

Obtenção e caracterização da perovsquita BiFeO_3

(Preparation and characterization of BiFeO_3)

H.Y. Sugimoto, S. L. Reis, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,
SP, Brasil; e-mail: hysugimoto@gmail.com

Resumo

O BiFeO_3 tem despertado muita atenção por sua característica multiferróica, com coexistência de ordenamento magnético e polarização ferroelétrica. Materiais multiferróicos com acoplamento magnetoelétrico são promissores para aplicações em dispositivos na microeletrônica e na spintrônica. Neste trabalho, o BiFeO_3 foi preparado pelo método convencional de reação em estado sólido. A sinterização dos compactos foi realizada em diferentes condições de temperatura, tempo de patamar e variação da taxa de aquecimento. Melhores resultados de densidade aparente foram obtidos em sinterização a 900°C por 0,5 h ao ar. A difração de raios X evidenciou uma estrutura cristalina romboédrica tipo perovsquita. Dois eventos endotérmicos foram identificados por análise térmica diferencial. O pico endotérmico a 830°C deve corresponder à temperatura de Curie, enquanto o de temperatura mais baixa a uma transformação de fase. A microestrutura apresenta modo de fratura preferencial transgranular. Esses resultados permitiram identificar um roteiro otimizado para a obtenção do BiFeO_3 pelo método convencional.

Palavras-chave: BiFeO_3 , multiferroicos, caracterização térmica e estrutural.

Abstract

BiFeO_3 ceramic material has attracted much attention because of its multiferroic characteristics with coexistence of magnetic ordering and ferroelectric polarization. Multiferroic ceramics with magnetoelectric coupling are promising materials for application in microelectronic and spintronic devices. In this work, BiFeO_3 was prepared by the conventional solid state reaction route. The sintering of the compacts was carried out in different dwell temperatures and times and with varying heating rates. Good densification was obtained after sintering at 900°C for 0,5 h in air. X-ray diffraction analysis revealed a rhombohedral perovskite-type crystal structure. Two endothermic events were identified by differential thermal analysis. The endothermic peak at 830°C corresponds to the Curie temperature, whereas that at $\sim 788^\circ\text{C}$ to the phase transition. The microstructure shows a preferential transgranular fracture mode. These results allowed to identify an optimized route to obtain BiFeO_3 by the conventional ceramic method.

Keywords: BiFeO_3 , multiferroics, thermal and structural characterization.

INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos com melhor desempenho que os existentes têm despertado a busca por avanços tecnológicos e, com isso promovendo estudos em materiais que possam apresentar duas ou mais propriedades físicas. Materiais ferroelétricos e ferromagnéticos se tornaram objeto de estudo em pesquisas e aplicações tecnológicas, pois geralmente eles respondem a somente um tipo de excitação externa (campos elétrico ou magnético) e produzem uma única resposta. Na tentativa de combinar estas propriedades em um único sistema, as combinações de propriedades ferroelétrica e ferromagnética levaram aos materiais que foram chamados de “multiferróicos” [1, 2].

Estes estudos ficaram um tempo sem gerar grande atenção, por motivos desconhecidos. Entretanto, por volta de 2002 o interesse foi renovado. Dentre alguns fatores que levaram a isto estão às melhorias das técnicas de preparação e estudo de filmes finos de óxidos. Com esses avanços foram descobertos novos sistemas multiferróicos com propriedades muito atraentes, em especial com relação ao acoplamento entre os ordenamentos magnético e ferroelétrico. Isto possibilitou a produção de materiais multiferróicos multifuncionais com coexistência das propriedades magnéticas e ferroelétricas, ou magnetoelétrica [3, 4].

Dentre as novas classes de materiais que tem gerado grande atenção destacam-se os óxidos de metais magnéticos de estrutura perovskita, que podem ser considerados materiais multifuncionais por apresentarem os ordenamentos elétricos e magnéticos. Um dos mais conhecidos é o BiFeO_3 (BFO), que é um óxido misto que tem despertado muita atenção por sua característica multiferróica [4, 5]. O BiFeO_3 possui fórmula química do tipo ABO_3 e tem a sua ferroeletricidade atribuída da atividade do par eletrônico isolado ("lone pair") dos íons no sítio A, que é uma forma especial que apenas algumas perovskitas ferroelétricas do tipo ABO_3 apresentam. Essa ferroeletricidade se deve aos pares de elétrons isolados, que são atribuídos ao Bi^{3+} , com seu par isolado $6s$. Por outro lado, o magnetismo acredita-se ter origem no orbital d parcialmente preenchido do Fe [5, 6].

