

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FERROICA DE NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS MULTIFERROICAS

Lenin Henrique Oliveira de Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Mayra Saretti Ferreira,
Ivair Aparecido dos Santos (Orientador). E-mail: leninhenrique@hotmail.com

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

Física/Física da matéria condensada.

Palavras-chave: Multiferroicos; Filme-fino; Dielétrica.

RESUMO

Neste trabalho, produzimos filmes finos multiferroicos à base de ferrita de bismuto dopada com lantânio ($\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ – BLFO-15). Esses filmes foram depositados em substratos de óxido de zinco estanho (ZTO) utilizando a técnica Pechini e a deposição por espalhamento (spin-coating). De fato, a dopagem com lantânio (La) da ferrita de bismuto (BiFeO_3) pode ter um impacto significativo nas propriedades elétricas e dielétricas, tornando essencial o estudo detalhado desses filmes finos e suas características específicas para aplicações em energia solar. Neste contexto, a propriedades estruturais dos filmes processados foram determinadas.

INTRODUÇÃO

A estrutura do BiFeO_3 (BFO) 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 perovskita é uma classe de materiais de estruturas cristalinas que se destacam por suas características únicas como ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade e supercondutividade e tem fórmula geral de sua estrutura ABX_3 , sendo A e B ânions metálicos e X um cátion (F, O etc.). Sendo uma estrutura que aceita muitas modificações nos permitindo fazer grandes mudanças, podendo alterar as propriedades elétricas e magnéticas do material pela substituição dos ânions A ou B. Estruturas com o grupo espacial $R3c$ são associadas a materiais ferroelétricos, que exibem polarização elétrica que pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo, sendo a característica mais importante que ocorre em filmes finos de BFO (SILVEIRA, 2015).

Neste trabalho, filmes finos de BFO modificado com La foram produzidos pelo método Pechini, ou método dos Precursores Poliméricos. Este método tem sido usado em muitos estudos por oferecer várias vantagens sobre outras técnicas de processamento de filmes finos cerâmicos, incluindo baixo custo, boa homogeneidade de composição, alta pureza e temperaturas de processamento relativamente baixas (MAJID et al., 2006). Para a deposição da resina polimérica processada sobre o substrato, a técnica *spin-coating* (deposição por espalhamento) foi utilizada para garantir um maior controle de camadas nos filmes finos depositados. Os filmes finos depositados foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X.

MATERIAIS E MÉTODOS

O método Pechini foi empregado na síntese da resina polimérica contendo o composto $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$, denominado BLFO-15. No processo de síntese da resina, os precursores, como 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 - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, juntamente com as massas correspondentes de ácido cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, são dissolvidos em água com agitação mecânica constante em um indutor magnético e aquecidos a uma temperatura máxima entre 55 °C e 60 °C por dez minutos, monitorada com um termômetro. Depois, os precursores são combinados em um único béquer, mantendo a agitação e o aquecimento até que a solução se estabilize em torno de 55 °C. Em seguida, é adicionado um volume de 7,62 ml de etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), e a agitação é mantida por mais 15 minutos para finalizar a preparação das resinas contendo a solução sólida de BLFO-15. Após completa homogeneização, a agitação e o aquecimento são desligados, e a solução é reservada para resfriar até a temperatura ambiente. A resina é armazenada em três recipientes diferentes em temperaturas distintas: uma na geladeira com 40 ml de resina, outra em um vidro âmbar à temperatura ambiente com 15 ml e outra em um vidro translúcido também à temperatura ambiente com 15 ml. Após esse período, constatou-se que a resina armazenada no vidro âmbar apresentou maior estabilidade, não havendo precipitação, ao contrário da resina no vidro translúcido, que apresentou precipitação. A formação do precipitado pode ter ocorrido devido à temperatura inadequada e à sensibilidade à luz da solução de BLFO-15. A preparação de filmes-finos começa com a limpeza do substrato, seguida pela deposição dos filmes-finos. A limpeza do substrato de óxido de zinco estanho (ZTO), começa manualmente com benzina. Em seguida, é utilizado um equipamento de ultrassom para eliminar sujeiras e impurezas da superfície e das pequenas cavidades dos materiais, onde a limpeza manual não é eficaz. Esta etapa envolve a imersão do substrato em água destilada, acetona, etanol e álcool isopropílico, em

