

## Síntese de Monólitos Monofásicos do Composto Multiferroico Magnetoelétrico $BiFeO_3$

Amanda Beatriz da Silveira e Guilherme Tavares Tel (PIBIC/CNPq/FA/UEM),  
Gustavo Sanguino Dias (Orientador), e-mail: [ra112444@uem.br](mailto:ra112444@uem.br)

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

**Área: Física; Subárea: Física da Matéria Condensada**

**Palavras-chave:** materiais multifuncionais, materiais magnetoelétricos, moagem em altas energias.

**Resumo:** Os avanços tecnológicos são essenciais para suprir as necessidades da sociedade atual. O composto multiferroico magnetoelétrico  $BiFeO_3$ , presente nesse contexto, foi o alvo da tentativa de produção em laboratório desse estudo. Valendo-se das técnicas de moagem em altas energias e da sinterização rápida, o presente estudo almejou a otimização de dois importantes parâmetros de síntese do composto, o tempo de moagem ao qual os pós precursores são submetidos, bem como a temperatura de tratamento térmico para a formação do composto  $BiFeO_3$  na sua forma monofásica. O processo de moagem resultou em pequena variação no tamanho médio das partículas acima de 12 horas de moagem, ainda que em tempos curtos abaixo de 3 horas e tempos longos acima de 12 horas podem não ser os melhores para a formação de uma amostra homogênea, e utilizando a temperatura de tratamento térmico a 875° Celsius, os tempos de moagem de 6 e 12 horas foram os que apresentaram menores quantidades de fases secundárias.

### Introdução

Devido ao acelerado desenvolvimento tecnológico presente nos dias de hoje, se faz necessário cada vez mais a procura por novos materiais, os quais devem tornar o processamento de informações mais rápido e eficiente, possibilitando melhoramentos em diversas áreas, como comunicação, lazer e segurança. O foco do presente trabalho é o composto  $BiFeO_3$ , o qual pertence a uma classe específica de materiais, denominados materiais multiferroicos magnetoelétricos.

Os materiais multiferroicos apresentam dois ou mais ordenamentos ferroicos, isto é, ordenamento elétrico, magnético e/ou elástico. Desta forma, materiais ditos magnetoelétricos apresentam a coexistência de ordenamentos elétrico e magnético. A coexistência dos dois ordenamentos abre a possibilidade para a existência do acoplamento entre as duas ordens ferroicas, que, por sua vez, pode ampliar o leque de aplicações de tais materiais [1].

Dentre os materiais multiferroicos, destaca-se o composto  $BiFeO_3$ , este trata-se de uma perovskita, de simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial  $R3c$  [2]. Além disso, pesquisas envolvendo análise térmica diferencial encontraram que o material possui transições de fase de ferroelétrica para paraelétrica por volta de  $820^\circ C$  e transição magnética de antiferromagnética para paramagnética em torno de  $370^\circ C$  [3], portanto, o  $BiFeO_3$  demonstra ordenamento ferroelétrico e anti-ferromagnético em altas temperaturas. Devido a seu ordenamento e sua estrutura cristalina o  $BiFeO_3$  pode ser empregado em aplicações tecnológicas em temperatura ambiente, demonstrando uma grande vantagem tecnológica. O grande desafio da produção do composto  $BiFeO_3$  se deve ao fato de se tratar de um material metaestável, o que implica na existência de fases secundárias durante a sua síntese, um empecilho para se obter de forma monofásica.

Diante do desafio em sintetizar corpos cerâmicos monofásicos de  $BiFeO_3$ , o presente trabalho descreve uma tentativa de produção de  $BiFeO_3$  através do método de moagem de altas energias associado à tratamentos térmicos utilizando a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico. Neste trabalho estudou-se a influência do tempo de moagem no processo de homogeneização dos pós de  $BiFeO_3$ , a fim de que se possa encontrar o tempo de moagem ideal para a formação do composto desejado, isto é, o tempo necessário para que se obtenha  $BiFeO_3$  sem formação de fases secundárias.

