

Espectroscopia Mössbauer e refinamento estrutural no sistema cerâmico isomórfico (α -Fe₂O₃)-(α -Al₂O₃)

(Mössbauer spectroscopy and structural refinement in the isomorphic (α -Fe₂O₃)-(α -Al₂O₃) ceramic system)

J. A. Moreto¹, R. M. Szmoski¹, L. F. Cótica¹, A. Paesano Jr², I. A. Santos², J. B. M. da Cunha³

¹Departamento de Física, Universidade Estadual do Centro Oeste, CEDETEG
R. Simeão Camargo Varela de Sá 3, C.P. 3010, Guarapuava, PR 85040-080

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR

³Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

Resumo

Os multiferróicos são materiais em que duas ou três propriedades tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade são observadas em uma mesma fase. Em particular, os multiferróicos magnetoelétricos representam os materiais que são simultaneamente (anti)ferromagnéticos e ferroelétricos, com ou sem ferroelasticidade. Especificamente, o sistema hematita (α -Fe₂O₃)-alumina (α -Al₂O₃) tem sido estudado, principalmente devido às suas potencialidades para aplicações em metalurgia e como catalisador na síntese de amônia. Contudo, compostos deste sistema também podem apresentar efeitos magnetoelétricos. Neste trabalho um estudo estrutural do composto (α -Fe₂O₃)_{0,25}(α -Al₂O₃)_{0,75} submetido à moagem em altas energias e tratamento térmico pós-moagem é apresentado. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, refinamento estrutural Rietveld e espectroscopia Mössbauer. A determinação e identificação das fases cristalográficas, parâmetros de rede e volume de celas unitárias nas amostras moída e tratada termicamente permitiu verificar as mudanças dos parâmetros, a formação de espinélios e possíveis deformações relativas advindas do processo de moagem em altas energias.

Palavras-chave: moagem em altas energias, método Rietveld, espectroscopia Mössbauer.

Abstract

Multiferroics are materials in which two or all three of the properties, ferroelectricity, ferromagnetism, and ferroelasticity occur in the same phase. In particular, multiferroic magnetoelectrics represent the materials that are simultaneously ferromagnetic and ferroelectric, with or without ferroelasticity. Specifically, the hematite (α -Fe₂O₃)-alumina (α -Al₂O₃) system has been studied, mainly due to its potential applications in metallurgy and as catalyst of ammonia synthesis. However, compounds of this system also may present magnetoelectric effects. In this work, a structural study of the high-energy ball milled and annealed (α -Fe₂O₃)_{0,25}(α -Al₂O₃)_{0,75} compound was carefully conducted. The samples were characterized through X-ray diffraction, Rietveld structural refinement and Mössbauer spectroscopy. The determination and identification of crystallographic phases, lattice parameters and unit cell volume in as-milled and annealed samples allowed verifying structural parameters change, the spinel phase formation and possible relative deformations due to the high-energy ball milling process.

Keywords: high-energy ball milling, Rietveld method, Mössbauer spectroscopy.

INTRODUÇÃO

A técnica de moagem em altas energias tem sido apontada como uma forma barata de se produzir materiais fora do equilíbrio nas mais variadas formas, tais como materiais nanoestruturados e amorfos, nanocompósitos e soluções sólidas estendidas [1]. Esta técnica de preparação tem atraído muita atenção porque permite estudar, entre outras, soluções sólidas metal-metal, óxido-metal e óxido-óxido, que podem ser estendidas metaestavelmente [2]. Os produtos finais da moagem geralmente são de escala nanométrica e são caracterizados por uma grande área superficial, alta densidade de defeitos e maiores taxas de difusão. De fato, os

materiais ativados via moagem em altas energias tornam-se, na maioria das vezes, mais reativos do que aqueles ativados termoquimicamente [3]. Desta forma, uma longa lista de sistemas tem sido processada via moagem em altas energias [1]. Em particular, sistemas óxidos vêm sendo largamente investigados focalizando principalmente suas propriedades magnéticas, elétricas e refratárias [1].