béqueres distintos. Ficando em cada substância por cinco minutos a 50 °C. Posteriormente o substrato é seco com argônio, o que o torna apto para a deposição. Com o processo de limpeza pronto, a deposição dos filmes finos por *spin-coating* é realizada. Para melhor aderência da solução ao substrato, uma pequena camada de poli-L-lisina é aplicada antes de girar o substrato em alta velocidade em um "spinner". As configurações aplicadas no equipamento de deposição são: velocidade inicial 600 rpm, tempo para a velocidade inicial 15 segundos, velocidade final 1400 rpm, aceleração 20 rpm/s e tempo para a velocidade final 60 segundos. Após a deposição de cada camada, o substrato é aquecido em uma chapa aquecedora à 200 °C por dois minutos, indo para etapa de cristalização após a deposição da quinta camada de BLFO-15. Para a cristalização, os filmes foram colocados em um forno, indo de temperatura ambiente até 400 °C e a mantendo por 180 minutos, e sendo deixado resfriar naturalmente. A etapa final envolveu a caracterização do filme, por difração de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 7000 para obter informações sobre as fases cristalinas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O substrato, após processo de deposição, passou por análise de difração de raio X para determinar a estrutura cristalina a partir dos dados experimentais. Analisando a figura 1, nota-se a ausência dos picos indicadores da presença do BLFO-15 cristalizado. Isso se deve, provavelmente, a baixa temperatura empregada no processo de cristalização, que é limitada pelas características físicas do substrato de ZTO.

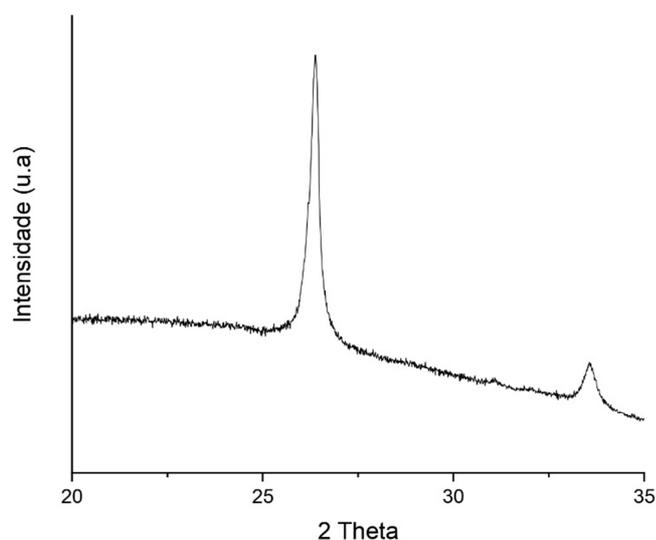


Figura 1 - Difratograma do substrato de ZTO com cinco camadas depositadas de BLFO-15.

CONCLUSÕES

Os resultados revelaram que o substrato utilizado, ZTO, não permite que a temperatura que leva ao completo processo de cristalização dos filmes-finos de BLFO-15 seja alcançada. Neste sentido, com as temperaturas utilizadas no processo de cristalização os filmes finos obtidos apresentaram propriedades aquém das desejadas, com especial ênfase às estruturais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

BERVEGLIERI, C. I. et al. **Avaliação Do Módulo Elástico De Cerâmicas Magnetoelétricas De $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ Dopadas Com La**. *Cerâmica*, v. 62, n. 364, p. 323–327, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623641968>. Acesso em: 24 set. 2022

MAJID, A. et al. Process optimization and characterization of thin films of SrFeO_3-x by the pechini method. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, v. 38, n. 3, p. 271–275, 11 maio 2006

SILVEIRA, Luiz Gustavo Davanse da. **Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmica multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica**. Orientador: Ivair Aparecido dos Santos. 2015. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015. p. 165. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/2602>. Acesso em: 28 set. 2023.