

## APLICAÇÃO DA CRIOMOAGEM NA SÍNTESE DO COMPOSTO $\text{BiFeO}_3$ : SÍNTESE DE CORPOS CERÂMICOS

Hugo Nasser Machado (PIBIC/UEM), Gustavo Sanguino Dias (Orientador),  
e-mail: hnmachado01@gmail.com.

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

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

**Palavras-chave:** criomoagem, corpo cerâmico, multiferroicos

### Resumo:

Os materiais multiferroicos apresentam um grande potencial para aplicações tecnológicas. Dessa forma, é de fundamental importância que se obtenha um método eficaz para a redução do tamanho das partículas desses materiais, a julgar pelo incremento obtido em suas propriedades quando estas partículas são reduzidas à alguns nanômetros. Assim sendo, o objetivo desse trabalho é a nanoestruturação do composto magnetoelétrico  $\text{BiFeO}_3$  por meio de moagem em baixas temperaturas, criomoagem, seguida de sua síntese via sinterização rápida para transformá-lo em um corpo cerâmico. A obtenção do corpo cerâmico final decorre de uma série de processos como a moagem dos pós precursores, sinterização rápida, criomoagem, todos seguidos por análises de difração de raio X e magnetometria de amostra vibrante. Os resultados obtidos revelam que, com o aumento do tempo de tratamento térmico há um aumento do tamanho de cristalito e, concomitantemente, uma redução do *micro-strain*. Da mesma forma, as propriedades magnéticas do material sofrem transformações, dadas as modificações sofridas pela estrutura cristalina. Entretanto os dados revelaram que não houve intensificação na resposta magnética nos corpos cerâmicos obtidos ao final da rota de síntese proposta.

### Introdução

Os materiais multiferroicos são os quais manifestam ao menos duas ordens ferroicas: ferromagnetismo (ou antiferromagnetismo), ferroeletricidade (ou antiferroeletricidade) e ferroelasticidade [1]. Os multiferroicos atraem muita atenção da comunidade científica pois são grandes candidatos a aplicações tecnológicas, em especial a produção de dispositivos que armazenam dados, como no caso dos magnetoelétricos que apresentam o acoplamento das ordens magnética e elétrica [1]. Um exemplo de material magnetoelétrico é o objeto de estudo deste trabalho, o composto  $\text{BiFeO}_3$ , que possui ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético até altas temperaturas (820 °C e 370 °C, respectivamente). Dentre as suas propriedades, o ordenamento magnético, é um dos desafios a serem transpostos para que o material tenha aplicabilidade no desenvolvimento de tecnologias [2], pois é caracterizado por uma cicloide de momentos magnético que se repete a cada 62 nm, resultando numa magnetização macroscópica nula. Uma das alternativas para se solucionar esse problema, ou seja, tornar a resposta magnética do  $\text{BiFeO}_3$  mais

intensa é a nanoestruturação, de forma que os momentos de dipolo magnético deixem de se cancelar e conseqüentemente haja magnetização macroscópica.

## Materiais e métodos

Corpos cerâmicos monofásicos do composto  $\text{BiFeO}_3$  foram sintetizados via moagem em altas energias seguido do processo de sinterização rápida, tal como descrito na referência [2]. As pastilhas foram maceradas para caracterizações estruturais através de difração de raio X e, posteriormente, submetidos a criomoagem. Posicionando-se o vaso de moagem selado (preenchido pelo pó proveniente do processo de maceração e esferas de aço de 5 mm de diâmetro) na célula de criomoagem e preenchendo-se a própria com nitrogênio líquido, iniciaram-se os ciclos de criomoagem (dez no total), caracterizados por 15 minutos de moagem a uma velocidade de 250 RPM. Logo após, novas pastilhas de 6 mm de diâmetro e 0,5 g de massa foram confeccionadas para uma segunda sinterização rápida, entretanto com novos tempos de tratamento (1, 2 e 5 minutos), a uma temperatura de 800 °C. A influência dessa rota de síntese sobre as características estruturais e ferroicas dos corpos cerâmicos foi estudada por meio de análises de difração de raio X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