A hematita (α -Fe₂O₃), por exemplo, que é isomorfa à alumina (α -Al₂O₃, corundum) e possui uma rede hexagonal compacta com os cátions Fe³⁺ localizados nos sítios octaédricos, apresenta propriedades magnéticas interessantes, e tem sido extensivamente estudada empregando-se diferentes condições de moagem [4-9]. Estes estudos foram conduzidos

com o intuito de entender e explorar as modificações elétricas e magnéticas associadas com a evolução estrutural da hematita submetida à moagem. Entre outras propriedades, verificou-se que alguns materiais provenientes do sistema hematita-alumina, notadamente a fase FeAlO_3 , apresentam comportamento multiferróico magnetoelétrico [10]. Materiais que apresentam este comportamento têm despertado altíssimo interesse tanto de caráter acadêmico quanto tecnológico, pela coexistência dos estados ferroelétrico e ferromagnético, e ainda o acoplamento magnetoelétrico intrínseco em uma única fase [11, 12]. São denominados de materiais multiferróicos aqueles nos quais pelo menos dois fenômenos tomados aos pares, ou seja: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferroelasticidade e (anti)ferromagnetismo (ou pelo menos algum tipo de ordenamento magnético) estejam presentes [13]. Esses materiais apresentam potenciais aplicações nas áreas onde os ferroelétricos, ferroelásticos e os materiais magneticamente ordenados são utilizados, fazendo com que um novo e amplo campo de aplicações tecnológicas seja vislumbrado com o seu desenvolvimento [11-13]. O acoplamento de parâmetros de ordem como polarização, magnetização e deformação espontâneas, possibilita a integração desses sistemas em um só, fazendo com que novos graus de liberdade sejam adicionados a futuros nanodispositivos eletro-eletrônicos [14].

Por outro lado, a maioria dos materiais multiferróicos magnetoelétricos estudados atualmente são produzidos a partir de óxidos de metais pesados, principalmente chumbo e bismuto. Desta forma, por razões ambientais, sociais e de saúde pública, os fabricantes de dispositivos que utilizam materiais ferroelétricos e/ou magnetoelétricos estão cada vez mais interessados em reduzir e, em casos extremos, até eliminar completamente os metais pesados de dispositivos eletro-eletrônicos [15-17]. Neste contexto, o sistema $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$, e principalmente a fase FeAlO_3 , tem sido apontado como um candidato natural para tais aplicações, fundamentalmente por apresentar multiferroísmo magnetoelétrico [10].

Devido aos arranjos estruturais complexos obtidos nestes sistemas submetidos à moagem em altas energias, estudos de refinamento estrutural, utilizando difratogramas de raios X associados a outras técnicas locais (como espectroscopia Mössbauer, por exemplo) são fundamentais para se determinar e identificar as fases e relacionar as propriedades físicas de interesse. Neste contexto, o método Rietveld, que é uma ferramenta amplamente usada para caracterização estrutural de compostos cristalinos, pode auxiliar na definição dos limites entre as fases, bem como detectar transições de fases estruturais. Destaca-se como ferramenta do refinamento, devido ao seu grande uso, o programa *FullProff* [18] que além de ser de fácil utilização é continuamente atualizado e totalmente livre. Ainda, neste contexto, a espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe (EM) torna-se também uma técnica poderosa no estudo destes materiais. A EM fornece informações relevantes com relação à identificação de fases que contém ferro, mesmo que a proporção deste com relação à amostra como um todo seja muito pequena, sendo assim muito mais sensível na identificação das mesmas do que a maioria das técnicas de caracterização estrutural.

Deste modo, apresentamos neste trabalho um estudo estrutural e espectroscópico detalhado do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$, submetido à moagem em altas energias e subsequentes tratamentos térmicos pós-moagem. Para tanto, empregamos difração de raios X, refinamento estrutural Rietveld e espectroscopia Mössbauer.