O BFO tem a sua estrutura cristalina descrita como romboédrica, tipo perovskita distorcida do tipo R3c também chamada de pseudo cúbica. Apresenta antiferromagnetismo do tipo G, com a temperatura de Néel ($T_N \sim 370^\circ\text{C}$), onde apresenta comportamento antiferromagnético, e elevada temperatura de Curie ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$), que também pode ser chamada de temperatura crítica, onde possui alta ferroeletricidade. Isto faz com que os limites de trabalho possam alcançar temperaturas elevadas quando comparadas com outros

compostos multiferróicos [3, 5]. Outro fato sobre o BFO que se deve ressaltar é que ele é considerado um material amigável (“friendly material”), o que tem estimulado a sua pesquisa e fabricação devido às preocupações com o uso de dispositivos ferroelétricos que não sejam tóxicos, já que anteriormente a maioria desses dispositivos continha chumbo [7].

Um dos problemas associados ao BFO é sua termodinâmica fortemente dependente do seu grau de pureza. Quando impurezas estão presentes, ele não é estável, pois estas podem mudar a direção da reação peritética do BFO, que é influenciada pela formação de fases secundárias, como o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (selenita) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (mulita). Com isto, a preparação do BFO puro, tanto na forma de monocristais como policristais, continua sendo um desafio. O baixo nível de impureza pode não afetar as suas propriedades estruturais e magnéticas, porém pequenas quantidades de impureza podem levar a alterações em suas propriedades dielétricas, ópticas e elétricas [7, 8]. Para contornar essas dificuldades têm sido desenvolvidos vários métodos de síntese para a preparação do BFO com o intuito de conseguir obter um produto com elevado grau de pureza [7- 9].

O objetivo nesta etapa do trabalho foi obter um roteiro otimizado para a obtenção do BFO com boa densidade e estrutura cristalina adequada pelo método de reação em estado sólido utilizando reagentes de partida com alta pureza.

MATERIAIS E MÉTODOS

O BFO foi preparado pelo método de mistura de óxidos a partir de seus óxidos precursores Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99,99%) e Fe_2O_3 (Alfa Aesar – Johnson Matthey Co., 99,998%) a partir da mistura estequiométrica.

Os pós foram submetidos a tratamento térmico com o intuito de assegurar as massas necessárias nas condições estequiométricas 1:1. Em seguida, os materiais foram pesados e homogeneizados com acetona em almofariz de ágata por 30 min.

A mistura obtida foi compactada em matriz de 9 mm de diâmetro. As pastilhas foram sinterizadas em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar e variando a taxa de aquecimento. Essas etapas tiveram a finalidade de tentar encontrar os melhores resultados da densidade aparente das pastilhas, a densidade teórica do BFO é de $8,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [10]. Para a análise do material e suas fases secundárias foi utilizada a técnica de difração de raios X, DRX, (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 s. Foram realizadas medidas de análise térmica diferencial e termogravimetria, TGA/DTA (Netzch, STA409E). As medidas foram realizadas a partir da

temperatura ambiente até 900°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético. As análises térmicas de amostras sinterizadas foram realizadas após trituração das pastilhas. Foram também realizadas observações em microscópio eletrônico de varredura (FEI Inspect F50), em amostras fraturadas, para avaliar a evolução da microestrutura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros testes de sinterização foram realizados em temperatura inicial de 850°C, com patamar fixo de 20 min e taxa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida outros testes foram realizados com o aumento gradativo da temperatura buscando uma melhora na densidade. Nessa etapa foi determinada a densidade geométrica, e os resultados são apresentados na Tabela I na forma de densidade relativa (densidade geométrica obtida/densidade teórica).

Tabela I: Densidade geométrica (D_g) das amostras sinterizadas variando a temperatura com patamar fixo de 20 min.

