

FILME DE FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3) DEPOSITADA ATRAVÉS DA TÉCNICA SPRAY-PIRÓLISE

Oliveira, F. F.², Cunha, R.G.¹, Silva, P.L.B.², Bergmann, C. P.¹

1. UFRGS/ DEMAT/ LACER Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705C – CEP 90035190 -
Porto Alegre, RS

2. IFMS/COMET Rua Delamare 1557 – CEP 79331-040 – Corumbá, MS.

e-mail: felipe.oliveira@ifms.edu.br

RESUMO

A técnica spray pirólise possibilita a deposição de filmes micrométricos com boa qualidade morfológica e baixo custo. Os materiais multiferróicos como BiFeO_3 (BFO) apresentam propriedades como ferroeletricidade e ferromagnetismo para aplicações em dispositivos eletrônicos. O objetivo deste trabalho foi depositar filmes de BFO utilizando spray pirólise. Foram utilizados como precursores nitrato de ferro nonahidratado e nitrato de bismuto pentahidratado, sendo empregado butil carbitol e álcool etílico como solvente. Os parâmetros do aparato foram fluxo da solução 1,5 ml/min, pressão de 0,8 bar, distância do atomizador 200 mm e temperatura do substrato de 200 °C. As técnicas de difração de raios x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas na caracterização. A análise por DRX evidencia a formação da estrutura romboédrica após tratamento térmico a 550°C por 1h. Além disso, as imagens de MEV mostram formação excessiva de trincas e espessura aproximada de 537 ± 51 nm.

Palavras chaves: spray pirólise, ferrita de bismuto, butil carbitol, álcool etílico.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos materiais que apresentem propriedades inovadoras e com potencial para aplicações tecnológicas, principalmente nas áreas de energia e eletrônica. Com isso, os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos e multiferróicos possibilitam uma gama de aplicações no campo da nanotecnologia, com funções em dispositivos eletrônicos como sensores, memórias e mais recentemente em células fotovoltaicas, etc.

Atualmente, os materiais multiferróicos são de grande interesse por apresentarem acoplamento magnetoelétrico. A ferroeletricidade ocorre devido ao nível $6s^2$ do íon Bi^{+3} , enquanto o preenchimento parcial do nível $3d$ do íon Fe^{+3} promove o comportamento magnético ⁽¹⁾.

Dentre tais materiais, a ferrita de bismuto (BiFeO_3) apresenta boas características como altas temperaturas de Curie ($T_c = 1103 \text{ K}$) e de Néel ($T_N = 643 \text{ K}$), que o transforma em bom candidato para aplicações em temperatura ambiente além deste composto apresentar potencialidade para aplicações como catalisadores em fotocatalise e em células solares ^(2,3,4,5).

As propriedades citadas tornam o óxido ferrita de bismuto (BFO) um material diferenciado por apresentar propriedades de interesse tecnológico e temperaturas de limite de trabalho, T_c e T_N , elevadas quando comparado com compostos multiferróicos similares.

Tendo em vista que a nanotecnologia estuda a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas dos materiais com dimensões convencionais, aliando isso aos estudos com materiais multiferróicos, abre se um campo na busca e obtenção de filmes finos. Para isso, a técnica de deposição spray pirólise torna-se boa ferramenta para obtenção de filmes submicrométricos e nanométricos ^(6,7).

Existe uma gama de parâmetros na técnica spray pirólise tais como substrato de deposição, concentração de precursores, solvente utilizado na solução precursora, temperatura do substrato, fluxo da solução, etc. Os diversos parâmetros envolvidos devem ser levados em conta no momento da deposição, pois predomina na obtenção de uma morfologia e microestrutura específica. Além desses, temos aspectos como atmosfera de deposição, temperaturas de tratamento térmico posterior ao processo de deposição entre outros fatores como diferença entre a expansão térmica do filme e substrato ⁽⁶⁾.

Este trabalho tem como objetivo depositar filmes finos de ferrita de bismuto através da técnica spray pirólise utilizando butil carbitol e álcool etílico como solvente na preparação da solução precursora.

