

APLICAÇÃO DA CRIOMOAGEM NA NANOESTRUTURACAO DO COMPOSTO MULTIFERRÓICO MAGNETOELÉTRICO BIFEO₃.

Joao Marcos Petry Leonardo (PIBIC/CNPq), Eduardo Azzolini Volnistem, Gustavo Sanguino Dias (Orientador), Ivair Aparecido dos Santos
e-mail: joaomarcospetryleonardo@gmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra / Física.

Palavras-chave: nanomateriais, moagem em altas energias, multiferróicos magnetoelétricos.

Resumo

Muitas são as possíveis aplicações dos materiais multiferróicos magnetoelétricos, e, sendo assim, uma redução no tamanho de partícula é algo essencial no desenvolvimento de tecnologias inovadoras, haja vista as formidáveis propriedades obtidas em escala nanométrica. Com esta premissa, o objetivo do desenvolvimento deste trabalho foi a nanoestruturação do composto magnetoelétrico BiFeO₃ por meio de moagem em baixas temperaturas. Para alcançar esta meta, usou-se um aparato desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais – GDDM, o qual possibilita a realização de moagens em temperaturas próximas à temperatura de liquefação do nitrogênio. Com as sucessivas criomoagens e consequentes análises por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) pode-se obter resultados positivos em relação à nanoestruturação de compostos cerâmicos de BiFeO₃.

Introdução

Multiferróicos são materiais estudados desde meados dos anos 70 que possuem duas das três ordens ferróicas: magnética, elétrica ou elástica, tendo assim um maior grau de liberdade no desenvolvimento de dispositivos. Neste trabalho em questão, falar-se-á dos magnetoelétricos, os quais apresentam acoplamento entre parâmetros elétricos e magnéticos, ou seja, apresentam o chamado efeito magnetoelétrico (CATALAN, 2009). Dentre os mesmos tratar-se-á do BiFeO₃, que é um magnetoelétrico (ferroelétrico e antiferromagnético) estudado desde fins do século XX com célula unitária do tipo perovskita, podendo ser preparado a partir de partes iguais de Bi₂O₃ e Fe₂O₃. Este, possivelmente, figura como o único material multiferróico com ordenamento magnetoelétrico à temperatura ambiente, uma vez que

apresenta ordenamento ferroelétrico até 820°C e ordenamento antiferromagnético até 370°C. A estrutura magnética do BiFeO₃ é caracterizada por apresentar um ordenamento de longo alcance na forma de uma espiral, com comprimento de correlação de 62nm, que resulta em uma magnetização macroscópica nula. A nanoestruturação dos magnetoelétricos (tal como em outros materiais) é muito importante num âmbito de diminuir o tamanho de aparatos que se utilizem destes materiais, além de melhorar sua reatividade, posto que na escala nanométrica as propriedades observadas em um material são mais intensas e podem ser melhor estudadas (DIAS, 2010; VOLNISTEM, 2015), e, em particular, no caso do BiFeO₃ devido ao seu ordenamento magnético peculiar, pode resultar em uma alteração significativa em sua resposta magnética. A escolha de moagens em baixas temperaturas como método de nanoestruturação se explica pelo fato da moagem ser um processo de constantes soldas e fraturas dos pós (SURYANARAYANA, 2001). Sendo assim, uma redução acentuada na temperatura impede a ocorrência de soldas, e como consequência, as constantes fraturas levam a uma redução no tamanho das partículas.

Materiais e métodos

Para realização experimental deste trabalho utilizou-se moinho planetário (Retsch PM100), cadinho em aço VC131 e esferas de aço de 3mm, além dos precursores Bi₂O₃ e Fe₂O₃ com purezas 99,975% e 99,945%, respectivamente (Alfa Aesar). Em um primeiro momento, fez-se testes de homogeneidade dos precursores com moagem com durações de 3, 6, 9 e 12 horas seguidas de tratamento térmico (1 minuto a 875°C seguido de resfriamento súbito) (DIAS, 2010; VOLNISTEM, 2015), os quais revelaram 12 horas como o melhor tempo de moagem. Para o estudo do processo de criomoagem, as massas dos pós precursores foram aferidas em balança de alta precisão e devidamente homogeneizadas com pistilo e almofariz durante 15 minutos, para em seguida ser inserida juntamente com esferas (proporção 1:20) no vaso de moagem. Corretamente alocado no moinho, iniciou-se o processo de moagem por 12 horas com intervalos de 10 minutos a cada uma hora a uma velocidade de 400 RPM. Findo este procedimento, retirou-se o pó do vaso de moagem e usando molde de 25mm de diâmetro e uma prensa uniaxial fez-se pastilhas. Em seguida realizou-se tratamento térmico com alta taxa de aquecimento (~20°C/s) em um forno a 875°C durante 1 minuto seguido de um súbito resfriamento à temperatura ambiente (choque térmico). Terminado este procedimento, macerou-se as pastilhas para caracterizações estruturais por difração de raios-X, para em seguida iniciar o processo de criomoagem. Alocando devidamente o vaso de moagem com a amostra obtida anteriormente na célula de criomoagem, preenche-se a mesma com nitrogênio líquido até que haja termalização e inicia-se ciclos de 10 minutos de moagem com velocidade de 250 RPM. A evolução do processo de nanoestruturação foi conduzida por meio de análises de DRX, MEV e EDS para os tempos de 1; 2,5; 5; 7 e 10 horas de criomoagem.