EXPERIMENTAL

O composto $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ foi preparado através da moagem dos óxidos precursores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (de pureza analítica) em um moinho de bolas planetário de altas energias (Fritsch Pulverisette 6), usando um cadinho de aço inox carregado com bolas de aço inox. Os precursores foram pré-misturados e posteriormente moídos em atmosfera de argônio por 24 h. Os pós moídos foram tratados termicamente em atmosfera de argônio por 24 h a 1000 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer (EM) [19]. As medidas de DRX foram conduzidas em um difratômetro Siemens 3000, com radiação CuK_α . Os parâmetros cristalográficos foram refinados por meio do método de Rietveld. Como ferramenta de refinamento e referência de consulta, utilizou-se, respectivamente, o programa *FullProff* [18] e o banco de dados JCPDS. Os espectros Mössbauer foram medidos em um espectrômetro Mössbauer convencional no modo de aceleração constante, na geometria de transmissão. Os raios γ foram fornecidos por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com atividade nominal de 10 mCi. Os espectros Mössbauer foram analisados através de uma rotina não linear que utiliza o método dos mínimos quadrados, com linhas lorentzianas. Todos os valores de deslocamento isomérico (δ) neste artigo são relativos aos valores obtidos para o $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X, assim como aqueles gerados do procedimento de refinamento estrutural Rietveld, para as amostras moídas e tratadas termicamente, são apresentados na Fig. 1. Na Tabela I estão listados os parâmetros de rede e volume das celas unitárias das amostras moídas e tratadas termicamente a 1000 °C em atmosfera de argônio.

A amostra moída (Fig. 1a) apresenta a coexistência de uma solução sólida rica em ferro [$\alpha\text{-}(\text{Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})_2\text{O}_3$ - ($\alpha\text{-SSR}$), com estrutura hexagonal compacta e grupo espacial *R-3c*] e uma solução sólida pobre em ferro [$\alpha\text{-}(\text{Fe}_{\Delta\text{Y}}\text{Al}_{1-\Delta\text{Y}})_2\text{O}_3$ 0- ($\alpha\text{-SSP}$), também com estrutura hexagonal compacta e grupo espacial *R-3c*] [19].

Os parâmetros de rede observados para estas soluções sólidas, apresentados na Tabela I, se aproximam daqueles encontrados na literatura para a hematita e para a alumina (JCPDS 33-0664 e 43-1484, respectivamente). A fase $\alpha\text{-SSR}$ apresentou um alargamento de linha de 0,20° e a fase $\alpha\text{-SSP}$ apresentou um alargamento de linha de 0,11°. Estes valores de alargamento de linha indicam que