## Resultados e Discussões

Doravante as amostras 1, 2, 3, 4 e 5 referem-se, respectivamente, aos pós provenientes das seguintes etapas do trabalho: 1) amostras maceradas antes de serem submetidas à criomoagem, 2) posterior à criomoagem e amostras sujeitas à nova sinterização rápida por 3) 1 minuto, 4) 2 minutos e 5) 5 minutos. Estas amostras foram submetidas a análise de DRX e seus respectivos difratogramas são apresentados na Figura 1-(a), na qual verifica-se que houve formação de fase secundária apenas na Amostra 5, identificada por meio de comparação com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD como sendo o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ficha nº 015299). Uma observação mais atenta aos picos de difração referentes ao plano (024) gerados pelo composto  $\text{BiFeO}_3$  revelam uma variação em sua largura a meia altura, Figura 1(b), em função dos diferentes estágios do processo de síntese. Este comportamento é usualmente correlacionado com alterações no tamanho de cristalito [3]. Devido a este comportamento observado, análises de Williamson-Hall foram conduzidas, e os resultados são apresentados na Tabela 1. Nesta verificam-se alterações nos tamanhos de cristalito a cada etapa do processo. Além disso, pelos dados dispostos na Tabela 1, apura-se que o tamanho do cristalito e *strain*, obtidos pelo uso do método de Williamson-Hall, sofrem alterações a cada etapa do processo ao qual o material foi submetido. A diminuição do tamanho de cristalito da Amostra 2 é resultado dos sucessivos choques das partículas de  $\text{BiFeO}_3$  com as esferas de aço, que promovem sua quebra. Não menos importante, verifica-se o aumento do *Micro-strain*, devido à inserção de defeitos na estrutura cristalina. Com as novas sinterizações o tamanho do cristalito volta a aumentar já que o fornecimento de energia térmica leva ao rearranjo dos átomos em uma configuração energeticamente mais favorável, ao mesmo tempo que o *strain* sofre diminuição.

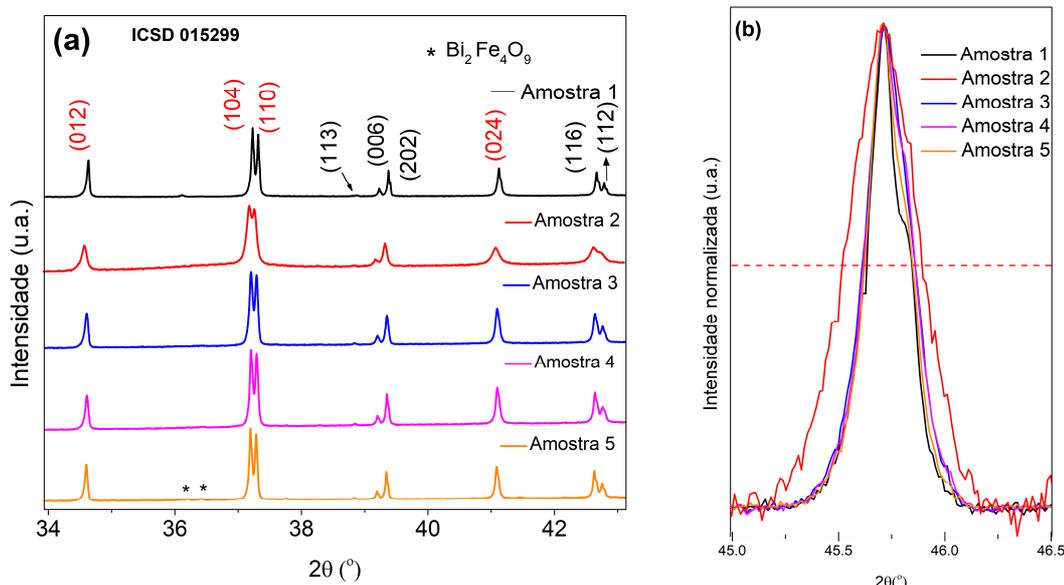


Figura 1 – (a) Difractogramas das amostras 1, 2, 3, 4 e 5. Os picos indexados em vermelho foram utilizados na análise via método de Williamson-Hall. (b) Detalhe do pico indexado como (024).

