

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES-FINOS MULTIFERROICOS DOPADOS COM TERRAS RARAS

Mayra Saretti Ferreira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Ana Carolina Ferreira, Ivair Aparecidos dos Santos (Orientador), e-mail: mayrasaretti@hotmail.com

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

**Área: 10500006 – Física**

**Subárea: 10507000 – Física da Matéria Condensada**

**Palavras-chave:** Multiferroicos, Filme-fino, Dip-coating.

### Resumo

Este trabalho relata a produção da solução sólida  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  (BLFO), composto multiferroico amplamente utilizado na produção de novos materiais devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, obtida pela rota Pechini. A resina foi preparada com o intuito de produzir filmes-finos magnetoelétricos depositados pela técnica de dip-coating em substratos de Platina (Pt). O estudo consiste em alguns processos, como tratamento térmico, análises por difração de raios X e análise por elipsometria (determinação das propriedades ópticas do material). Resultados anteriores indicaram que a resina polimérica possui características de um fluido Newtoniano e adere com facilidade nos substratos utilizados. A rota utilizada, bem como a técnica de deposição, se mostrou eficiente na obtenção dos filmes-finos.

### Introdução

Os materiais multiferroicos são caracterizados por apresentarem simultaneamente o acoplamento de pelo menos duas das ordens ferroicas primárias (ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade) [3][2]. Como expresso no trabalho de Wang et al. (2003) esses materiais apresentam a possibilidade de aplicações tecnológicas [3], como por exemplo, em eletrônica, catálise e coleta de energia solar, que tem promovido um grande interesse no desenvolvimento de pesquisas para estudar esses materiais [3]. Um exemplo é a ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) que possui a fórmula química geral  $\text{ABO}_3$ , característica da estrutura perovskita. De acordo com Yu et al. (2008), esse composto “tem uma alta temperatura de Curie ( $T_c \sim 1103$  K-ferroelétrica) e uma alta temperatura de Néel ( $T_n \sim 643$  K- antiferromagnética), e possui uma estrutura romboedral com grupo espacial  $R3c$ ” [1], além de ser reconhecido por suas propriedades ferroelétricas [4]. Neste trabalho, a produção da resina polimérica de  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  (BLFO), obtida por Pechini, e a caracterização de filmes-finos magnetoelétricos de BLFO à uma concentração de 15% de Lantânio, depositados por dip-coating, são relatados, visando o estudo de suas propriedades elétricas, ferroelétricas e ópticas para aplicações futuras tecnológicas.

## Materiais e métodos

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 Lantânio -  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e as massas de Ácido Cítrico -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  foram depositados em um becker e pesados em uma balança analítica *Shimadzu auw220*. Os precursores foram, então, dissolvidos em água mediante agitação mecânica constante da solução em um indutor magnético e aquecido a uma temperatura máxima entre  $55^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  (durante dez minutos), monitorada com a ajuda de um termômetro. Após esse tempo, um volume de 7,62 ml de Etileno Glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) foi adicionado à solução, mantendo a agitação por mais quinze minutos para que o processo de preparação das resinas contendo a solução sólida de  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  fosse finalizado. Essa resina por uma semana para que observássemos se ela permaneceria estável. Para a limpeza dos substratos, primeiramente são limpos manualmente com Benzina, Acetona, Álcool Isopropílico e depois foi usado o equipamento de Ultrassom, eliminando as sujeiras e demais impurezas na superfície e nas pequenas cavidades dos materiais onde não conseguimos limpar manualmente. Para a deposição dos filmes-finos de BLFO-15, foi utilizado a técnica por deposição por imersão utilizando substratos condutivos de Platina. O substrato é imerso dentro da resina e depois é retirado da mesma com uma velocidade constante e controlada, determinada em 0,0041 m/s tanto para subida quanto para descida. Para aumentar a espessura do filme a cada camada depositada o filme é levado ao forno para secar (durante dez minutos) a uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$  no próprio aparato, e novas camadas são depositadas sequencialmente. Neste caso, o filme produzido foi resultado da deposição de cinco camadas. Depois dos filmes-finos finalizados no *dip-coating*, esses são levados ao forno e cristalizadas a  $400^\circ\text{C}$  por 3h, e então, realizamos a primeira medida por difração de raios X. Após o processo é repetido, porém, agora os filmes são levados ao forno à  $700^\circ\text{C}$  por 1 min e caracterizados novamente por difração de raios X, utilizando um difratômetro *Shimadzu XRD-7000*.

