



MATERIAIS MULTIFERRÓICOS NANOESTRUTURADOS: POTENCIALIDADES PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTÁICAS

Amábile Uana Simões da Conceição (PIBIC/CNPq/UEM), Gustavo Sanguino Dias e Ivair Aparecido dos Santos (Orientador),
e-mail: iasantos@dfi.uem.br.

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

Ciências Exatas e da Terra, Física.

Palavras-chave: multiferróicos, magnetoelétricos, dielétricos.

Resumo:

Neste trabalho, o composto multiferróico magnetoelétrico nanoestruturado BiFeO_3 foi sintetizado por moagem em altas energias e suas propriedades estruturais e dielétricas foram investigadas. Os resultados de análises por difratometria de raios X revelaram a presença de poucas fases espúrias nas amostras processadas, com a formação predominante do BiFeO_3 romboedral. As análises dielétricas, realizados por espectroscopia dielétrica, revelaram um comportamento típico de materiais ferróicos com potencialidades para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

Introdução

Os materiais multifuncionais são de grande interesse da indústria, pois apresentam múltiplas funções. Os multiferróicos, que pertencem ao grupo dos multifuncionais, são aqueles que concomitantemente apresentam pelo menos duas das ordens ferróicas, que são: ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferroelasticidade e ferrotoroicidade. Dentro da classe dos multiferróicos ainda existem os multiferróicos magnetoelétricos, que apresentam acoplamento da ordem magnética e elétrica, onde a polarização pode ser controlada por um campo magnético externo e a magnetização pode ser controlada por um campo elétrico externo (DIAS, 2010). Esses materiais são usualmente classificados como materiais eletro-eletrônicos, apresentando diversas propriedades físicas que os qualificam como prováveis constituintes de dispositivos fotovoltaicos. Os magnetoelétricos possuem todas as possíveis aplicações que os materiais ferroelétricos e



ferromagnéticos apresentam sendo, portanto, de grande interesse para o estudo de novas aplicações e práticas tecnologicamente avançadas.

Materiais e métodos

Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias é uma técnica que possibilita a produção de materiais homogêneos a partir de pós precursores. Dentro de um vaso de moagem de alta dureza, os materiais são processados juntamente com esferas também de alta dureza, e o movimento de rotação do vaso é altamente energético, fazendo com que as partículas sejam repetidamente quebradas, soldadas, quebradas novamente, laminadas e ressoldadas, tornando assim, após um determinado tempo, o pó homogêneo (DIAS, 2010). Para este processo, foi utilizado o moinho planetário Retsch PM 100.

Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico

A sinterização é a técnica que produz a união das partículas da amostra pela fusão de superfícies, transformando-se então em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo até se tornar totalmente denso (MINCACHE, 2014). Já a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico, consiste em submeter a amostra a altas taxas de aquecimento em um curto intervalo de tempo, e logo após passá-la por um rápido resfriamento. Foi utilizado um forno resistivo convencional com uma adaptação de uma gaveta na porta para a aplicação desta técnica.

Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica empregada, principalmente, para a identificação e caracterização de materiais cristalinos. Esta permite analisar a formação de fases em materiais, bem como determinar seus parâmetros estruturais, e isto se dá a partir do fenômeno chamado de difração de raios X (DIAS, 2010). O difratômetro utilizado para esta análise foi o Shimadzu modelo XRD-7000, e, através de técnicas computacionais juntamente com um banco de dados, os arquivos JCPDS-ICDD, (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data) identificam-se fases e parâmetros estruturais das amostras.

Medidas Dielétricas

As medidas dielétricas foram realizadas por espectroscopia dielétrica utilizando-se uma ponte LCR-meter Agilent E4980A acoplada a um criostato Janis CCS-400H/204 com controlador de temperatura - LakeShore 331 Temperature Controller - e um computador para aquisição dos dados.

Resultados e Discussão



Primeiramente, os pós precursores do composto $\text{BiFeO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ e Fe_2O_3 – foram analisados por difração de raios X com o objetivo de verificar sua estequiometria e, os difratogramas confirmaram que os picos característicos identificados de cada precursor se mostram compatíveis comparando-os com as fichas JCPDS. Então, a partir desses pós precursores, foram estequiometricamente preparadas quatro tipos de amostras diferentes, com, respectivamente, 2%, 2,4%, 2,5% e 2,6% em excesso de óxido de ferro com intuito de minimizar a quantidade de fases espúrias na amostra, como previamente reportado (DIAS, 2010). Todas as amostras foram sinterizadas a $875\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 minuto, seguido de choque térmico. A partir da análise dos difratogramas, a amostra que se mostrou adequada à densificação, isto é, com menor número de fases espúrias, foi a preparada com 2,4% em excesso de Fe_2O_3 , como ilustra a Figura 1.