Temperatura de patamar (°C)	D_g (%)
850	52,4
860	55,1
865	56,3
870	52,5
880	50,7

Com o aumento da temperatura de patamar de sinterização foi obtida melhora de densidade atingindo um máximo em 865°C. Entretanto, os valores obtidos são baixos para as finalidades pretendidas.

Foram realizados teste de sinterização na temperatura de 900°C, com taxa de aquecimento igual a 10°C/min e tempo de patamar de 60 min. Essas condições mostraram ser muito drásticas para o material, porém promoveu uma melhora na densidade. Em seguida foram feitos testes nas condições de 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com tempo de patamar de 30 min. Essa condição apresentou resultados satisfatórios, e as pastilhas apresentaram boa aparência e uma grande melhora na sua densidade aparente. Para averiguar a influência na taxa de aquecimento, outros testes foram realizados variando a taxa em 2 e 5

°C/min. Os testes apresentaram uma diferença pequena de densidade aparente entre elas, sendo assim foi selecionada a taxa de 10°C/min.

Os resultados de densidade aparente obtidos pelo método de imersão (Dh) utilizando o princípio de Arquimedes são apresentados na Tabela II.

Tabela II: Densidade aparente relativa das amostras sinterizadas a 900°C variando a taxa de aquecimento.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	Dh (%)
2	86,4
5	87,3
10	88,4

Os valores de densidade aparente obtidos são relativamente elevados quando comparados com os reportados na literatura, principalmente considerando que nenhum aditivo de densificação foi utilizado durante o processamento das amostras.

A figura 1 mostra os difratogramas de DRX das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas com patamar fixo de 20 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Essas medidas foram realizadas para analisar as fases cristalinas após sinterização.

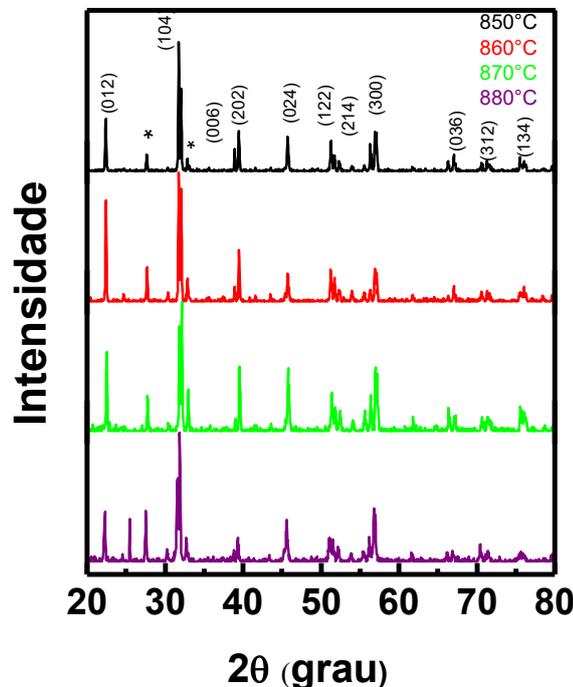


Figura 1: Difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas variando a temperatura de sinterização com patamar fixo de 20 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Fase secundária*.

Os picos são bem definidos (estreitos) e correspondem à estrutura romboédrica do BiFeO_3 de grupo espacial $R3c$, de acordo com a ficha PDF 86-158. São também observados alguns picos de difração de baixa intensidade referentes à fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, de acordo com a ficha PDF 78-1543.

A figura 2 mostra difratogramas de DRX das amostras sinterizadas na temperatura de patamar de 900°C e com tempo fixo de 30 min. variando a taxa de aquecimento.

