# CRIOMOAGEM APLICADA AO COMPOSTO MAGNETOELÉTRICO $BiFeO_3$ — UM ESTUDO ESTRUTURAL

Amanda Beatriz da Silveira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Gustavo Sanguino Dias (Orientador), e-mail: 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, criomoagem.

**Resumo:**

Intrinsicamente ligada ao crescimento da demanda tecnológica, o estudo de materiais que possuem aplicações interessantes à área, é necessário. Nesse contexto, foi construído o seguinte trabalho, afim de estudar a influência da criomoagem e, consequentemente, do tamanho de cristalito e nível de *micro-strain* nas propriedades magnéticas do composto multiferróico magnetoelétrico $BiFeO_3$. O composto apresentou um comportamento magnético não linear peculiar em consequência da redução expressiva do tamanho de cristalito e aumento do nível de *micro-strain* na rede cristalina.

## Introdução

Os materiais multiferroicos apresentam a existência do acoplamento entre duas ordens ferroicas (elétrica e magnética) que, por sua vez, pode ampliar o leque de aplicações de tais materiais na indústria tecnológica. O sujeito principal estudado nesse trabalho é o $BiFeO_3$ (ou ferrita de bismuto). Uma síntese entre os pós precursores óxido de ferro ($Fe_2O_3$) e óxido de bismuto ($Bi_2O_3$). Pesquisas envolvendo análise térmica diferencial encontraram que o material possui transições de fase de ferroelétrica para paraelétrica por volta de 820°C e transição magnética de antiferromagnética para paramagnética em torno de 370°C [1], portanto, o $BiFeO_3$ demonstra ordenamento ferroelétrico e anti-ferromagnético até 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 e despertando grande interesse tecnológico.

Além disso, é importante compreender o papel da estrutura magnética do $BiFeO_3$, que é caracterizada por um ordenamento cicloidal de spins com comprimento de correlação de 64 nm, que resulta em uma magnetização macroscopicamente nula. Este fato, restringe fortemente a aplicação tecnológica deste composto, por consequência, a técnica de criomoagem aparece como uma possível candidata a otimização de suas propriedades

ferroicas [3], visto que a nanoestruturação do composto $BiFeO_3$ à tamanhos inferiores ao período de correlação de sua estrutura magnética, assim como a inserção de micro-strain em sua rede cristalina, tem o potencial de maximizar suas respostas ferroicas [5]. Foi então, aplicada a criomoagem na síntese de nanopartículas de $BiFeO_3$, e os efeitos na estrutura e propriedades magnéticas foram caracterizadas. Os principais resultados mostraram que o processo de criomoagem pode melhorar significativamente a resposta magnética do $BiFeO_3$ [3].

**Materiais e métodos**

Estequiometricamente, 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 para em seguida serem 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 12 horas. Para a sinterização, as amostras foram conformadas a frio utilizando uma prensa uniaxial e molde de 6 mm. As pastilhas feitas foram submetidas ao processo de sinterização rápida à 875° Celsius, durante 60 segundos e submetidas à choque térmico à temperatura ambiente. A realização da criomoagem se deu pela utilização de um aparato impresso em uma impressora 3D acoplado ao moinho utilizado anteriormente. O $BiFeO_3$ foi inserido em outro vaso de moagem de aço endurecido com 40 esferas de 5 mm e a temperatura do moinho foi monitorada por um termopar. Cada sessão de 30 minutos de criomoagem foi subdividida em 4 ciclos com tempos iguais para reabastecimento do aparato com nitrogênio líquido, visando manter a temperatura o mais próximo possível de 100 K. Após cada ciclo de 30 minutos de criomoagem uma alíquota de 100 mg de amostra foi retirada para que análises estruturais e magnéticas fossem conduzidas.

