

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA DE FILMES FINOS MULTIFERROICOS.

Mayra Saretti Ferreira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Ana Carolina Ferreira, Ivair Aparecido dos Santos (Orientador). E-mail: iasantos@uem.br.

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

Área: 10500006 – Física

Subárea do conhecimento: 10507000 – Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: *filmes-finos, multiferroicos, cristais.*

RESUMO

Neste trabalho, foram produzidos filmes finos multiferroicos à base de ferrita de bismuto dopada com lantânio ($\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ - BLFO), depositados em substratos de óxido de zinco estanho (ZTO) pela técnica Pechini e deposição por espalhamento (*spin-coating*). Os filmes finos produzidos têm por finalidade a aplicação em células solares fotovoltaicas, por isso, foram feitas análises estruturais elétricas para verificar se eles serão aptos a essa aplicação.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias nos permite contribuir para o avanço da sociedade em diversos aspectos como, por exemplo, no aumento da qualidade de vida e sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, o setor fotovoltaico tem revelado uma tendência para custos cada vez menores não só de manufatura, como também operacionais, além de contribuir na produção de energia mais limpa e sustentável. Os painéis solares contêm células fotovoltaicas que são compostas por uma classe especial de materiais denominados por semicondutores que, através do efeito fotovoltaico, convertem a radiação solar em energia elétrica. Considerando isso, o BiFeO_3 é um material que está sendo muito estudado devido a suas características e um ótimo custo-benefício que teria para a indústria, mas ainda há muito o que ser estudado para melhorar e aperfeiçoar esse material. Das características físicas do BiFeO_3 , destacam-se suas propriedades magnéticas e ferroelétricas simultâneas. Estruturalmente, o BiFeO_3 é uma perovskita romboédrica distorcida pertencente ao grupo espacial $R3c$, com uma temperatura de Curie em torno de 827 °C, e uma temperatura de Néel em torno de 367 °C (BERVEGLIERI et al., 2016). A fabricação das células fotovoltaicas exige materiais com um nível elevado de pureza, na ordem dos 99,9999%. No entanto, é comum o aparecimento de fases secundárias nos filmes-finos, sendo difícil de sintetizar como fase pura, além de condutividade elétrica relativamente alta que dificulta a polarização e reduz sua aplicabilidade como material ferroelétrico (LASCANO; MOYANO, 2017) (SREERAM et al., 2008). Com o objetivo de melhorar as propriedades da ferrita de bismuto, a dopagem com

elementos tipo terras raras possibilita uma mudança em sua estrutura levando à obtenção de coloração variada pela manipulação de lacunas de energia, levando às mudanças das propriedades ópticas do material (SREERAM et al., 2008). Estudos recentes comprovaram que a modificação do composto $0,6\text{BiFeO}_3$ com terras raras, em especial o lantânio, resulta em um material com estrutura adequada para fabricação de dispositivos eletrônicos. Portanto, o BiFeO_3 dopado com o elemento terra rara lantânio é uma alternativa competitiva devido às suas propriedades físicas superiores (BERVEGLIERI et al., 2016).

MATERIAIS E MÉTODOS

O método utilizado para a síntese da resina polimérica é a rota Pechini, a base de BiFeO_3 (BFO) dopada com o elemento terra-rara Lantânio (La), formando o composto $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com a concentração de 15% (x) de Lantânio, resultando na resina $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$. Para este trabalho, utilizamos os substratos de óxido de zinco estanho (ZTO) na deposição dos filmes-finos. Considerando os procedimentos da rota Pechini, 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 - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ correspondentes a cada um desses precursores, foram depositados em um becker e pesados em uma balança analítica de acordo com a estequiometria estabelecida. Tendo cada precursor devidamente pesado junto à massa de ácido cítrico correspondente, esse conteúdo foi dissolvido em água mediante agitação mecânica constante da solução em um indutor magnético e aquecido a uma temperatura máxima entre 55°C e 60°C (durante dez minutos), monitorada com a ajuda de um termômetro. Com todos os precursores devidamente dissolvidos, foram colocados juntos em um mesmo becker, mantendo-se a agitação e o aquecimento até que a solução estabilize em torno de 55°C . Após esse tempo, um volume de 7,62 ml de Etileno Glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) foi adicionado. Essa resina permaneceu em repouso por um mês para que observássemos se ela permaneceria estável, passado esse tempo, finalizamos o procedimento para a produção da solução e damos continuidade com o processo de deposição dos filmes-finos por *spin-coating*. Foi aplicado no substrato uma pequena camada de poli-L-lisina para ajudar a solução a aderir melhor no substrato. Em seguida, o substrato com a solução foi colocado em um "spinner" e para girar em alta velocidade. Para a aderência da solução no substrato, após cada camada o substrato foi aquecido em uma chapa por 2min à 200°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os substratos abaixo, finalizados após processo de deposição, passaram por análise de difração de raio x para determinar a estrutura cristalina a partir dos dados obtidos do mesmo. A Figura 1 abaixo mostra os substratos com suas respectivas camadas de BLFO-15 que foram colocados no DRX para determinação de sua estrutura cristalina.