Resultados e Discussão

A partir dos experimentos realizados pode-se estipular um rendimento em relação ao tempo de 62,5% (tempo efetivo de moagem em relação ao tempo total do processo) para a célula de criomoagem, com um consumo de 6kg/hora de N_2 líquido, além de um tempo entre 15 e 17 minutos para atingir o equilíbrio térmico. As análises feitas no DRX (Shimadzu XRD-7000) foram importantes na indicação da ausência de fases secundárias, como pode ser observado na Figura 1. Por meio das análises de MEV (FEI - Quanta 250), observou-se uma distribuição nos tamanhos das partículas de $BiFeO_3$ que variam entre 5nm e 1,85 μ m, concentrada em uma faixa entre 200nm e 400nm com máximo de ocorrências em 287nm após 10 horas de criomoagem, como mostrado na Figura 2. Para garantir a pureza das amostras resultantes, usou-se a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), onde observou-se uma razão estequiométrica próxima ao valor nominal entre os elementos constituintes, resultados apresentados na Figura 3.

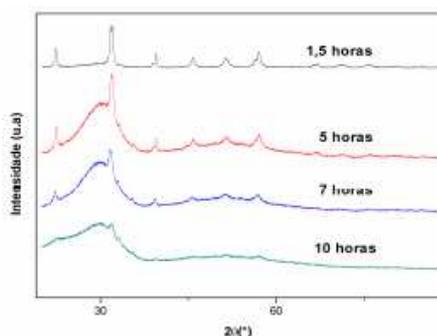


Figura 1: Resultados de difração de raios X do composto $BiFeO_3$ obtidos para diferentes tempos de criomoagem.

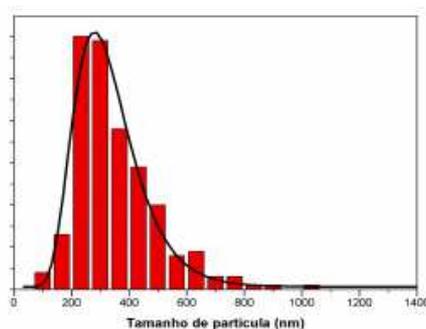


Figura 2: Histograma da distribuição dos tamanhos de partículas da amostra de $BiFeO_3$.

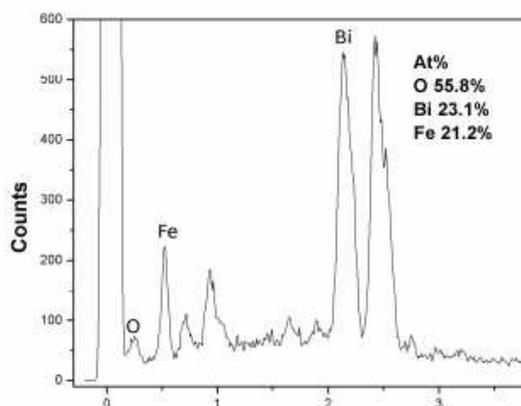


Figura 3: Resultado obtido por EDS da amostra de 10 horas indicando a razão estequiométrica correta para o $BiFeO_3$.

Conclusões

A nanoestruturação do BiFeO_3 por método de criomoagem se mostrou viável, posto que o objetivo de diminuição no tamanho das partículas foi alcançado, de forma que a mesma técnica poderia ser aplicada à nanoestruturação de outros materiais com sucesso. Como prova de eficácia, teve-se que os tamanhos dos grãos foram inferiores aos obtidos em outro trabalho (DIAS, 2010), assim como menores (média de 200nm) que o tamanho inicial dos precursores (inferiores a $5\mu\text{m}$, como descrito pelo fabricante), ou seja, uma redução em mais de 20 vezes. Uma contraprova seria a comparação com dados apresentados na literatura (VOLNISTEM, 2015; GAO, 2007).

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, por terem sempre me incentivado no que concerne aos meus estudos, ao COMCAP-UEM pela estrutura cedida e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e a Finep.

Referências

- CATALAN, G. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 21, n. 24, p. 2463–2485, 2009.
- DIAS, G. S. **Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização**. 2010. 152f. Tese (Doutorado)-Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- GAO, F. Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO_3 Nanoparticles. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 19, p. 2889–2892, 2007.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, Golden, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- VOLNISTEM, E. A. **Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do composto BiFeO_3 nanoestruturado e sinterizado via spark-plasma**. 2015. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso-Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.