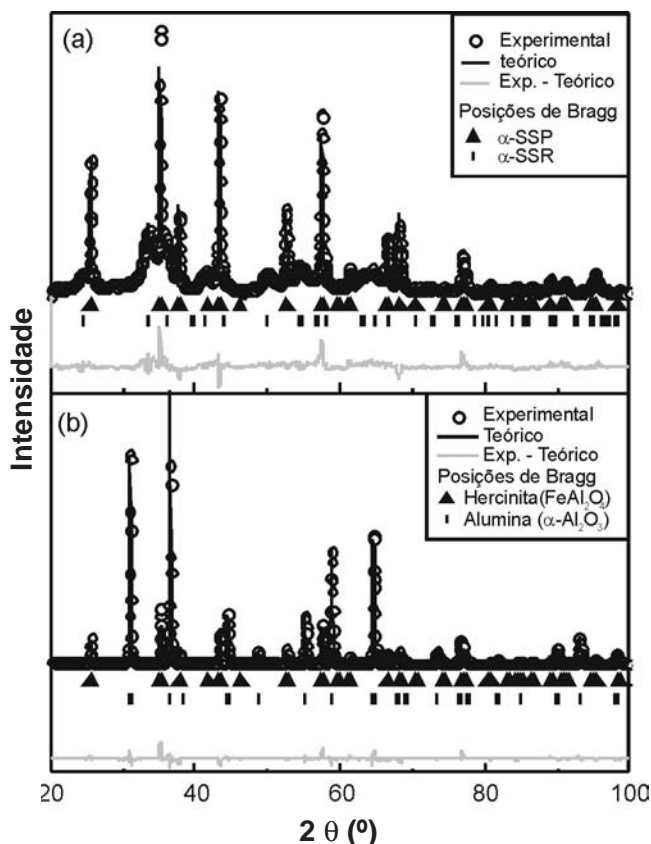


Figura 1: Padrões de difração de raios X (experimentais e teóricos - refinados através do método Rietveld) para a amostra $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$; (a) moída e (b) tratada termicamente em atmosfera de argônio a 1000 °C por 24 h.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns (experimental and theoretical - refined by the Rietveld method) for the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ sample. (a) as-milled and (b) annealed at 1000 °C for 24 h in argon atmosphere.]

a fase rica em ferro teve uma maior redução no tamanho de partícula e/ou um maior aumento nas tensões internas que a fase pobre em ferro. Isso já era esperado já que a hematita tem menor dureza que a alumina e certamente sofre mais os efeitos advindos da moagem em altas energias [20]. Na

Tabela I - Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios X para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$.
[Table I - Results obtained in the refinement of the X-ray diffraction patterns of the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ system.]

Amostra	Fases		
		$\alpha\text{-SSP} (R-3c)$	$\alpha\text{-SSR} (R-3c)$
Como-Moída	Parâmetros		
	Rede	a, Å 4,7655(1)	4,9908(1)
	c, Å 13,003(2)		13,647(1)
	V, Å ³	255,73(1)	294,38(1)
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (R-3c)$	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 (Fd3m)$
1000 °C Argônio	Parâmetros		
	Rede	a, Å 4,7591(1)	8,1568(2)
	c, Å 12,994(2)	
	V, Å ³	254,87(1)	542,70(2)

amostra tratada termicamente (Fig. 1b), foram identificadas as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e FeAl_2O_4 (hercinita - cela unitária cúbica e grupo espacial $Fd-3mz$). Os parâmetros de rede observados para a alumina e para a hercinita também estão de acordo com aqueles reportados na literatura (JCPDS 10-0173 e 34-0192, respectivamente) [21, 22]. A alumina apresentou uma diminuição significativa no alargamento da linha, indicando que o tratamento térmico, além de produzir uma reação que levou à formação da hercinita, também aumentou o tamanho de partícula e/ou diminuiu significativamente as tensões internas da alumina.

Os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente para as amostras moída e tratada termicamente, estão na Fig. 2, com as respectivas distribuições (histogramas) de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e interações quadrupolares (ΔE_Q). Os parâmetros hiperfinos obtidos da análise espectral através do método dos mínimos quadrados estão listados na Tabela II.

Tabela II – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$.
[Table II – Hyperfine parameters obtained in the Mössbauer spectra fitting, measured at room temperature, for the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ system.]

Amostra	Sub-espectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) (± 0,02)	ΔE_Q (mm/s) (± 0,02)	Área (%) (± 0,1)	Largura de linha ^b (mm/s)
Como - Moída	Distribuição de B_{hf} dubleto - Fe^{3+}	36,8 ^c	0,35	-0,13	67,2
		0,32	1,14	32,8	1,01
1000 °C Argônio	Distribuição de ΔE_Q Dubleto - Fe^{2+}	0,95	1,51 ^d	100