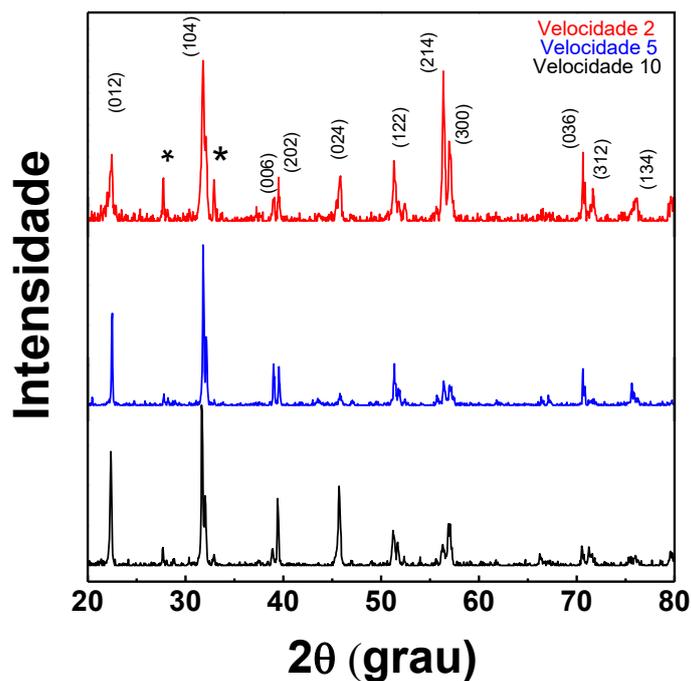


Figura 2: Difratogramas de raio X das pastilhas sinterizadas a 900°C variando a taxa de aquecimento. Fase secundária *.

Todos os difratogramas apresentam como fase majoritária aquela do BFO (fase indexada) e picos de difração da fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (indicados por *). Contudo, o aumento da taxa e aquecimento favoreceu a diminuição da intensidade destes picos da fase secundária.

Após estes estudos iniciais foram definidas as condições de sinterização que ofereceram melhores resultados quanto à densificação e pureza de fase, sendo: temperatura de sinterização de 900°C , tempo de patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

As figuras 3 e 4 representam os resultados obtidos com o material antes da sinterização.

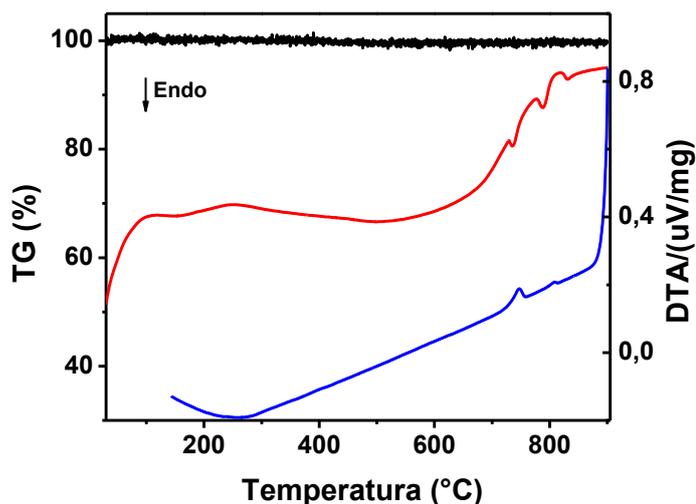


Figura 3: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) do pó de BiFeO_3 , antes da sinterização. A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA.

A curva TG não apresenta variação significativa de massa até a temperatura final do ensaio (900°C). Este resultado é bastante significativo porque mostra que a sinterização pode ser efetuada até esta temperatura sem perda de estequiometria. A partir deste resultado decidiu-se aumentar a temperatura de sinterização para 900°C . Os resultados de análise termodiferencial mostram eventos endo- e exotérmicos (aquecimento e resfriamento), definindo aqueles que são reversíveis e irreversíveis. Entre ~ 200 e $\sim 400^\circ\text{C}$ há um evento com pequena variação de energia (baixa intensidade) provavelmente relacionado com a temperatura de Néel (T_N), que é sabido ocorrer próximo a 370°C . Ampliação de parte da curva DTA durante aquecimento é mostrada na figura 4.

