnetoelectric and optical properties of Mn doped BiFeO₃ nanoparticles**. *Solid State Comm.* **152**, 525-529 (2012).
- [2] PROTZEK, O. A. **Determinação de Propriedades Estruturais, Elétricas e Magnéticas da Solução Sólida de (1-X) BiFeO₃-(X) na Região Contorno de Fases Morfotrópico**. Dissertação de Mestrado - UEM, 2010.
- [3] AVELLANEDA, Cesar Antonio Oropesa. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅**. Dissertação de Mestrado - USP, 1995.
- [4] G. Schramm, **A practical approach to rheology and rheometry**. Haake Karlsruhe, 1994.