

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES FINOS MULTIFERRÓICOS

Marcelo Augusto Ribeiro de Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Ivair Aparecido dos Santos (Orientador), e-mail: ra109093@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /
Departamento de Física

FÍSICA / FÍSICA DA MATÉRIA CONSENSADA

Palavras-chave: ferrita de bismuto, multiferroicos, filmes-finos

Resumo:

Neste trabalho apresentamos resultados relacionados à síntese e caracterização estrutural de filmes-finos multiferroicos à base de ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO). Ao longo do trabalho foram produzidas resinas poliméricas, contendo BFO, via método dos precursores poliméricos, e os filmes finos foram depositados em substratos de vidro por imersão (*dip-coating*) para posterior caracterização estrutural por difratometria de raios X. Constatou-se que o filme formado sobre o substrato, dentro dos limites de detecção da técnica utilizada, foi cristalizado na fase romboedral (grupo espacial $R3c$) típica do BFO.

Introdução

No contexto atual, o volume de dados gerado em nossa sociedade, e a demanda atrelada ao processamento desses dados tem impulsionado a produção de novas tecnologias nas quais a multifuncionalidade de alguns materiais pode ser explorada. Assim, à procura por materiais que possam ser integrados e usados em novas tecnologias e em diversas áreas tem direcionado à busca por melhorias de desempenho, miniaturização dos compostos e métodos de fabricação de baixo custo [1]. Essa procura levou ao desenvolvimento de materiais multifuncionais, e em especial aos multifuncionais denominados multiferroicos magnetoelétricos, os quais são materiais que possuem dois ou mais parâmetros de ordem simultaneamente e exibem acoplamento entre os graus de liberdade relacionados à spin e carga. Dentre os numerosos sistemas multiferroicos, a ferrita de bismuto (BiFeO_3 , BFO) é de longe o multiferroico mais estudado, em parte porque exhibe seus parâmetros de ordem, ferroeletricidade e antiferromagnetismo [2], à temperatura ambiente. As propriedades únicas relacionadas à estrutura do BFO oferecem potencialmente uma ampla gama de aplicações, incluindo o campo emergente da spintrônica, armazenamento de dados e memórias de múltiplos estados [3].

Materiais e métodos

Produção das resinas poliméricas

A princípio, baseando-se no método dos precursores poliméricos, utilizando uma balança analítica (*Shimadzu* auw220d) a massa de cada precursor (marcas na Tabela 1) foi aferida, junto com sua respectiva massa de ácido cítrico de acordo com a estequiometria estabelecida na Tabela 2. Após as massas serem aferidas devidamente, adicionou-se um volume de água destilada conforme descrito na Tabela 2 para a ocorrer a dissolução dos nitratos junto ao ácido cítrico. Em seguida, a solução foi aquecida à 55 °C em uma chapa aquecedora, por 10 min. Posteriormente à dissolução de cada um dos os nitratos, ocorreu a mistura entre todos eles, sob agitação e à 55 °C, acrescentando-se um volume de (5,70 ± 0,05) ml de etileno glicol, finalizando a produção da resina.

Precursor	Pureza %	Forma Molecular	Fornecedor
Nitrato de Bismuto	98	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Nitrato de Ferro	98	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Etileno Glicol	99	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Nuclear
Ácido Cítrico	99,5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec
Ácido Nítrico	65	HNO_3	Fmaia

Tabela 1 - Descrição dos precursores e respectivas pureza, forma molecular e fornecedor utilizadas no processo de preparação das resinas.

Precursor	Massa (g)	Ácido cítrico (ml)	Água (ml)
Nitrato de Bismuto	3,164 ± 0,001	5,483 ± 0,001	7,50 ± 0,05
Nitrato de Ferro	2,635 ± 0,001	5,483 ± 0,001	7,50 ± 0,05

Tabela 2 - Disposição das massas dos nitratos pertinentes para 2g de BFO.

Limpeza e deposição dos filmes finos

Inicialmente os substratos foram limpos com benzina. Na sequência, eles passaram por processo de limpeza por agitação ultrassônica imersos em acetona por 15 min. Em seguida, novamente, foram submetidos ao mesmo processo por agitação ultrassônica por 15 min, porém, imersos em álcool isopropílico P.A. Por fim, os substratos foram retirados e secos em estufa à 90°C para serem utilizados nos processos de deposição por imersão (*dip-coating*), no qual o substrato é inicialmente imerso na resina polimérica e em seguida é retirado com velocidade constante e controlada. Cada camada depositada é seca à 250 °C. Posteriormente, o filme cristalizado a 400 °C por 3 h.

Difratometria de raios X

A caracterização por difratometria de raios X, com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) e intervalo angular de 20° a 60° , foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra o resultado da difratometria de raios X efetuada no filme de BFO, depositado sobre substrato de vidro e com cinco camadas de espessura, cristalizado à 400°C por 3 h. A partir da análise feita dos dados obtidos, comparando-os com os dados da literatura, os arquivos JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data*) foram identificados fases e parâmetros estruturais do filme.