METODOLOGIA

Foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de ferro nonahidratado (Vetec 99%) e nitrato de bismuto pentahidratado (vetec 98%) como precursores dos íons, o butil carbitol (aldrich 99%) e álcool etílico (zeppelin 92,8%) em proporção 1:1 foram

empregados na preparação da solução dos íons Bi:Fe. A solução foi preparada com concentração de 10^{-2} M.

Para a deposição dos filmes foram escolhidos os seguintes parâmetros: distância do atomizador em 200 mm, pressão do ar 0,8 bar, fluxo da solução precursora de 1,5 ml/min (bomba peristáltica marca Masterflex, modelo C/L) e volume total de deposição de 40 ml. A temperatura do substrato foi fixada em aproximadamente 200°C, utilizando controlador de temperatura da marca NOVUS, modelo 1100.

Para a caracterização dos filmes foi utilizado um difratômetro de raios-x com radiação Cu-K α , com passo de 0,05° e 3s em cada passo e ângulo (2θ) de varredura variando de 5° a 75°. Os filmes caracterizados em DRX foram inicialmente depositados em folhas de titânio e posteriormente raspadas para caracterização via método pó. Além disso, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL, modelo J6060, foi empregado na obtenção de imagens para análise da morfologia dos filmes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a difração de raios x do filme depositado a 200°C e após tratamento térmico realizado em temperatura de 550 °C por 1 hora. O material depositado a 200 °C apresentou estrutura amorfa. Posteriormente ao tratamento térmico, verifica-se o aparecimento de picos característicos da estrutura romboédrica da ferrita de bismuto (BFO).

Além disso, verifica-se ainda picos de baixa intensidade referente a formação de óxido de bismuto (Bi₂O₃). Segundo Béa *et al.*⁽⁸⁾, essa fase secundária pode ter sido formada devido ao tratamento térmico realizado a 550 °C em atmosfera comum (ar) que promove a formação de fases espúrias ricas em bismuto. Siwach *et al.* ⁽⁶⁾ obtiveram filmes de BFO com deposição a temperatura de 300 °C e posterior calcinação a 550 °C/1h.

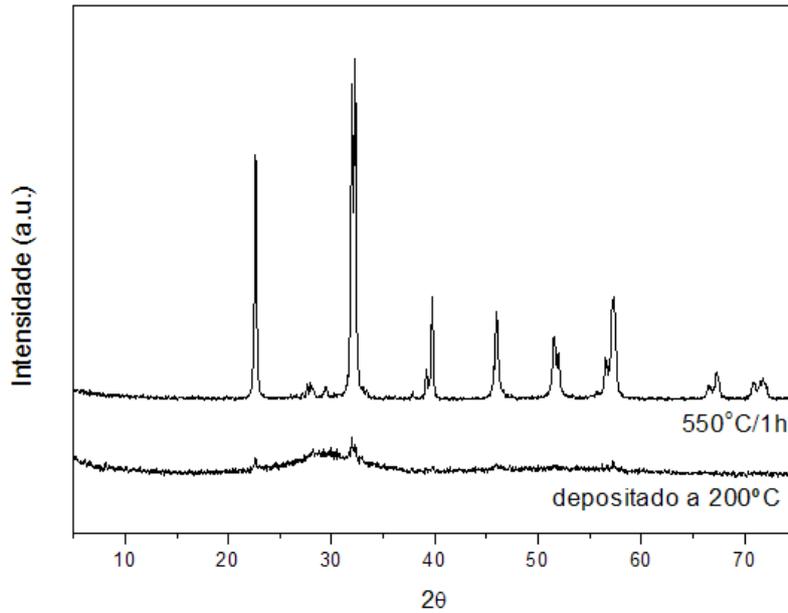


Figura 1 – Difração de raios-x do filme depositado a 200 e tratado termicamente a 550°C por 1h.

As Figuras 2 e 3 mostram a superfície do filme depositado a 200 °C com aumentos de X100 e X1000, respectivamente. É possível verificar a formação de filme contínuo na imagem de topo, sendo observada a presença de trincas ao longo da superfície. As trincas podem ter sido produzidas devido a baixa temperatura de deposição, promovendo a chegada de fase líquida sobre o substrato. Além disso, a Figura 3 apresenta uma região ampliada onde se evidencia as trincas.

