



## Produção de alvos Ferroelétricos para Sputtering

Bolsista: Pedro Henrique Mendes  
Orientador: Fabrício Luiz Faita

### Introdução

Este trabalho consistiu em obter e analisar o  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]_x$  (KBNNO). O composto apresenta propriedades muito interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos, como ferroeletricidade e semicondutividade de baixo band gap (~1,5 eV). O KBNNO é um material dopado oriundo da matriz, Niobato de Potássio ( $\text{KbNO}_3$ ), que faz parte da família de ferroelétricos conhecidos como perovisquitas, que vem sendo estudados nos últimos anos. Para obter o KBNNO é necessário a sua matriz e um dopante, que também precisam ser sintetizados. O material em questão possui diversas aplicações na área de energias renováveis, sendo utilizado em células fotovoltaicas. A amostra sintetizada passou pelo processo de análise de difração de raios-x..

### Metodologia

Primeiramente a matriz de  $\text{KbNO}_3$  foi sintetizada, partindo dos reagentes, óxido de Nióbio (V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Os precursores foram submetidos a moagem em moinho de bolas (650 rpm por uma hora) e misturados a proporção estequiométrica (50/50 em peso molar). A mistura dos pós foi levada ao forno, onde diferentes patamares de temperatura (ver Tabela 1) foram utilizados para fim de realizar a descarbonatação do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e posterior fusão e a reação química para a formação da fase de  $\text{KNbO}_3$ . A amostra sintetizada foi triturada em almofariz de ágata e medidas de difração de raios-x foram realizadas para a caracterização estrutural.

| T inicial (°C) | T final (°C) | Taxa (°C/min) | Tempo de patamar (h) |
|----------------|--------------|---------------|----------------------|
| 20             | 200          | 10            | 2                    |
| 200            | 450          | 10            | 2                    |
| 450            | 750          | 3             | 3                    |
| 750            | 1050         | 3             | 2                    |

Tabela 1: Temperaturas, taxas de aquecimento e patamar de tempo para cada temperatura utilizada na reação da matriz  $\text{KNbO}_3$ .

Para síntese de KBNNO a matriz é dopada com Níquel e Bário. Foi utilizado o óxido de Níquel (II) ( $\text{NiO}$ ) como fonte de Ni, obtido através da conversão térmica do hidróxido de Níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) que foi sintetizado no laboratório via método de coprecipitação em solução aquosa. Para a síntese do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  foi utilizado 10 g de cloreto de Níquel ( $\text{NiCl}_2$ ), 5 ml de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em 200 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada. A solução ficou sob agitação por 48 h e após esse período foi filtrada, sendo o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  insolúvel em água este foi facilmente separado da solução, lavado com água deionizada e seco à 100 °C por 2 h. Ao fim, o pó de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  foi levado ao forno à 400 °C por 3 h onde foi convertido para  $\text{NiO}$ . Foi escolhido uma dopagem de 2% em peso (x na fórmula do KBNNO  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3]_x$ ). As massas utilizadas para cada material precursor são listadas abaixo na Tabela 2.

| Composto                | Massa (g) |
|-------------------------|-----------|
| $\text{K}_2\text{CO}_3$ | 1.4034    |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 2.6142    |
| $\text{BaCO}_3$         | 0.0042    |
| $\text{NiO}$            | 0.0016    |

Tabela 2: Massa utilizada para cada reagente na síntese do KBNNO.

Os precursores foram submetidos a moagem em meio líquido (etanol) em um moinho de bolas do tipo planetário por 2 h e 500 rpm. Após a moagem, a mistura foi seca a 90 °C até não apresentar mais variação de massa e posteriormente o pó seco passou pelo processo de tratamento térmico idêntico ao da matriz, (ver Tabela 1). O pó resultante da síntese foi caracterizado por difração de raios-x e espectroscopia Raman.