Como pode ser observado (Fig. 2a), o espectro para a amostra como-moída foi ajustado com uma distribuição de campo hiperfino (sexteto) e um dubleto relativo a íons Fe^{3+} . O sexteto é atribuído a fase α -SSR e o dubleto a fase α -SSP. A distribuição de campo hiperfino é típica de uma fase magnética na qual uma redução no tamanho de partícula até o limite de monodomínio é alcançada, porém, sem completamente reduzir o tamanho de partícula abaixo do volume de bloqueio, V_B , a partir do qual uma transição de fase magnética (antiferromagnética ou ferromagnética fraca \rightarrow superparamagnética) acontece [6]. Como consequência, efeitos de relaxação podem estar ocorrendo e levando a menores valores médios de campo magnético hiperfino, $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (relativos ao campo da hematita na forma volumétrica e bem cristalizada, ou seja, 51,5 T – ver Tabela II). Além disso, o campo magnético hiperfino mais provável $B_{\text{hf}}^{\text{max}}$ (ver a inserção na Fig. 2a) decresceu em relação a hematita (na forma volumétrica e bem cristalizada) porque a substituição do ferro por um átomo não-magnético (neste caso o alumínio) causa uma redução do campo magnético hiperfino, como previamente descrito por de Grave *et al.* [23-25]. O espectro Mössbauer para a amostra tratada termicamente, está disposto na Fig. 2b. O mesmo foi ajustado com uma distribuição de desdobramento quadrupolar (dubleto) referente a íons Fe^{2+} . Este espectro mostra que todo o ferro disponível na amostra

foi consumido na formação de hercinita (FeAl_2O_4), ou seja, houve uma redução na valência de todo o ferro presente nesta amostra. Em outras palavras, o tratamento térmico leva a um espinélio direto e bem cristalizado, atestando a eficiência do protocolo experimental empregado.

CONCLUSÕES

A amostra moída apresentou a coexistência de duas soluções sólidas (α -SSR e α -SSP), com estrutura hexagonal compacta. A amostra tratada termicamente apresentou apenas as fases α - Al_2O_3 e FeAl_2O_4 , revelando que o tratamento térmico em atmosfera de argônio favorece a formação de íons Fe^{2+} , ou seja, acontece uma redução das soluções sólidas obtidas na moagem. Portanto, os produtos obtidos através da moagem em altas energias do sistema (α - Fe_2O_3)_{0,25}(α - Al_2O_3)_{0,75} durante 24 h são dependentes do tratamento térmico. O refinamento estrutural Rietveld permitiu-nos identificar as fases presentes em cada amostra analisada. A análise das larguras de linha dos difratogramas obtidos revelou um alargamento para a amostra moída como consequência do processo de moagem. O tratamento térmico, por sua vez, reduz as tensões internas e/ou aumenta o tamanho das partículas das fases formadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus cordiais agradecimentos às agências de fomento CAPES, Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná e CNPq (Proc. 475807/2004-9) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Suryanarayana, *Progress Mat. Sc.* **46** (2001) 1 (e referências inseridas).
- [2] W. A. Kaezmarek, *J. Mat. Sci.* **34** (1996) 5271.
- [3] K. Santha, G. N. Subbanna, K. B. R. Varma, *J. Solid State Chem.* **142** (1999) 41.
- [4] M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic, M. Mitric, D. Poleti, D. Skala, *Mater. Sci. Eng. A* **245** (1998) 109.
- [5] M. Zdujic, C. Jovalekic, M. Mitric, *Mater. Sci. Eng. A* **262** (1999) 204.
- [6] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, M. Vasquez-Mansilla, R. D. Zysler, E. D. Cabanillas, *J. Magn. Magn. Mater.* **205** (1999) 234.
- [7] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, J. M. Greneche, *Mater. Lett.* **47** (2001) 150.
- [8] S. Bid, A. Banerjee, S. Kumar, S. K. Pradhan, U. De, D. Banerjee, *J. Alloys Compd.* **326** (2001) 292.
- [9] E. Petrovsky, M. D. Alcalá, J. M. Criado, T. Grygar, A. Kapicka, J. Subrt, *J. Magn. Magn. Mater.* **210** (2000) 257.
- [10] L. F. Cótica, S. N. de Medeiros, I. A. Santos, A. Paesano Jr., E. J. Kinast, J. B. M. da Cunha, M. Z. Venet, D. Garcia, J. A. Eiras, *Ferroelectrics* **338** (2006) 241.
- [11] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom,