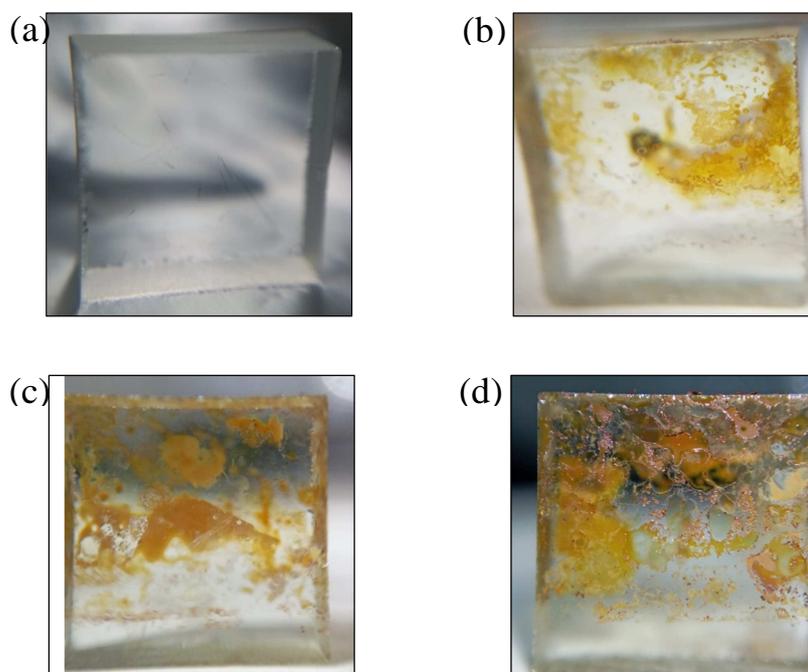


Figura 1 (a) - Substrato de ZTO sem a deposição do filme fino. **(b) (c) e (d)** - ilustram os substratos com a deposição de 1, 3 e 4 camadas de BLFO, respectivamente.

Era esperado que o filme fino formasse uma camada homogênea no substrato durante processo de *spin coating*, mas como podemos observar nas Figuras acima isso não ocorreu provavelmente porque os substratos deveriam estar mais limpos e também ser feita uma melhor aplicação da poli-L-lisina.

A Figura 2 abaixo foi obtida a partir dos dados de difração de raios X para a identificação das fases. A identificação de fases é importante para determinar a estrutura cristalina de um cristal desconhecido.

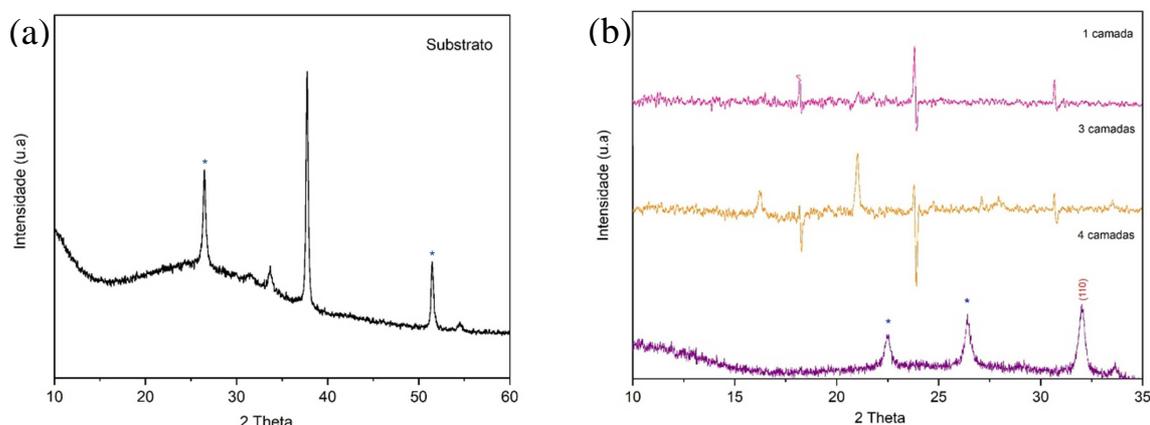


Figura 2 (a) - Difratoograma do substrato sem a deposição dos filmes. **(b)** – Difratoograma dos substratos com 1, 3 e 4 camadas de BLFO.

A Figura 2 (a) mostra o difratograma do substrato sem as camadas. O pico mais alto corresponde à fase do ZTO e, os picos com asterisco azul, são as fases espúrias, onde são as fases que não queríamos que fossem encontradas. A Figura 2 (b) mostra que as fases encontradas nos substratos com uma e duas camadas não foram encontrados picos característicos que mostram a cristalização do BLFO. Provavelmente isso ocorreu pela quantidade muito baixa de camadas. Apenas o filme fino com quatro camadas foi encontrado um pico significativo (110) que mostra a cristalização do BLFO com um sistema cristalino romboedral. Os asteriscos azuis também são de fases espúrias.

CONCLUSÕES

O substrato de ZTO não permite uma temperatura muito alta durante o processo de cristalização dos filmes-finos, pois a temperatura máxima que o substrato pode suportar sem sofrer danos é na faixa de 200 a 500 graus Celsius, ou seja, a escolha de aplicação a uma temperatura mais baixa pode ter dificultado as cristalizações resultando nas falhas e também, por terem poucas camadas. Como dito anteriormente, as caracterizações elétrica e dielétrica nos ajudam a entender como os filmes finos se comportam em resposta a campos elétricos, o que é crítico para o desempenho de muitas aplicações tecnológicas. Até o momento não foi possível realizar as caracterizações por falta de equipamento para a realização dos mesmos. Portanto, mais adiante serão feitas as caracterizações nos substratos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

BERVEGLIERI, C. I. *et al.* Avaliação Do Módulo Elástico De Cerâmicas Magnetoelétricas De $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ Dopadas Com La. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 323–327, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623641968>. Acesso em: 12 set. 2022.

LASCANO, L.; MOYANO, M. L. Síntesis del Material Cerámico Monofásico $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3,05}$ y Estudio de su Conductividad Eléctrica. **Revista Politécnica**, v. 38, n. 2, p. 13–13, 2017. Disponível em: https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/620. Acesso em: 27 set. 2023.

SREERAM, K. J. *et al.* Colored cool colorants based on rare earth metal ions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1462–1467, 2008. Disponível em: Acesso em: 25 set. 2022.