### Resultados

Inicialmente, para a síntese da matriz  $\text{KbNO}_3$ , foi identificado duas fases cristalinas ( $\text{KNbO}_3$  e  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ) devido a um leve desvio estequiométrico. Esse desvio foi atribuído ao  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , uma vez que é um material higroscópico (absorve água do ambiente) e isso levou a um erro de medida de massa. A Figura 1(a) mostra o padrão de difração de raios-x da amostra sintetizada da matriz a fase majoritária  $\text{KbNO}_3$  identificada pelo cartão cristalográfico ICSD – 9533. A Figura 1(b) apresenta uma ampliação dos picos de maior intensidade.

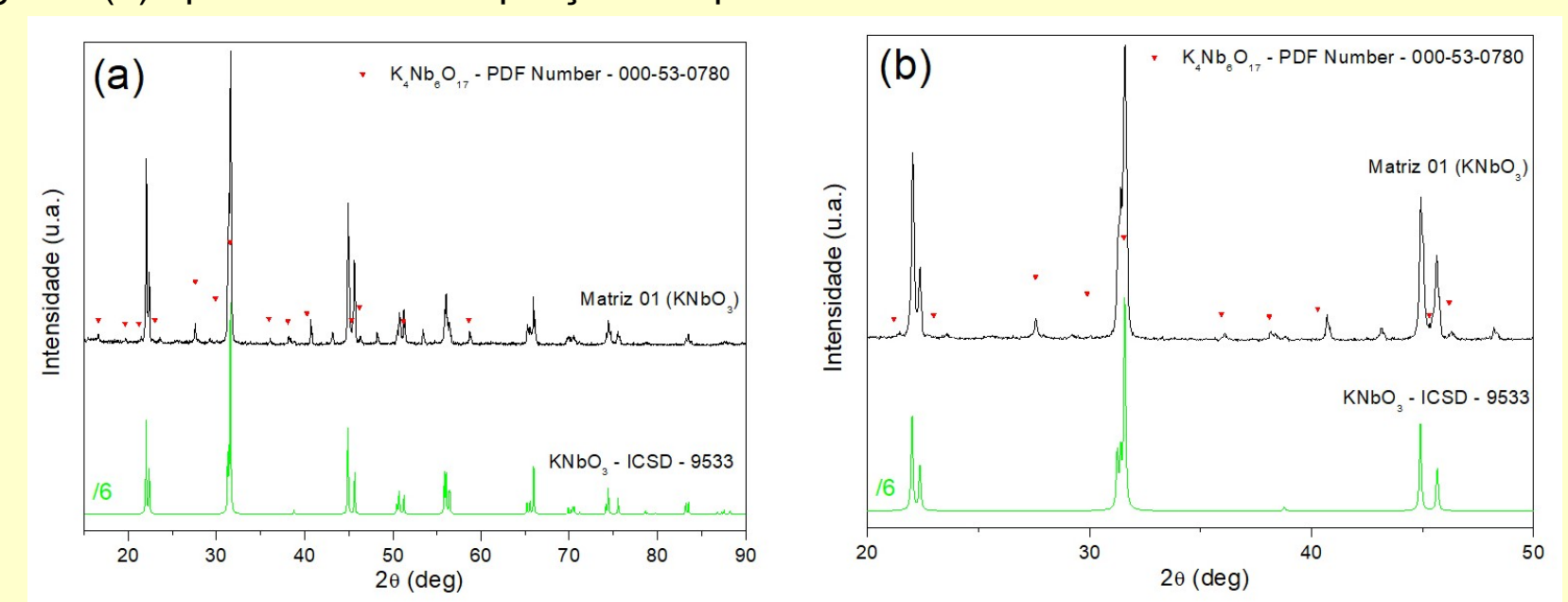


Figura 1: (a) Difratoograma de raios-x da matriz sintetizada e cartão cristalográfico ICSD – 9533. (b) Ampliação do difratograma na região dos picos de maior intensidade.