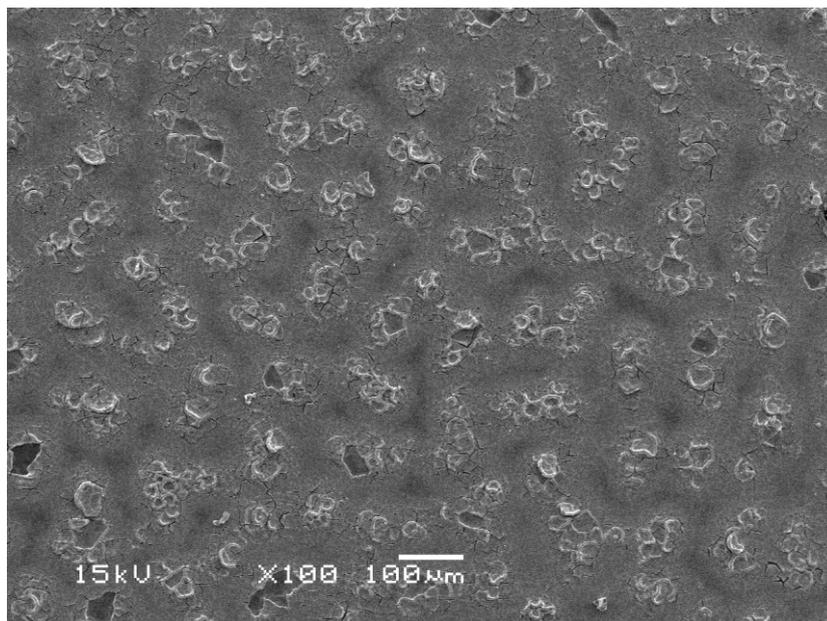


Figura 2 – Imagem de MEV da superfície do filme depositado com aumento de X100.

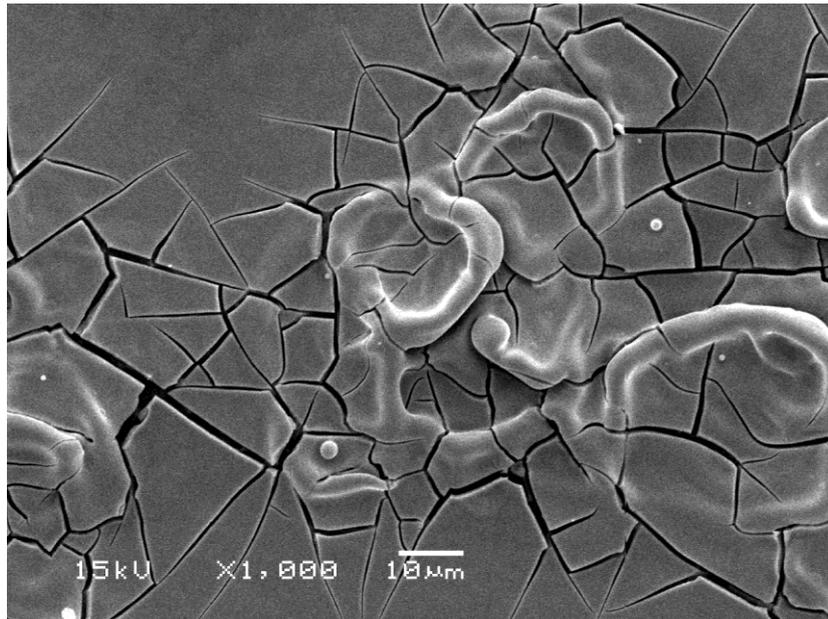


Figura 3 – Imagem de MEV da superfície do filme depositado com aumento de X1000.

A Figura 4 apresenta a imagem da seção transversal do filme depositado a 200 °C. É possível verificar a formação de filme com espessura submicrométrica, o software *Image J* foi aplicado para estimativa da espessura do filme, sendo encontrado o valor de aproximadamente 537 ± 51 nm.