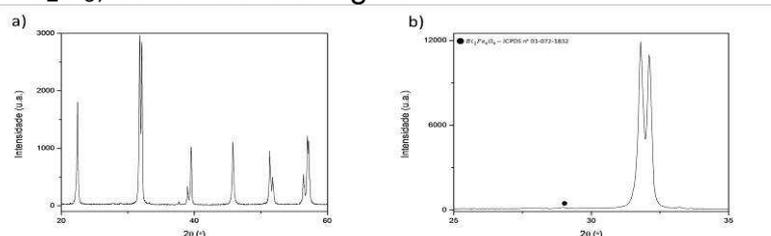


Figura 1 – a) Difratograma da amostra BiFeO_3 com 2,4% em excesso de Fe_2O_3 de 20° a 60° ; b) Difratograma da amostra BiFeO_3 com 2,4% em excesso de Fe_2O_3 de 25° a 35° .

As quatro amostras revelaram-se predominantemente monofásicas, com uma fase majoritária BiFeO_3 (JCPDS n° 01-073-0548) de simetria romboédrica, pertencente ao grupo espacial $R3c$. Observou-se a presença da fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{40}\text{O}_{40}$ (JCPDS n° 01-078-1543) nas amostras com 2%, 2,5% e 2,6% em excesso de Fe_2O_3 , e também presença da fase espúria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS n° 01-072-1832) nas amostras com 2,5% 2,4% e 2,6% em excesso de Fe_2O .

A amostra com 2,4% em excesso de Fe_2O_3 , por conter a menor quantidade de fases espúrias, foi escolhida para as caracterizações dielétricas. Para tanto, as faces da amostra em forma de disco com 5,2 mm de diâmetro por 1,8 mm de espessura, foram pintadas com tinta prata condutora e a mesma foi submetida à análise das seguintes propriedades dielétricas: permissividade dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') e tangente de perda ($\text{tg } \delta$), todas em função da temperatura (de 80 K a 400 K) e da frequência (de 20 Hz a 2 MHz), determinadas a uma taxa de aquecimento de 1 K/min. A Figura 2 ilustra os resultados relativos à caracterização dielétrica da amostra.

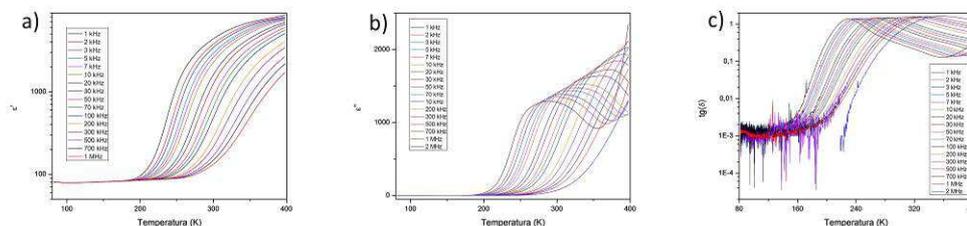


Figura 2 – a) Permissividade dielétrica real em função da temperatura e da frequência; b) Permissividade dielétrica imaginária em função da temperatura e da frequência; c) Tangente de perda em função da temperatura e da frequência.

Observa-se na Figura 2 que a permissividade dielétrica se apresenta quase constante abaixo de 200 K e cresce abruptamente a partir desta temperatura, exibindo uma considerável dispersão elétrica. Ainda, nota-se que as permissividades dielétricas e a tangente de perda diminuem com o aumento da frequência e aumentam com o aumento da temperatura indicando que, possivelmente, processos de condução influenciaram nos valores obtidos. Esses resultados revelam, ainda, que o material estudado possui potencial para aplicações fotovoltaicas.

Conclusões

A partir das análises de difração de raios X das amostras processadas, foi constatado que as mesmas estavam coerentes com o esperado, ou seja, foi identificada como fase predominante o BiFeO_3 romboedral. Ainda, a partir da análise dielétrica, constatou-se que as permissividades dielétricas (real e imaginária) e a tangente de perda diminuem com o aumento da frequência, mas aumentam com o aumento da temperatura, o que é comportamento característico do composto estudado.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

DIAS, G. S. **Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{O}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização**. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MINCACHE, A. J. **Síntese e estudo de propriedades ferróicas do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$** . 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.