A Figura 2 apresenta DRX dos pós (a) como sintetizado, filtrado e seco e (b) após tratamento térmico à 400 °C por 3 h. A amostra como sintetizada apresentou picos largos e um leve halo amorpho relativo a baixa cristalinidade e tamanho nanométrico dos cristalitos, ainda foi identificado a fase hidróxido de Níquel pelo cartão ICSD-189978 (ver Figura 2 (a)). A Figura 2(b) apresenta o difratograma do pó após tratamento térmico, onde se observa picos alargados devido ao caráter nanométrico sendo atribuídos à fase de  $\text{NiO}$  pelo cartão ICSD-92130. Não há mais evidências da existência de fração amórfica e/ou da fase  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  após o tratamento térmico, de modo que a conversão foi completa (ver Figura 2(b)).

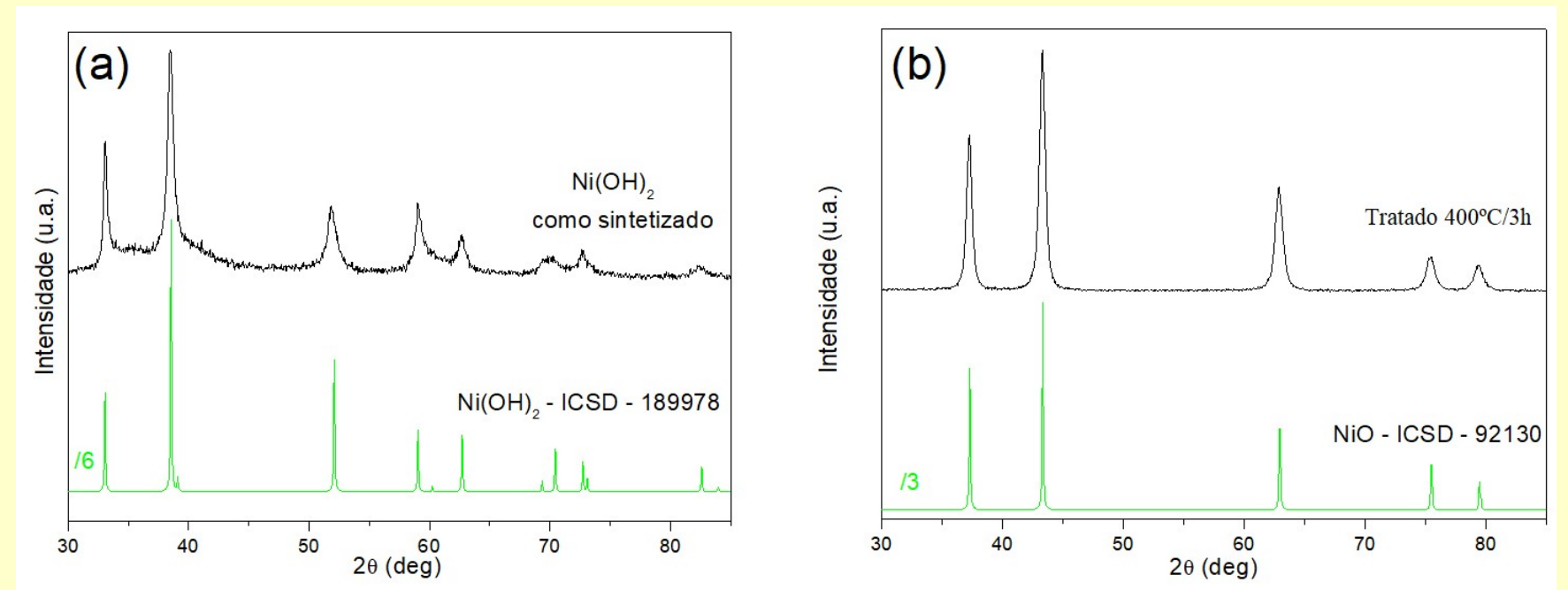


Figura 2: (a) Difratoograma de raios-x da amostra em pó como sintetizada e cartão cristalográfico ICSD – 189978 da fase  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . (b) Difratoograma de raios-x da amostra após o tratamento térmico cartão cristalográfico ICSD – 92130 da fase  $\text{NiO}$ .