**Tabela 1** – Valores de magnetização, *micro-strain* e tamanho de cristalito para diferentes amostras.

Amostra	Magnetização a 10 kOe	<i>Micro-strain</i>	Tamanho de cristalito
	(emu/g)	(%)	(nm)
1	0.136	0,51 ± 0,19	114,58 ± 0,06
2	0.221	0,89 ± 0,31	38,51 ± 0,03
3	0.132	0,32 ± 0,23	50,78 ± 0,03
4	0.132	0,31 ± 0,06	57,77 ± 0,01
5	0.131	0,20 ± 0,09	67,63 ± 0,01

Com o objetivo de verificar a influência nas propriedades ferroicas em função da rota de síntese medidas da magnetização em função do campo magnético externo foram conduzidas e são apresentadas na Figura 2. Nesta, é evidente a consequência do processo de criomoagem, visto que há um aumento significativo na resposta magnética, partindo de 0,13 emu/g antes da criomoagem (Amostra 1), para 0,23 emu/g após a criomoagem (Amostra 2). Diante do conjunto de dados que temos, podemos comparar o tamanho do cristalino com o comprimento de correlação da cicloide (comprimento mínimo para que esta se cancele). Ou seja, estando o cristalito com tamanho menor que a cicloide, esperamos que haja momento magnético resultante. Por outro lado, ao submeter as amostras de  $\text{BiFeO}_3$  a novos tratamentos térmicos, observa-se que a maximização da magnetização não é mantida, pois os valores de magnetização oscilam próximos de 0,13 emu/g. Esse comportamento está relacionado com o aumento do tamanho de cristalito, que se aproxima do tamanho de correlação da cicloide, em outras palavras, se o cristalito estiver com um tamanho próximo ao da cicloide, esperamos que o momento magnético resultante seja drasticamente reduzido.

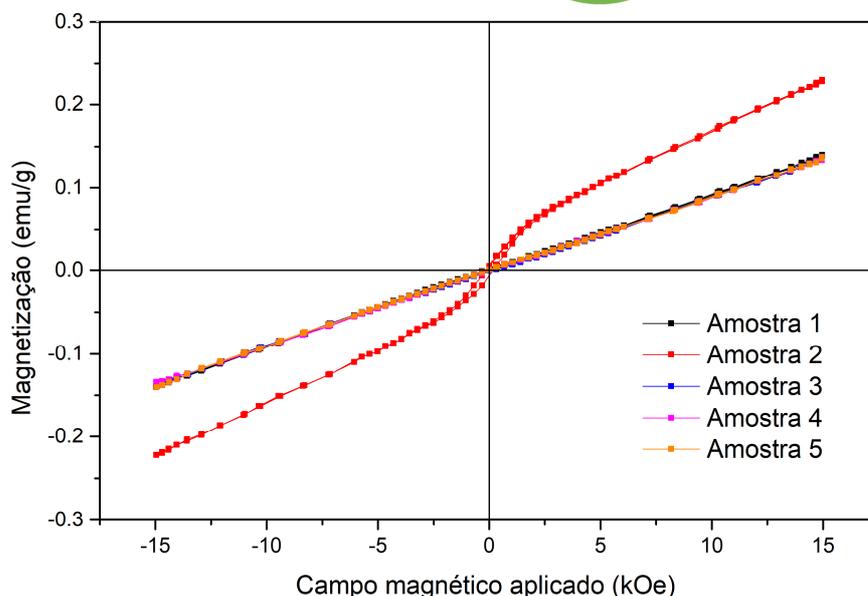


Figura 2 – Magnetização em função do campo magnético aplicado para as Amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

## Conclusões

Conforme o exposto é possível concluir que a criomoagem/nanoestruturação é eficiente na maximização da resposta magnética do  $\text{BiFeO}_3$ , entretanto, tal mudança não é mantida após o protocolo de síntese adotado, o que pode ser associado ao aumento significativo do tamanho de cristalito, aproximando-se do tamanho característico da cicloide característica do ordenamento magnético do  $\text{BiFeO}_3$ . Assim, seu tamanho se torna suficiente para completar uma revolução completa e conseqüentemente os momentos de dipolo magnético se anulam, resultando em uma magnetização macroscópica nula.

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo suporte financeiro (Proc. 429687/2016-8) e a UEM pela infraestrutura disponibilizada. H.N. Machado agradece em especial a UEM pelo auxílio financeiro e ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) pelo auxílio prático durante toda a pesquisa.

## Referências

- [1] Chauhan, S., Kumar, M., Chhoker, S., Katyal, S. C., Singh, H., Jewariya, M., & Yadav, K. L. **Multiferroic, magnetoelectric and optical properties of Mn doped  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles.** Solid State Communications, 152(6): 525-529, 2012.
- [2] Dias, G. S., Catellani, I. B., Cótica, L. F., Santos, I. A., Freitas, V. F., & Yokaichiya, F. **Highly resistive fast-sintered  $\text{BiFeO}_3$  ceramics.** Integrated Ferroelectrics, 174(1), 43-49, 2016.
- [3] Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. **X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods.** Solid State Sciences, 13(1): 251-256, 2011.