**Resultados e Discussão**

Após feitas as análises de DRX para cada tempo de criomoagem, observou-se um aumento da largura à meia altura dos picos de difração. Esta variação no padrão de difração pode ser atribuída à mudanças no tamanho de cristalito e possível presença de micro-strain na rede cristalina. Com isso foi necessário o cálculo para determinar o tamanho de cristalito de cada amostra e consequentemente seu nível de *micro-strain*. Para tanto, utilizou-se o método de Debye-Scherrer.

Além das análises de difração de raios X, foram realizadas análises de VSM (*Vibrating-Sample Magnetometer*) no qual as amostras são expostas a um campo magnético, e com seus comportamentos foi encontrado os valores de magnetização máxima, remanescente e campo coercitivo. Todos os dados citados encontram-se listados na tabela 1.

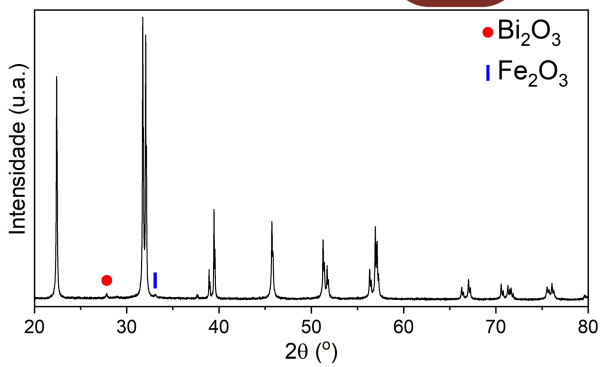


**Figura 1** – Análise de difração de raios X da amostra com 0 min de criomoagem. Observa-se a formação majoritária do composto $BiFeO_3$ (picos não indexados), com a presença de duas fases secundárias de $Bi_2O_3$ e $Fe_2O_3$ (picos indexados).

**Tabela 1**

| Tempo de criomoagem (min) | Magnetização Máxima (emu/g) | Magnetização remanescente (emu/g) | Campo Coercitivo (Oe) | Tamanho de cristalito (nm) | *Strain* (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,131 | 0,0014 | 172,3 | 88,0 | 0,28% |
| 30 | 0,327 | 0,0101 | 302,7 | 59,9 | 0,38% |
| 60 | 0,363 | 0,0075 | 299,8 | 58,9 | 0,39% |
| 90 | 0,388 | 0,0067 | 301,9 | 50,9 | 0,43% |
| 120 | 0,409 | 0,0067 | 301,1 | 42,9 | 0,51% |
| 150 | 0,393 | 0,0059 | 303,9 | 27,3 | 0,74% |
| 180 | 0,371 | 0,0063 | 302,4 | 21,2 | 0,94% |

Tabela com valores encontrados durante as análises das amostras de cada tempo de moagem, o tamanho de cristalito e nível de *strain* foram calculados através do método de Debbye-Scherrer [5].

Para esboçar a possível relação de magnetização com o tamanho de cristalito e nível de *micro-strain* de cada tempo de criomoagem, apresentamos os gráficos da figura 2.

