

## APLICAÇÃO DA CRIOMOAGEM NA SÍNTESE DO COMPOSTO $\text{BiFeO}_3$

João Marcos Petry Leonardo (UEM), Gustavo Sanguino Dias (Orientador),  
e-mail: joaomarcospetryleonardo@gmail.com

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

**Área/subárea: Física da Matéria Condensada.**

**Palavras-chave:** nanomateriais, moagem em altas energias, multiferroicos magnetoelétricos, criomoagem.

### Resumo:

Muitas são as possíveis aplicações dos materiais multiferroicos 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 é a nanoestruturação do composto magnetoelétrico  $\text{BiFeO}_3$  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 entre 100 e 173 K, utilizando nitrogênio líquido como meio refrigerante. Com os sucessivos processos de criomoagem e consequentes análises por meio de difração de raios X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (VSM), obteve-se magnetização de até 0,6 emu/g associada a cristalitos de 20 nm e micro-strain na faixa dos 0,6 %, constatando-se que não apenas o primeiro, mas também o segundo exerce uma importante influência nas respostas magnéticas.

### Introdução

Multiferroicos 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, tornando-os bons candidatos para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais. Neste trabalho falar-se-á dos magnetoelétricos, que apresentam acoplamento entre as ordens elétrica e magnética, ou seja, apresentam o chamado efeito magnetoelétrico. Dentre tais, têm-se o  $\text{BiFeO}_3$ , que é um magnetoelétrico (ferroelétrico e antiferromagnético) estudado desde fins do século XX com estrutura cristalina do tipo perovskita, podendo ser preparado a partir de partes iguais de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este, possivelmente, figura como o único material multiferroico 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  $\text{BiFeO}_3$  é caracterizada por apresentar um ordenamento de longo alcance na forma de

uma espiral, com comprimento de correlação de 62 nm, que resulta em uma magnetização macroscópica nula [1]. A nanoestruturação dos magnetoelétricos (tal como de outros materiais) é muito importante num âmbito de diminuir o tamanho de aparatos que os utilizem, além de que na escala nanométrica as propriedades observadas em um material podem ser intensificadas. Em particular no caso do  $\text{BiFeO}_3$ , devido ao seu ordenamento magnético peculiar, da nanoestruturação pode resultar uma alteração significativa na 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, sendo assim, uma redução acentuada na temperatura poderia impedir a ocorrência de soldas, e como consequência, as constantes fraturas levariam a uma redução no tamanho das partículas [2].

## **Materiais e métodos**

Para realização experimental deste trabalho utilizou-se moinho planetário (Retsch PM100), cadinho em aço VC131 e esferas de aço de 3mm, precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com purezas 99,975% e 99,945%, respectivamente (Alfa Aesar). 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 no vaso de moagem juntamente com esferas na razão de 1:20. Corretamente alocado no moinho, iniciou-se o processo de moagem por 12 horas com intervalos de 10 minutos a cada uma hora com velocidade de 400 RPM. Terminado este processo, retirou-se o pó do vaso de moagem, e usando um molde com 25 mm de diâmetro, moldou-se pastilhas de 4 gramas em uma prensa uniaxial. Em seguida realizou-se tratamento térmico com alta taxa de aquecimento ( $\sim 20^\circ\text{C/s}$ ) em um forno a  $875^\circ\text{C}$  durante 1 minuto seguido de súbito resfriamento a temperatura ambiente (choque térmico). Depois 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 esferas e amostra) na célula de criomoagem, preenche-se a mesma com nitrogênio líquido até que entrem em equilíbrio térmico, e inicia-se ciclos de 15 minutos de moagem a uma velocidade de 250 RPM. A evolução do processo de nanoestruturação foi estudada em função da massa das esferas utilizadas (0,1109g; 0,2568g e 0,5138g) e verificada por meio de análises de difração de raios X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (VSM) para os tempos de 30, 60, 90, 120 e 150 minutos.

## **Resultados e Discussões**

Nas figuras 1a, 1c, 1e são apresentados os resultados de tamanho de cristalito e micro-strain obtidos pelo do método de Williamson-Hall. Para uma melhor visualização dos efeitos destas variações nas respostas magnéticas

das amostras, submetemos as mesmas a magnetometria de amostra vibrante (VSM), cujos resultados estão expostos nas figuras 1b, 1d, 1f.