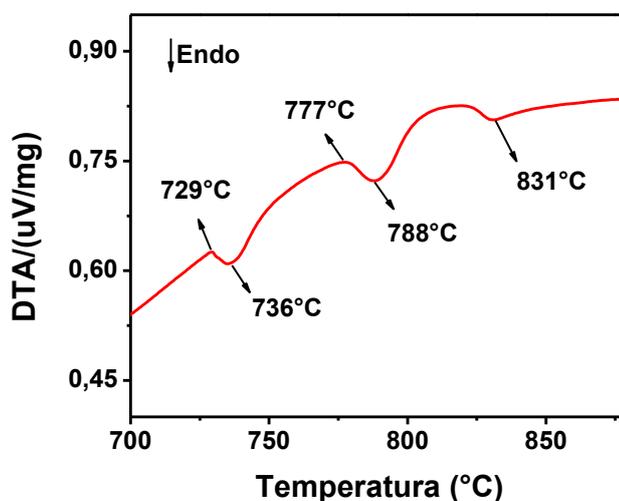


Figura 4: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) do pó de BiFeO_3 , antes de sua sinterização.

Na figura 4 são observados três eventos térmicos nas temperaturas de pico de aproximadamente 736, 788 e 831°C. O evento endotérmico a 736°C está relacionado com a formação de uma fase intermediária anterior ao BiFeO_3 [7]. O evento de 788°C corresponde a uma transição da fase intermediária para a fase β -ortorrômbica [11]. Por fim, o evento a 831°C representa a temperatura de Curie (T_C). [7,3]

As figuras 5 e 6 mostram as curvas termogravimétrica e térmica diferencial para a pastilha sinterizada a 865°C.

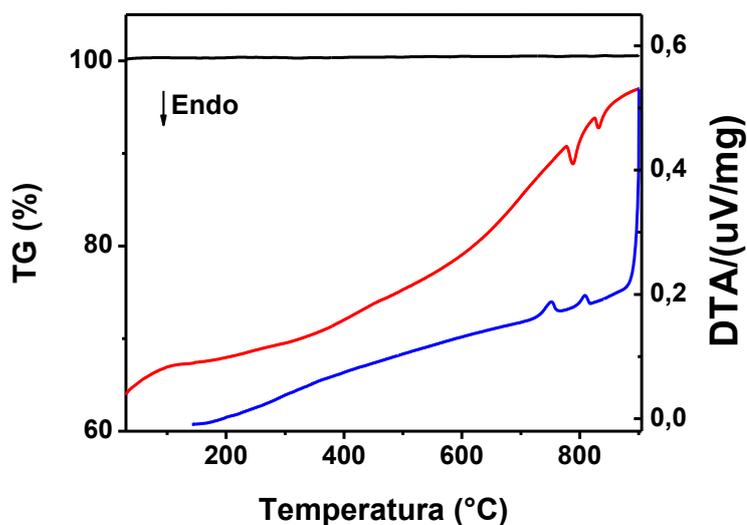


Figura 5: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de BiFeO_3 sinterizada a 865°C. A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA.

A curva TG da figura 5 mostra que não há variação significativa de massa até 900°C, como esperado (vide figura 3). As curvas DTA obtidas no aquecimento e resfriamento mostram dois eventos térmicos reversíveis. A figura 6 mostra uma ampliação da curva DTA durante aquecimento, na região de interesse. Os eventos endotérmicos são detectados nas temperaturas de pico aproximadas de 788 e 832°C. Estes dois eventos foram também registrados nas curvas DTA da mistura dos óxidos (figuras 3 e 4). Esses resultados comprovam que o pico endotérmico detectado (figuras 3 e 4) a 736°C refere-se a uma fase intermediária anterior à do BiFeO_3 .

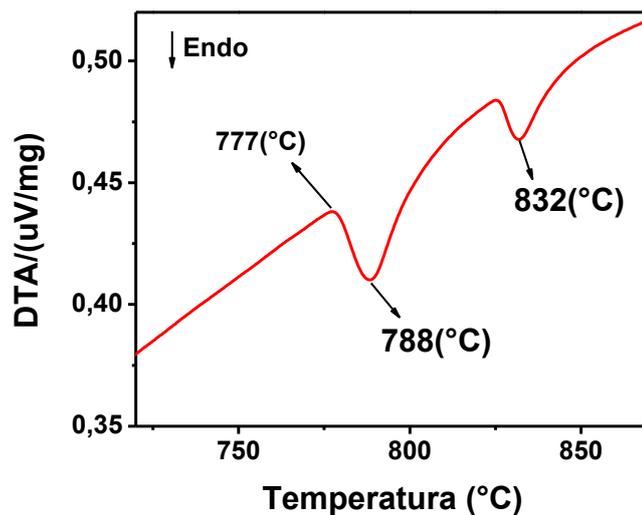


Figura 6: Detalhe ampliado da curva termodiferencial (DTA) da amostra sinterizada a 865°C obtida durante o aquecimento.