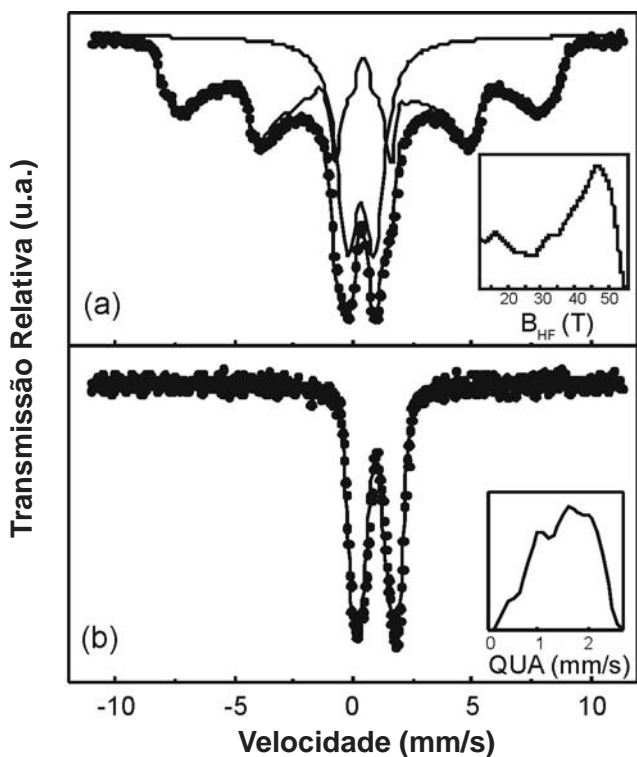


Figura 2: Espectros Mössbauer para a amostra $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$. (a) moída e (b) tratada termicamente em atmosfera de argônio a 1000 °C por 24 h.

[Figure 2: Mössbauer spectra for the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ sample. (a) as-milled and (b) annealed at 1000 °C by 24 h in argon atmosphere.]

- U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* **299** (2003) 1719.
- [12] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6694. E referências inseridas.
- [13] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6811; *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 1634.
- [14] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1330; *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2764.
- [15] X. X. Wang, K. H. Lam, X.G. Tang, H. L. W. Chan, *Solid State Commun.* **130** (2004) 695.
- [16] J.-R. Gomah-Pettry, S. Sayd, P. Marchet, J.-P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1165.
- [17] U. Waghmare, M. H. F. Sluiter, T. Kimura, T. Goto, Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4917.
- [18] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192** (1993) 55.
- [19] L. F. Cótica, S. C. Zanatta, M. A. Rocha, I. A. Santos, A. Paesano, Jr., J. B. M. da Cunha, B. Hallouche, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1307.
- [20] L. H. Van Vlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, EDUSP, S. Paulo (1973).
- [21] L. F. Cótica, A. Paesano Jr., S. C. Zanatta, S. N. de Medeiros, J. B. M. da Cunha, *J. Alloys Compd.* **413** (2006) 265.
- [22] A. Paesano Jr., C. K. Matsuda, J. B. M. da Cunha, M. A. Z. Vasconcellos, B. Hallouche, S. L. Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* **264** (2003) 264.
- [23] E. de Grave, L. H. Bowen, S. B. Weed, *J. Magn. Magn. Mater.* **27** (1982) 98.
- [24] E. de Grave, L. H. Bowen, R. Vochten, R. E. Vandenberghe, *J. Magn. Magn. Mater.* **72** (1988) 141.
- [25] E. de Grave, L. H. Bowen, D. D. Amarasiriwardena, R. E. Vandenberghe, *J. Magn. Magn. Mater.* **72** (1988) 129. (*Rec.18/10/2006, Ac. 26/01/2007*)