

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FERROICA DE NANOESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS MULTIFERROICAS

Lenin Henrique Oliveira de Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Mayra S. Ferreira, Ivair  
Aparecido Santos (Orientador). E-mail: [iasantos@uem.br](mailto:iasantos@uem.br).

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

**Ciências Exatas e da terra, Física, Física da Matéria Condensada /Materiais  
Dielétricos e Propriedades Dielétricas**

**Palavras-chave:** Método de Peniche, 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 deposição por espalhamento (spin-coating), enquanto a síntese da amostra foi feita pelo método Pechini. O método Pechini apresenta vantagens significativas para a síntese do BLFO-15. Ele permite elevada homogeneidade química, assegurando que o lantânio seja incorporado de forma uniforme à rede cristalina. Além disso, proporciona partículas em escala nanométricas com boa dispersão, o que favorece propriedades estruturais e funcionais mais estáveis. A baixa temperatura de calcinação contribui para reduzir as perdas por volatilização do bismuto, problema recorrente em métodos convencionais. Na reação no estado sólido, por exemplo, além da volatilização significativa do  $\text{Bi}^{3+}$ , observa-se também a formação de fases secundárias indesejadas. No contexto desse projeto, o método garante aumentando a reprodutibilidade e potencializa propriedades elétricas e magnéticas desejadas para aplicações tecnológicas avançadas. De fato, a dopagem com lantânio (La) da ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) 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 e analisadas.

### INTRODUÇÃO

A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) apresenta estrutura do tipo perovskita romboédrica distorcida, pertencente ao grupo espacial  $R3c$ , com temperatura de Curie em torno de 827 °C e temperatura de Néel próxima de 367 °C (BERVEGLIERI et al., 2016). As perovskitas constituem uma classe de materiais de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , em que A e B são íons metálicos, destacando-se por propriedades notáveis como ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade e supercondutividade. A substituição de íons nas posições A ou B possibilita modificar de maneira controlada as propriedades elétricas e magnéticas do composto. Estruturas com simetria  $R3c$

são geralmente associadas a materiais ferroelétricos, que exibem polarização elétrica reversível mediante a aplicação de campo elétrico externo, característica essencial para filmes finos de  $\text{BiFeO}_3$  (SILVEIRA, 2015).

No presente trabalho, investigam-se filmes finos de  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  (BLFO-15), obtidos pelo método Pechini. A dopagem parcial com lantânio, substituindo o bismuto no sítio A da rede cristalina, contribui para reduzir a volatilização do  $\text{Bi}^{3+}$  durante a síntese, aumentando a estabilidade estrutural. Além disso, melhora a homogeneidade dos grãos, reduz defeitos cristalinos e pode potencializar propriedades ferroelétricas e magnéticas, favorecendo aplicações tecnológicas. O método Pechini foi escolhido por suas vantagens em relação a outras técnicas de processamento, como baixo custo, elevada homogeneidade química, alta pureza e menores temperaturas de síntese (MAJID et al., 2006). Para a deposição da resina sobre o substrato, foi utilizada a técnica *spin-coating* (deposição por espalhamento), que assegura maior uniformidade e controle na formação das camadas do filme fino.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese iniciou-se com a pesagem dos sais precursores. O nitrato de bismuto,  $2,04108 \pm 0,00001 \text{ g}$  com 98% de pureza, foi inicialmente dissolvido em água destilada, sob agitação magnética sem aquecimento, até completa homogeneização da solução. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico,  $6,0 \pm 0,5 \text{ ml}$  65% de pureza, para auxiliar na estabilidade do meio, aguardando-se novamente a dissolução completa. Posteriormente, foram incorporados o nitrato de ferro,  $1,97474 \pm 0,00001 \text{ g}$  (98% de pureza), e o nitrato de lantânio,  $0,31486 \pm 0,00001 \text{ g}$  (99,9% de pureza), mantendo-se a agitação constante. Na sequência, adicionaram-se ácido cítrico,  $6,18047 \pm 0,00001 \text{ g}$  (99,5% de pureza), e etilenoglicol,  $3,3 \text{ ml} \pm 0,5 \text{ ml}$  (99% de pureza), promovendo a formação da resina característica do método Pechini.

Para ajuste do pH, utilizou-se hidróxido de amônio,  $15,0 \pm 0,5 \text{ ml}$  (30% de pureza), com monitoramento por pHmetro digital, até a obtenção de valor próximo à neutralidade. Após a correção, a solução foi aquecida a  $70^\circ\text{C}$ , sob agitação contínua, por uma hora. Concluída a etapa de síntese, o material obtido foi transferido para frasco de vidro transparente, mantido em ambiente de baixa luminosidade e temperatura estável, favorecendo o resfriamento natural. Em seguida, foi armazenado em câmara refrigerada para procedimentos posteriores.

Foram realizadas duas sínteses. Na primeira, não se aplicou a etapa de ajuste do pH, o que resultou em precipitação da amostra. A segunda síntese já com o controle do pH se mostrou bem sucedida sem precipitação nos capacitando para as próximas fases do projeto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira síntese realizada (figura 1), a ausência da etapa de ajuste de pH resultou na precipitação prematura da amostra, comprometendo a homogeneidade da solução e a formação adequada da resina polimérica característica do método

Pechini. Esse resultado evidenciou a relevância do controle do meio reacional, uma vez que o pH exerce influência direta na estabilidade dos íons metálicos em solução, podendo favorecer processos indesejados de hidrólise e precipitação.

A segunda síntese (figura 2), conduzida com a correção do pH por meio da adição controlada de hidróxido de amônio até a neutralidade, foi bem-sucedida. A solução manteve-se homogênea durante todo o processo, favorecendo a formação de um precursor estável e adequado para a etapa posterior de calcinação. Esse controle permitiu minimizar a volatilização do bismuto, comum em sínteses desse tipo, além de contribuir para a melhor incorporação do lantânio na rede cristalina do  $\text{BiFeO}_3$ .

Dessa forma, os resultados demonstram que a etapa de ajuste do pH é essencial para a obtenção de um material de maior qualidade estrutural e composicional. A comparação entre as duas sínteses reforça a importância do rigor experimental, indicando que o controle do pH não apenas evita perdas por precipitação, mas também potencializa as propriedades finais do material, o que se alinha com observações reportadas na literatura para sínteses via método Pechini.



**Figura 1** – Primeira síntese sem ajuste do pH



**Figura 2** – Segunda síntese com ajuste do pH

## CONCLUSÕES

A segunda síntese do composto  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  (BLFO-15), conduzida pelo método Pechini com o devido ajuste de pH, foi concluída com êxito, demonstrando a importância do controle rigoroso das condições experimentais para a obtenção de uma solução homogênea e estável. O resultado positivo alcançado representa um avanço significativo no desenvolvimento do trabalho e confirma a eficiência da metodologia aplicada. Como próximos passos, parte da solução sintetizada será reservada para o processo de calcinação, visando à formação do pó cerâmico e posterior caracterização estrutural por difração de raios X (DRX). Paralelamente, será empregada a deposição por *spin-coating* para a produção de filmes finos, etapa que permitirá analisar o comportamento do material em sua forma aplicada. Dessa maneira, os resultados obtidos consolidam uma base sólida para o prosseguimento do estudo, reafirmando o potencial do BLFO-15 para futuras aplicações tecnológicas.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** e à **Fundação Araucária** pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa, fundamentais para a realização deste trabalho.

## 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: 24 set. 2022

MAJID, A. et al. Process optimization and characterization of thin films of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  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 multiferróicas por meio de espectroscopia dialétrica**. 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.