Desta forma, notou-se que houve a formação da fase predominante (grupo espacial $R3C$, simetria romboedral – em concordância com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD Nº 015299) típica do BFO. Além disso, não houve a identificação da presença de fases espúrias ou secundárias, o que atesta a efetividade dos métodos de preparação da resina polimérica e deposição por imersão (*dip coating*) na produção de filmes-finos estequiométricos de BFO.

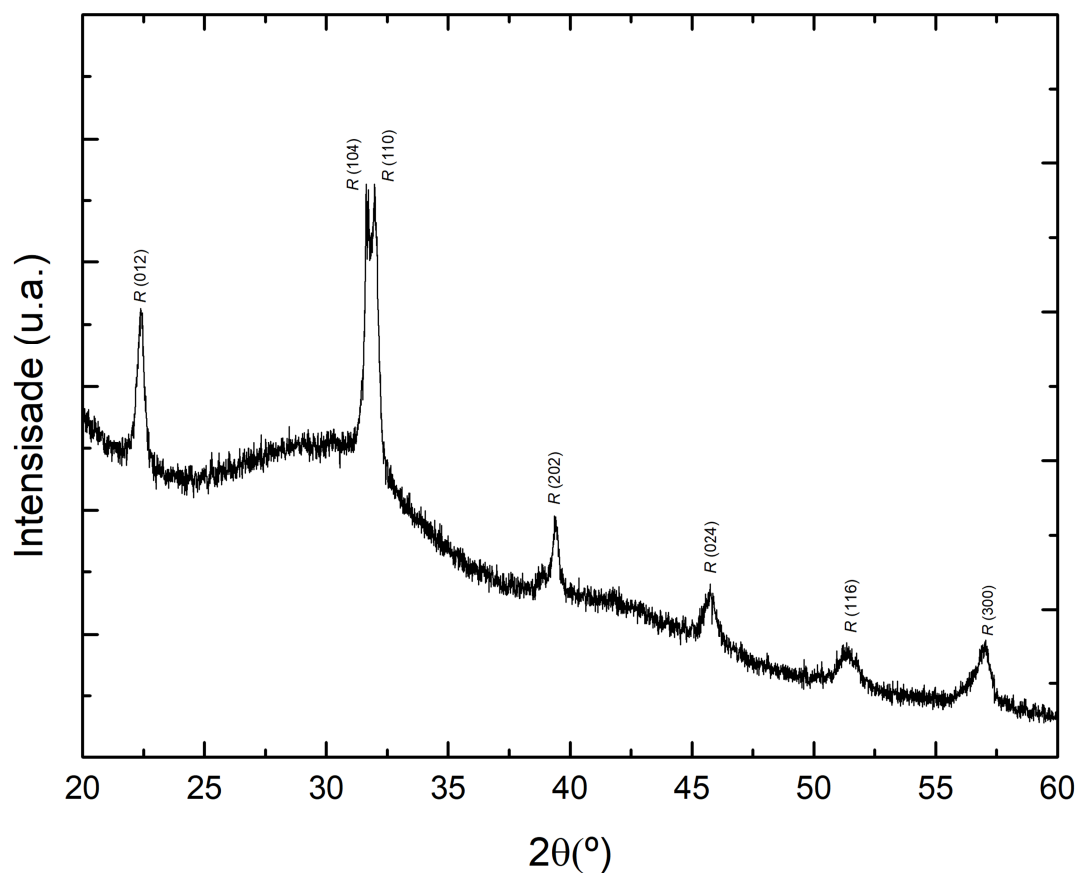


Figura 1 - Difratoograma de raios X para o filme fino de BiFeO_3 , depositado em substrato de vidro e com 5 camadas, cristalizado à 400 °C por 3 h.

Conclusões

A partir das análises de difração de raios X do filme depositado em substrato de vidro, verificou-se que o filme formado, o qual possui 5 camadas, é coerente com o esperado, ou seja, a fase romboedral predominante no BiFeO_3 foi identificada, sem a presença de fases secundárias. Conclui-se, portanto, que os métodos Pechini e de deposição por imersão controlada (*dip-coating*) são efetivos para a produção de filmes-finos estequiométricos de BFO.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] ASTTRATH, E. A. C. **Desenvolvimento, síntese e caracterização (estrutural, elétrica e fotovoltaica) de filmes finos da solução sólida (0,6) BiFeO_3 – (0,4) PbTiO_3** . 2020. Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2020.
- [2] Yen-Lin Huang, Dmitri Nikonov, Christopher Addiego, Rajesh V. Chopdekar, Bhagwati Prasad, Lei Zhang, Jyotirmoy Chatterjee, Heng-Jui Liu, Alan Farhan, Ying-Hao Chu, Mengmeng Yang, Maya Ramesh, Zi Qiang Qiu, Bryan D. Huey, Chia-Ching Lin, Tanay Gosavi, Jorge Íñiguez, Jeffrey Bokor, Xiaoqing Pan, Ian Young, Lane W. Martin & Ramamoorthy Ramesh. **Manipulating magnetoelectric energy landscape in multiferroics**. Nature Communications. 2020.
- [3] ZHANG Guan-jun, CHENG Jin-rong, CHEN Rui, YU Sheng-wen, MENG Zhong-yan. **Preparation of BiFeO_3 thin films by pulsed laser deposition method**. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai, China. 2006.