O desvio estequiométrico da matriz  $\text{KNbO}_3$  foi corrigido e o KBNNO foi sintetizado. A Figura 4 mostra o padrão de difração de raios-x e espectroscopia Raman da amostra sintetizada. Assim, obtivemos êxito na síntese do material desejado.

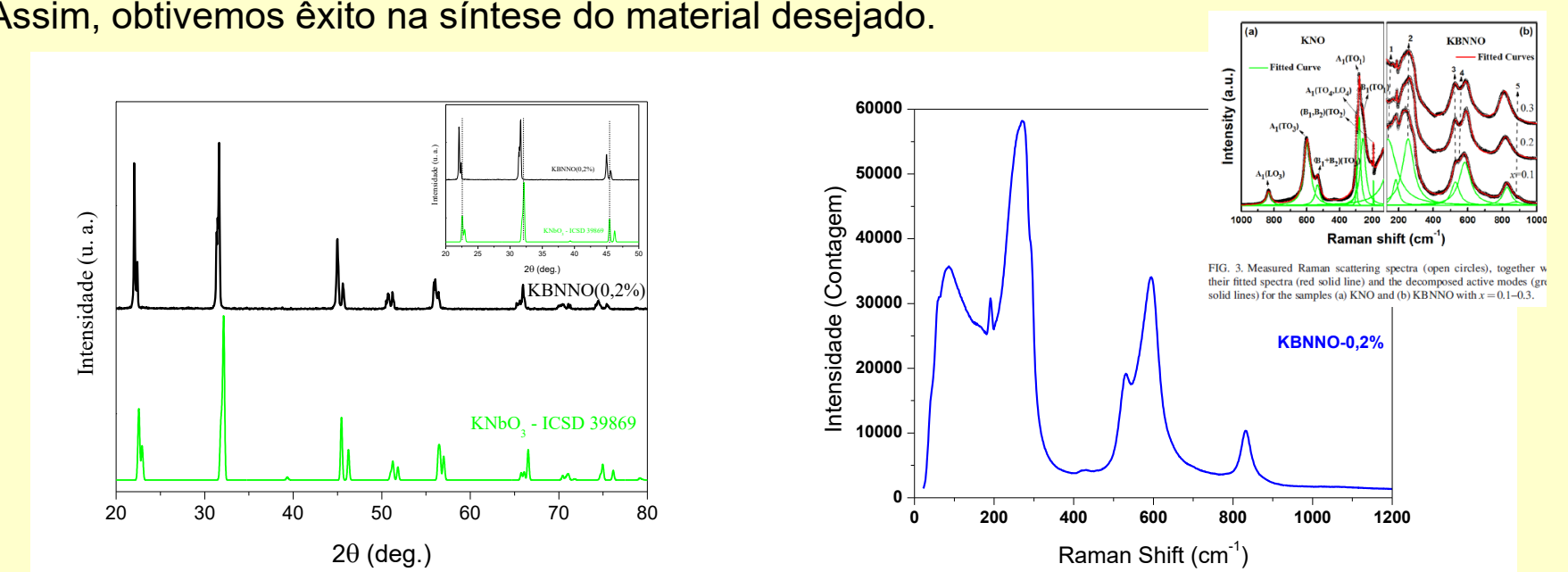


FIG. 3. Measured Raman scattering spectra (open circles), together with their fitted spectra (red solid lines) and the decomposed active modes (see solid lines) for the samples (a) KNO and (b) KBNNO with x = 0.1–0.3.

### Referências

- I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier & A. M. Rappe. **Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials.** Nature, 2, 2013.