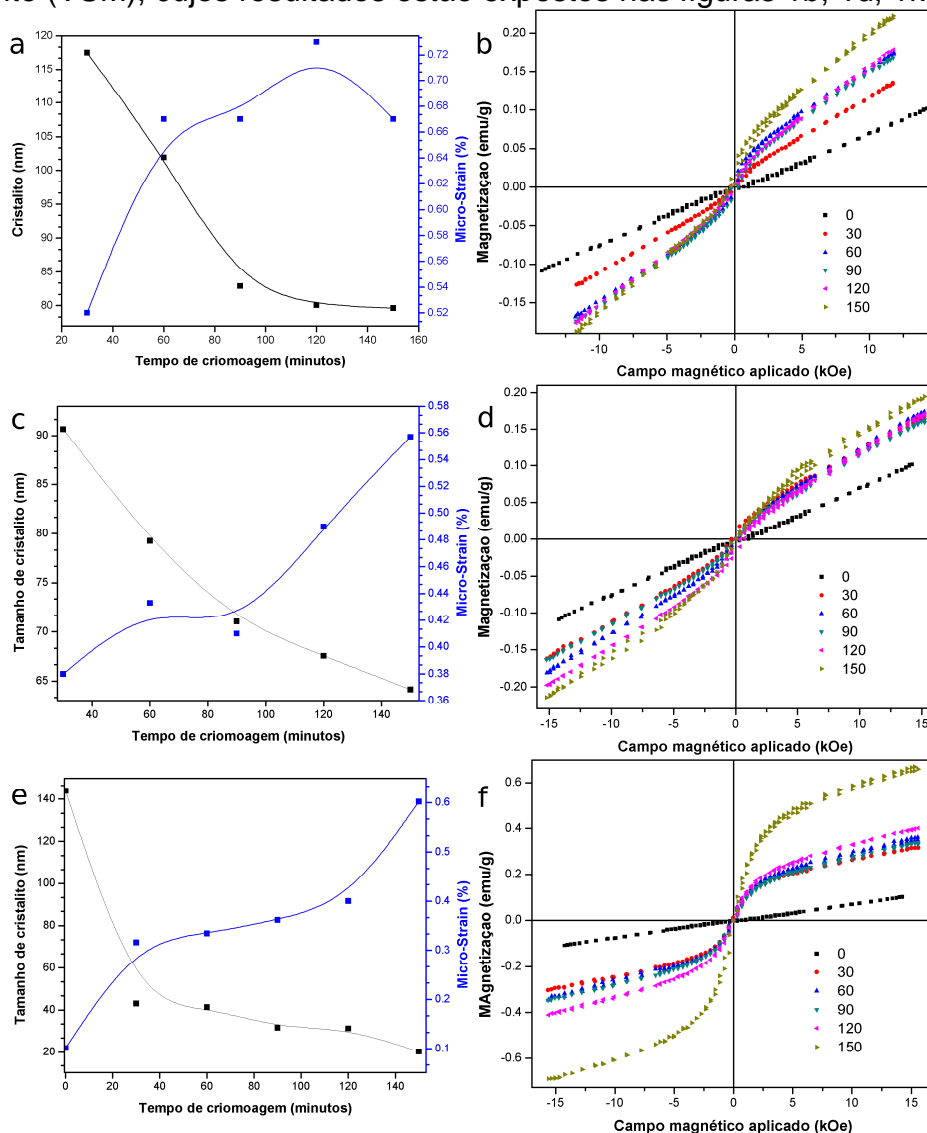


Figura 1 – Vê-se a evolução do micro-strain e do tamanho de cristalito obtidos pelo método de Williamson-Hall (lado esquerdo), e da magnetização obtidas via VSM (lado direito), para as amostras processadas com esferas de 0,1109 g (a), 0,2568 g (b) e 0,5138 g (c).

Para as esferas de 0,1109 g não houve incremento expressivo da magnetização, atingindo valores de 0,2 emu/g com tamanho de cristalito reduzido à 80 nm. Na criomoagem com esferas de 0,2568 g, o comportamento do tamanho de cristalito foi decrescente, ocorrendo o inverso para o micro-strain, tal como nos outros casos. Da magnetização, pode-se afirmar que não houve um aumento significativo da mesma com o decorrer do tempo. Usando esferas de 0,5138 g, obteve-se cristalitos na ordem de 40 nm com apenas 30 minutos de criomoagem, variando na faixa que vai de 20 a 40 nm para os tempos seguintes, enquanto o micro-strain teve um comportamento predominantemente crescente assim como a magnetização. A partir dos dados mostrados até aqui, observamos que as

esferas de 0,5138 g foram as mais eficientes na redução dos cristalitos, ou seja, as demais não foram capazes de fornecer energia suficiente para promover a nanoestruturação do material. Nota-se ainda que o incremento real da magnetização ocorre apenas para os casos em que os cristalitos possuem tamanhos inferiores a 62 nm, como era de se esperar, já que o antiferromagnetismo do  $\text{BiFeO}_3$  decorre do arranjo cicloidal dos spins, que tem comprimento de correlação de 62 nm. Verifica-se também que o micro-strain possui um papel significativo nas respostas magnéticas, uma vez que o aumento expressivo da mesma em 150 minutos para esferas de 0,5138 g é acompanhado por um salto no valor do micro-strain, ficando entre 0,4 e 0,6% (com cristalito na ordem de 20 nm).

**Tabela 1** – Relação dos valores de magnetização, micro-strain e tamanho de cristalito em 150 minutos sob campo de 10 kOe, para as diferentes massas de esfera.

Massa das esferas	Magnetização a 10 kOe	Micro-strain	Tamanho de cristalito
(g)	(emu/g)	(%)	(nm)
0,1109	0,20	0,66 – 0,73	80
0,2568	0,15	0,5-0,56	63
0,5138	0,60	0,6	20

## Conclusões

Dado o exposto pode-se concluir que as esferas de 0,5138 g foram as mais eficientes na nanoestruturação do material neste período de 2,5 horas. Este é um ponto importante, já que para as outras esferas o tamanho de cristalito parece não ter chegado a um ponto de saturação, o que possibilitaria minimizá-los com mais horas de criomoagem. Estes resultados se dão pelas diferentes energias de colisão dentro do cadinho, as quais foram muito maiores no referido caso. Um aumento nas respostas magnéticas se deu para cristalitos abaixo de 60 nm (condição primária) em paralelo ao aumento do micro-strain.

## Agradecimentos

Agradeço o Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) pelo auxílio prático durante a pesquisa, assim como ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP).

## Referências

- [1] G. Catalan and J. F. Scott. **Physics and applications of bismuth ferrite**. *Advanced Materials*, 21(24):2463–2485, 2009.
- [2] C. Suryanarayana. **Mechanical alloying and milling**. *Progress in Materials Science*, 46(1-2):1–184, 2001.