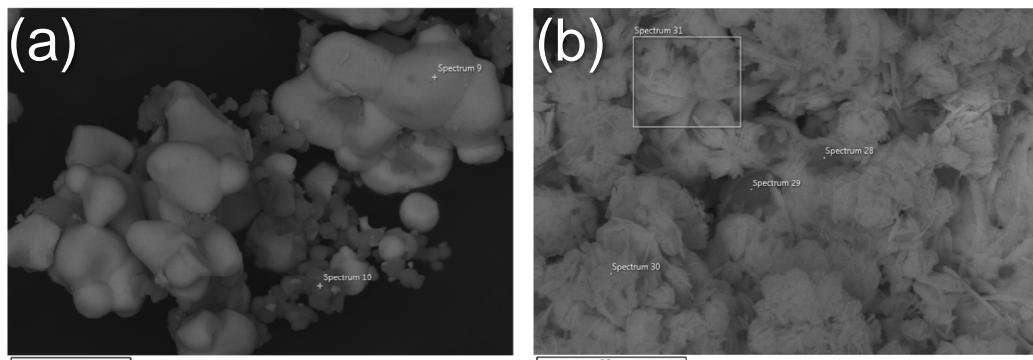
## Materiais e métodos

Estequiométricamente, as quantidades necessárias de cada óxido precursor, óxido de ferro  $Fe_2O_3$ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,945%) e óxido de bismuto  $Bi_2O_3$ (Alfa Aesar, pureza analítica 99,979%), foram calculadas e pesadas e homogeneizadas em almofariz. Os pós precursores foram submetidos à moagem em altas energia em vazo de moagem de aço endurecido VC-131, juntamente com esferas de aço-cromo (3 mm de diâmetro) na proporção de massa esfera e massa amostra de 30:1. As moagens foram realizadas em um moinho planetário Retsch PM100, à velocidade de 400 RPM, durante 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Para realizar a análise dos pós cerâmicos obtidos, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (SciosTM 1 DualBeamTM da Thermo Fisher Scientific) equipado com um detector de raios X característicos. Para os estudos de sinterização, as amostras foram conformadas a frio utilizando uma prensa uniaxial e molde de 6 mm. Uma pastilha de cada tempo de moagem foi submetida ao processo de sinterização rápida à  $875^\circ$  Celsius, durante 60 segundos e submetidas à choque térmico à temperatura ambiente. As medidas de difração de raios X foram obtidas com velocidade de varredura de  $1^\circ$  e  $2^\circ/min$  em um intervalo angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , utilizando radiação  $Cu - K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ).

## Resultados e Discussão

Estes são os resultados experimentais coletados ao longo da pesquisa, referentes às análises de raios X, microscopia eletrônica de varredura e o difratograma, após feito o tratamento térmico, das diferentes amostras de  $BiFeO_3$ . O objetivo até este ponto do trabalho consistiu em otimizar o processo de moagem para a futura síntese de corpos cerâmicos de  $BiFeO_3$ , para isto foram utilizados diferentes tempos de moagem, a fim de se encontrar o mais adequado.

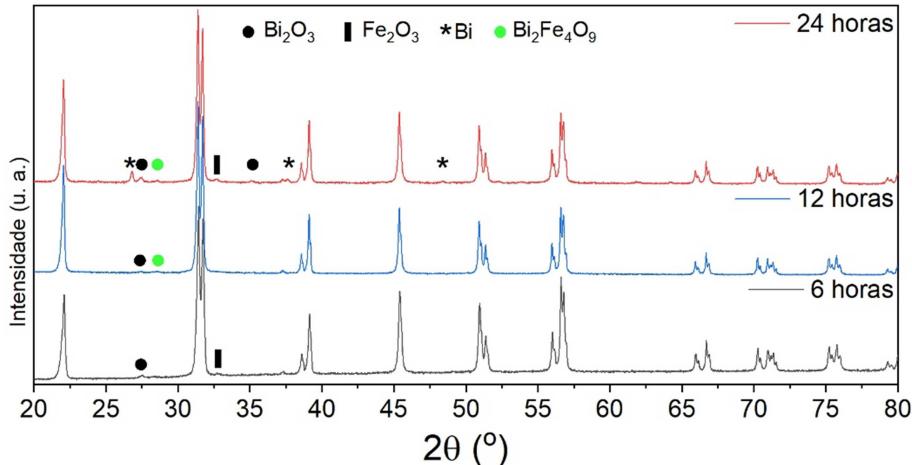
As imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura estão representadas nas figuras 1.(a) e 1.(b). Por estas pode-se notar a diferença entre os tamanhos das partículas para a amostra com 0 horas de moagem, as partículas de  $Bi_2O_3$  possuem um tamanho em torno de 3,5  $\mu m$ , enquanto as partículas de  $Fe_2O_3$  possuem um tamanho em torno de 1  $\mu m$ . Durante a moagem de 6 horas, as partículas mantêm um tamanho em torno de 1,4  $\mu m$  e é perceptível o surgimento de lascas devido ao processo de moagem. Para tempos superiores a 6 horas verificou-se a estabilização do processo de moagem, isto é, o tamanho de partículas, bem como o de aglomerados, mantiveram tamanhos muito próximos ao obtido para a amostra de 6 horas.