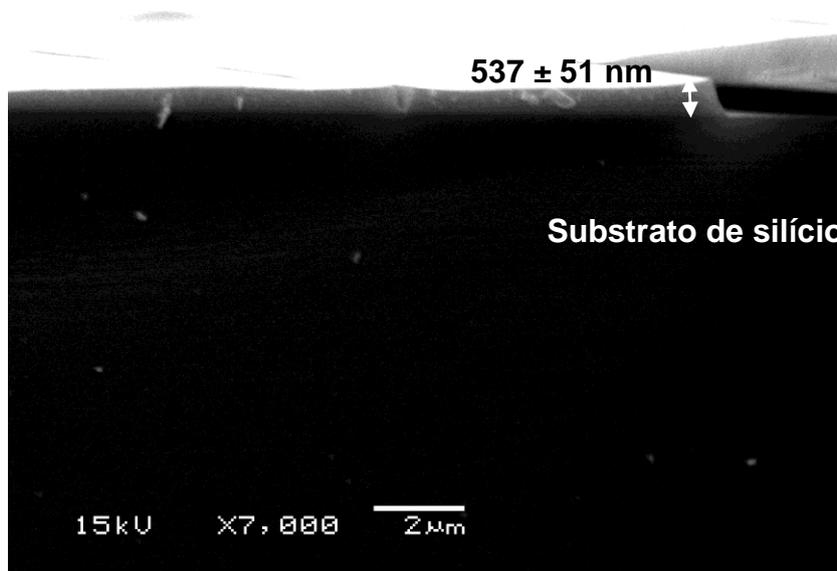


Figura 4 – Imagem de MEV da seção transversal do filme depositado a 200°C.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível depositar filmes de BiFeO₃ em substrato de silício utilizando a técnica spray pirólise. A fase cristalina BiFeO₃ com estrutura romboédrica é obtida após tratamento térmico a 550°C por 1 hora. A utilização de butil carbitol / álcool etílico como solvente promoveu formação de filmes submicrométricos, sendo a espessura estimada de aproximadamente 537 ± 51 nm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Microscopia da UFRGS (CME/UFRGS) pelas imagens de MEV obtidas.

REFERÊNCIAS

- (1) Catalan, G.; Scott, J. F. *Physics and applications of bismuth ferrite*. Advanced Materials. v 21, p 2463-2485, 2009.
- (2) Shi J.; Guo L.; ABO₃ – based photocatalysis for water splitting. Progress in Natural Science: Materials International, v 22 n 6 p 592-615, 2012.
- (3) Li S.; Lin Y-H.; Zhang B-P.; Nan C-W.; Wang Y.; Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO₃ particles. Journal of Applied Physics, v 105 p 056105 (1-3), 2009.
- (4) Siwach, P. K.; Singh, H. K.; Singh, J.; Srivastava, O. N. *Anomalous ferromagnetic in spray pyrolysis deposited multiferroic BiFeO₃ films*. Applied Physics Letters, v 91, 122503, 2007.
- (5) Ji, W.; Yao, K.; Liang, Y. C. *Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films*. Advanced Materials. v 22, p 1763-1766, 2010.
- (6) Siwach, P. K.; Singh, J.; Singh, H. K.; Varma, G. D.; Srivastava, O. N. *Spray pyrolysis deposited multiferroic BiFeO₃ films*. Journal of Applied Physics. v 105, 67D911, 2009.
- (7) Perednis, D. *Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells*. Tese de doutorado, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.

(8) Béa, H., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouseane, K., Jacquet, E., Rode, K., Bencok, P., Barthélémy, A.. Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO₃ thin film by advanced x-ray characterizations. Phys. Rev. B 74, 020101 (R), 2006.

BISMUTH FERRITE (BiFeO₃) FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

BiFeO₃ (BFO) is a multiferroic material with ferroelectricity and ferromagnetism properties useful for many applications in electronic devices, sensors and solar cells. Bismuth ferrite films can be obtained by the spray pyrolysis technique. The spray pyrolysis is a low cost technique which gives a good morphological quality on the films. In this work, BFO films were deposited by spray pyrolysis using iron nitrate nonahydrate, bismuth nitrate pentahydrate as precursors and ethanol:diethylene glycol butyl ether (1:1) used as solvents. The parameters used flow of 1.5 ml / min solution , pressure 0.8 bar , atomizer 200 mm distance and the substrate temperature at 200 °C. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of a rhombohedra phase after heat treatment at 550 °C for 1h and scanning electron microscopy (SEM) images show an excessive formation of cracks on surface.

Key-words: spray pyrolysis, bismuth ferrite, diethylene glycol butyl ether.