## Resultados e Discussão

A figura 1 ilustra o difratograma de raios X (radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ) obtido para o substrato de Platina. O feixe de raios-X incidente nos filmes o atravessa interagindo tanto com substrato (como também com as camadas inferiores do substrato) quanto com a resina depositada sobre este, de modo simultâneo. Para que pudéssemos fazer essa diferenciação foi feita uma primeira análise somente do substrato de Platina e depois da Platina+filme (figura 2). Em nosso caso, nos gráficos referentes à difratometria dos filmes finos podemos perceber a aparição de “ruídos” que interferem na identificação dos picos referente aos componentes do filme, os motivos podem ser desde o suporte utilizado, como próprio aparato ou até mesmo impurezas. A consequência disso é a intensificação dos picos da Platina aparecerem com maior incidência. Na posição  $2\theta \sim 40^\circ$  é possível perceber o pico característico da Platina, que foi indexados a ficha cristalográfica ICSD 01-087-0636 e o referente ao dióxido de silício (\*) indexados à ICSD 01-082-1555. Na figura 2 os picos referentes ao substrato diminuíram, porém, o pico característico permaneceu

evidente juntamente como pico característico do BLFO em  $\sim 30^\circ$ .

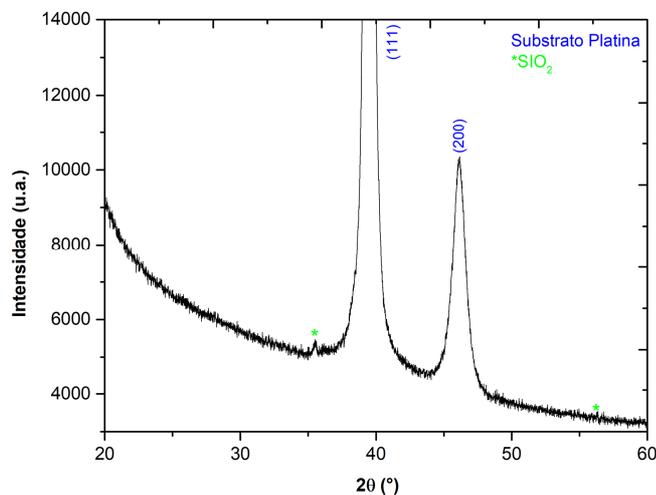


Figura 1 - Padrão de difração de raios-X do substrato de Platina (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si).

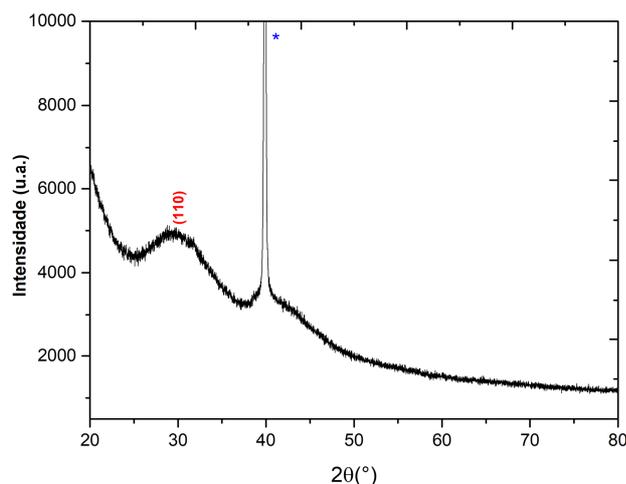


Figura 2 - Padrão de difração de raios-X do filme-fino de BLFO com 5 camadas cristalizado à 700 °C depositado sobre o substrato de Platina (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) - ICSD 01-086-1519 (grupo espacial R3c).

## Conclusões

Neste trabalho, processamos o composto BLFO utilizando o método dos precursores poliméricos metálicos, Pechini, o que permitiu o controle de água na produção da solução sólida e a obtenção de uma resina estável durante o uso para deposição. Podemos, então, inferir que a rota utilizada para a produção dos filmes foi eficaz. A técnica/aparato experimental utilizada para a deposição dos filmes-finos, *dip-coating*, mostrou-se eficiente no processo de produção em decorrência da automatização que o aparato oferece para o controle de velocidade, temperatura e número de camadas, visto que o processo de produção dos filmes de forma automatizada garante uma boa estabilidade. A partir da produção dos filmes-finos e da

caracterização inicial por difração de raios X demais estudos como as propriedades elétricas, ferroelétricas e ópticas podem ser exploradas a fim de verificar o potencial de aplicação dos filmes-finos. No caso da caracterização óptica dos filmes, um modelo para esse material ainda está em processo de construção.

## Agradecimentos

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

## Referências

- [1] B. F. Yu et al., **Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics**, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (6), 065003 . DOI: 10.1088/0022-3727/41/6/065003 (2008).
- [2] Chauhan, S., Kumar, M., Chhoker, S., Katy, S. C., Singh, H., Jewariya, M., & Yadav, K. L. **Multiferroic, magnetoelectric and optical properties of Mn doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles**. Solid State Comm. 152, 525-529 (2012).
- [3] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. **Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures**. Science Vol. 299. DOI: 10.1126/science.1080615 (2003).
- [4] REIS, S. P.; ARAUJO, E. B. **Impact of defects on the electrical properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films**. Ferroelectrics, v. 556, n. 1, p. 70-78, DOI: 10.1080/00150193.2020.1713344 (2020).