**Figura 1** – Análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas por (a) 0h e (b) 6h.

Observando os resultados de EDS, verificou-se que com o aumento do tempo de moagem, houve uma tendência de homogeneidade entre a proporção Bismuto:Ferro nas regiões observadas. A amostra moída por 1h e 3h apresentaram proporções de 33,8:66,2 e 82,1:17,9, respectivamente, valores distantes do esperado. Com o aumento do tempo de moagem para 6h observa-se que o processo de moagem atingiu nível de homogeneidade satisfatório com proporção de 45,9:54,1 e mantidos para tempos superiores.

A fim de avaliar a formação de fases após tratamento térmico, as amostras de 6, 12 e 24h de moagem foram submetidas à tratamento térmico e as análises de difração de raios X são apresentadas na figura 2. Todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária  $BiFeO_3$ , como almejado. Entretanto, verificou-se a formação de fases secundárias em todas as amostras, sendo que a amostra de 24h apresentou fases secundárias de  $Bi$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Bi_2Fe_4O_9$ . As amostras de 6 e 12h, por sua vez, apresentaram uma menor concentração de fases secundária, indicadas na figura 2, indicando tais tempos como os ideais para a síntese do composto  $BiFeO_3$ .



**Figura 2** – Análise de difração de raios X das amostras de  $BiFeO_3$  moídas durante 6, 12 e 24h e submetidas a tratamento térmico.

## Conclusões

Ao estudar o tempo ideal para o processo de moagem do composto  $BiFeO_3$ , pode-se inferir, a partir dos resultados de MEV, que acima de 6 horas o tamanho médio das não sofre grandes variações, possivelmente encontrando um equilíbrio, comportamento comum em processos de moagem em altas energias. E ainda com as informações fornecidas pelo EDS das amostras, verifica-se a evolução gradativa do processo de homogeneização, atingindo um nível satisfatório a partir de 6 horas de moagem com proporção  $Bi:Fe$  atingindo níveis próximos ao almejado. Sendo assim, pode-se concluir que tempos curtos, abaixo de 3 horas, a moagem não foi capaz de produzir uma homogeneização suficiente para formação do composto  $BiFeO_3$ , aumentando a probabilidade de formação de fases secundárias indesejadas. Após o tratamento térmico a 875° Celsius, ainda é possível de identificar como o melhor tempo de moagem, o tempo de 6 e 12 horas, uma vez que para estes tempos de moagem observou-se uma baixa concentração de fases secundárias. Desta forma, estudos variando a temperatura e tempo de sinterização podem conduzir a amostras de  $BiFeO_3$  monofásicas, tal como almejado por grande parte da comunidade científica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à COMCAP-UEM pela infraestrutura disponibilizada. A.B. Silveira e G.T. Tel agradecem ao CNPq pela bolsa de fomento.

## Referências

- [1] C. Ederer, N. A. Spaldin, Physical Review B, 71, 060401(R) (2005);
- [2] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, Solid State Commun. 7, 701-704 (1969);
- [3] W. Kaczmarek, Z. Pajak, Solid State Commun., 17, 807-810 (1975);