Foram também realizadas análises TG e DTA em pastilha sinterizada a 900°C. Os resultados apresentaram comportamentos variáveis e indefinidos e este ensaio será repetido.

A Figura 7 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das pastilhas sinterizadas e fraturadas.

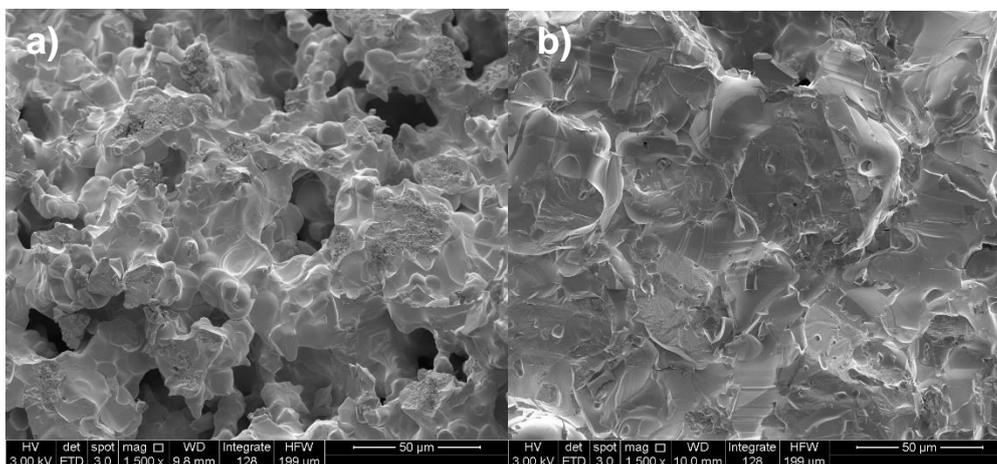


Figura 7: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas a: a) 865°C e b) 900°C.

Em ambos os casos o tipo predominante de fratura é transgranular. A amostra sinterizada a 900°C (b) apresenta muito menor porosidade evidenciando o efeito da temperatura de sinterização.

CONCLUSÕES

Os resultados permitiram identificar um roteiro otimizado para a obtenção do BiFeO₃ pelo método convencional. Os resultados obtidos são similares em comparação com a literatura. Todas as amostras exibem a fase característica do BiFeO₃ como majoritária. Os resultados de análise térmica permitiram avaliar os eventos típicos do BFO.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Mincache, “Síntese e estudo de propriedades ferróicas dos sistema (Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-x}Co_y)O₃”, (dissertação de mestrado) Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [2] J. P. Sinnecker, “Nanomateriais Multiferroicos Multifuncionais.” [Online]. Disponível: <http://www.cbpf.br/~sinnecker/doku.php?id=pesq:inicial>. [Acessado: 13/08/2015].
- [3] B. Bhushan, A. Basumallick, S. K. Bandopadhyay, N. Y. Vasanthacharya, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065004.
- [4] V. A. Khomchenko, D.A. Kiselev, M. Kopcewicz, M. Maglione, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, R.M. Rubinger, N.A. Sobolev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, J. Mag. Magnetic Mater. 321 (2009) 1692-1698.
- [5] D. Varshney, A. Kumar, K. Verma, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 8241-8426.
- [6] Jairparkash, Y. Kumar, R.S. Chauhan, R. Kumar, SolidState Sci. 13 (2011) 1869-1873.
- [7] J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu, Y.C. Wu, J. Crystal Growth 318 (2011) 936-941.
- [8] M. S. Bernardo, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 53 (2014) 1–14.
- [9] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes, Integr. Ferroelectr. 126 (2011) 47–59.
- [10] Z. Shuxia, W. Lei, C. Yao, W. Dongliang, Y. Yingbang, M. Yanwei, J. Appl. Phys. III, 074105 (2012).
- [11] G. Catalan, J.F. Scott, Adv. Mater. 21 (2009) 2463-2485.