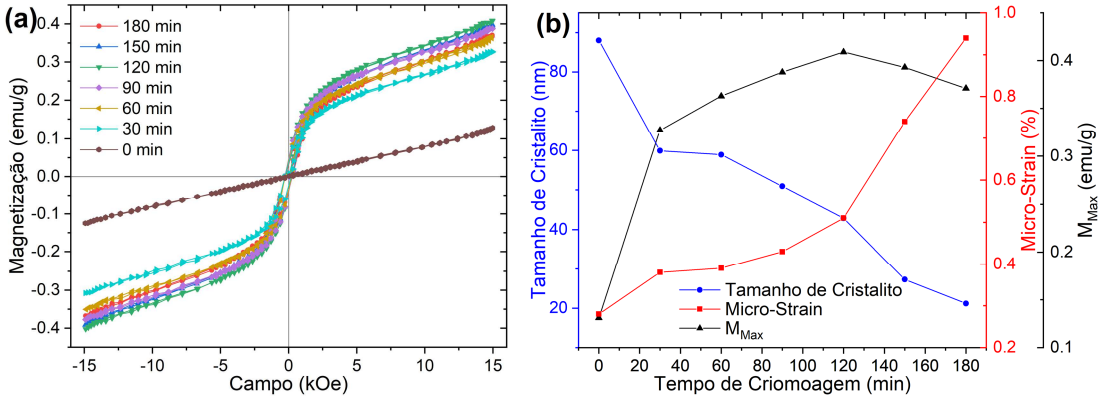


**Figura 2** – (a) Histerese magnética para os diferentes tempos de criomoagem. (b) Tamanho de cristalito, *micro-strain* e magnetização máxima em função do tempo de criomoagem.

Dada a figura 1, é possível observar a formação da fase majoritária de $BiFeO_3$ver dois picos que representam fases secundárias, um em 2θ = 27,692 e outro em 2θ = 32,897. O primeiro está relacionado à presença da fase secundária de $Bi_2O_3$, enquanto o segundo se deve à presença da fase de $Fe_2O_3$. Depois dessa amostra ser submetida a tempos distintos de

criomoagem (0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) temos a figura 2 (a) construída a partir dos dados de resposta magnética (magnetização) frente à um campo magnético externo aplicado. A partir de apenas 30 minutos de criomoagem observa-se um aumento expressivo da resposta magnética do composto $BiFe_3$ com a presença de uma resposta não linear da magnetização. Na Figura 2 (b), por sua vez, observa-se as relações entre tamanho de cristalito, que foi medido de acordo com o método de Debbye-Scherrer [5] e nível de *micro-strain*, pelo tempo de criomoagem, na qual verifica-se um aumento no nível de micro-strain enquanto o tamanho de cristalito tem uma redução expressiva nos primeiros 30 minutos que se estabiliza nos 60 minutos e depois volta a diminuir até o tempo de 180 minuto, quando atinge um tamanho de 21,2 nm.

## Conclusões

Os resultados obtidos através do método de sinterização rápida associados à criomoagem do $BiFeO_3$, se mostra uma rota eficiente para a síntese de pós cerâmicos nanoestruturados, que resulta em um expressivo aumento da resposta magnética do composto $BiFeO_3$. O processo de sinterização rápida resultou em amostras com baixas concentrações de fases secundárias ao passo que a criomoagem foi capaz de produzir ganho de até 212% na intensidade da magnetização após apenas 120 minutos de criomoagem. Tais ganhos na resposta magnética das amostras é acompanhado pela redução no tamanho de cristalito, a tamanhos abaixo do comprimento de correlação (64 nm) da estrutura magnética do $BiFeO_3$, e aumento do nível de micro-strain da rede cristalina. Isto é, verifica-se o papel fundamental da nanoestruturação nas respostas ferroicas do composto $BiFeO_3$, e o forte potencial desta rota de síntese (sinterização rápida + criomoagem), para a síntese do composto $BiFeO_3$ com propriedades ferroicas amplificadas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à COMCAP-UEM pela infraestrutura disponibilizada. A.B. Silveira agradece ao CNPq pela bolsa de fomento.

## Referências

[1] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James, Solid State Commun. 7, 701-704 (1969);
[2] W. Kaczmarek, Z. Pajak, Solid State Commun., 17, 807-810 (1975);
[3] G. S. Dias, E. A. Volnistem, J. M. P. Leonardo, D. M. Silva, L. F. Cotica, I. A. Santos, and D. Garcia. FERROELECTRICS VOL. 534, 146–151 (2018);
[4] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, Solid State Sciences 13 251 e 256 (2011);
[5] Eduardo A. Volnistem, João M.P. Leonardo, Vinicius S. Silva, Daniel M. Silva, Gustavo S. Dias, Luiz F. Cótica, Ivair A. Santos, Powder Technology 347 215-219 (2019).