

Mecanosíntese do composto BiFeO_3

(*Mechanosynthesis of the BiFeO_3 compound*)

V. F. Freitas, I. A. Santos

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, PR 87020-900
freitas@dfi.uem.br, iasantos@dfi.uem.br

Resumo

Os compostos cerâmicos BiFeO_3 puro e modificado ($\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$), com terras raras $\text{R} = \text{Gd}$ ou Eu , foram sintetizados por moagem em altas energias. As amostras foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X. A difração de raios X indicou que as amostras modificadas com Eu são monofásicas, enquanto que as amostras puras e modificadas com Gd apresentaram majoritariamente a fase BiFeO_3 , com uma pequena quantidade de outras fases. A espectroscopia por energia dispersiva de raios X revelou a presença dos átomos modificantes na amostra e o mapeamento destes átomos indicou uma distribuição homogênea deles em toda a amostra. A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma significativa diminuição no tamanho das partículas, estando estas com dimensões sub-micrométricas e com diâmetro médio em torno de 500 nm. Estudos de densificação dos corpos cerâmicos indicaram compostos altamente densos, com densidades relativas acima de 0,9 sendo que o composto modificado com Eu alcançou a densidade relativa $\rho/\rho_0 = 0,98$.

Palavras-chave: moagem em altas energias, cerâmicas multiferróicas magnetoelétricas.

Abstract

The pure and rare earth modified ($\text{Bi}_{0,95}\text{R}_{0,05}\text{FeO}_3$ / $\text{R} = \text{Gd}$ or Eu) BiFeO_3 compounds were synthesized by high-energy ball milling. The samples were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The X-ray diffraction results indicated single phase Eu modified samples, while the pure and Gd modified ones presented the BiFeO_3 as majority phase, and small amount of the spurious phase. The energy dispersive spectroscopy revealed the presence of the modifiers atoms in the sample and the mapping of these atoms indicated the homogeneous distribution of them in the whole samples. The scanning electron microscopy showed a decrease significant on the particle size, with medium diameter around 500 nm. Densification studies indicated high-dense ceramics body, with relative density above of 0.9, were Eu modified compound reached relative density $\rho/\rho_0 = 0.98$.

Keywords: high-energy ball milling, multiferroic magnetoelectric ceramic.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos avançados são aqueles que contêm propriedades mecânicas, elásticas, elétricas, magnéticas e/ou ópticas que podem ser diretamente aplicadas em dispositivos tecnologicamente avançados, tais como: isolantes térmicos, transformadores elétricos, controle de propagação da luz (eletrostrição), entre outros [1, 2]. Entre eles, as cerâmicas multiferróicas magnetoelétricas, que são aquelas compostas por materiais que apresentam ordenamentos elétricos e magnéticos simultâneos, tem despertado grande interesse acadêmico e tecnológico pois o controle de tais propriedades pode ser utilizado para diversas aplicações tecnológicas [2], como os dispositivos de armazenamento de informações. Em especial, o composto cerâmico BiFeO_3 (BFO) tem sido alvo de intensos estudos nos últimos anos [3] devido a seu potencial para aplicações tecnológicas nas áreas onde o acoplamento magnetoelétrico pode ser explorado, como em dispositivos eletro-eletrônicos. Assim, propriedades como a simultaneidade do ordenamento elétrico e magnético, encontrada no BFO, o torna um material com potencial para

aplicação em inovadores dispositivos ferroeletrômagnéticos [3], como por exemplo, as memórias não-voláteis de múltiplo estado [4, 6]. O composto BFO pertence à classe dos materiais ferroeletrômagnéticos com estrutura perovskita do tipo ABO_3 [5, 7], e apresenta transição de fase ferro-paraelétrica a $T_c = 1103 \text{ K}$ (temperatura de Curie), e uma transição de fase antiferro-paramagnética a $T_N = 643 \text{ K}$ (temperatura de Néel) [5]. O primeiro e grande desafio na exploração do BFO, para as inúmeras aplicações práticas possíveis, está diretamente vinculado com a dificuldade de síntese deste composto, tanto na forma cerâmica quanto de filmes finos [8]. No processo de síntese pelo método convencional cerâmico, é comum a ocorrência de fases espúrias com íons Fe^{2+} no sistema, tornando as amostras condutoras e as inviabilizando para as caracterizações ferroelétricas necessárias. Alguns estudos indicam que estas fases espúrias podem estar ocorrendo devido à temperatura de volatilização, $825 \text{ }^\circ\text{C}$, do precursor Bi_2O_3 utilizado na síntese do BFO [9]. Assim, quando o composto é submetido a tratamentos térmicos a temperaturas superiores a $825 \text{ }^\circ\text{C}$ [8, 9], o precursor Bi_2O_3 volatiliza, resultando na perda da estequiometria da

amostra, conseqüentemente acarretando no aparecimento de fases espúrias. Devido a estas dificuldades, relacionadas à rota cerâmica convencional, surge a necessidade de novas técnicas para a obtenção de compostos com diferentes pontos de transição de fase, onde um precursor volatiliza-se antes da reação/fusão com o outro [10]. Assim, na tentativa de sintetizar o BFO monofásico, algumas técnicas alternativas têm sido reportadas ao longo dos últimos anos [5-9, 11]. Recentemente, o processamento térmico rápido, com altas taxas de aquecimento (100 °C/s) tem sido utilizado para sintetizar o BFO [5-9]. Com o processamento térmico rápido o composto é aquecido à temperatura necessária para a formação do BFO (880 °C) em poucos segundos [5-9]. Com isso, o precursor Bi_2O_3 fica exposto à temperatura de volatilização por um curto período de tempo e assim não há perdas consideráveis deste precursor. Alternativamente, o composto BFO foi sintetizado empregando choque térmico pós-sinterização [11]. Os autores atribuem ao choque térmico (de 860 °C para temperatura ambiente) a obtenção do composto BFO monofásico. Isto se deve, segundo os diagramas de fases reportados para o sistema pseudo-binário Bi_2O_3 - Fe_2O_3 [12], ao resfriamento natural do BFO ao longo dos estados de equilíbrio térmico que conduzem a uma divergência local de estequiometria. Desta forma, sem o choque térmico, a cinética de formação natural do sistema (Bi_2O_3 - Fe_2O_3) sempre conduz a uma mistura, com o BFO como fase principal, agregada a fases secundárias contendo Bi e Fe [11]. A lixiviação é um outro método que tem sido utilizado para a obtenção do BFO monofásico [13]. Empregando este procedimento, foi obtido por meio do método de reação do estado sólido um composto com a fase majoritária BFO e uma pequena quantidade da fase secundária $\text{Bi}_2\text{O}_{2,75}$, sendo em seguida utilizado ácido nítrico diluído para lavar a amostra e remover a fase espúria [13].

No entanto, como podemos observar nas descrições reportadas acima, tais processos de síntese são complexos e de custo elevado, requerendo equipamentos pouco convencionais e pouco acessíveis. Assim, julgamos que ainda se faz necessário, para a síntese do composto BFO monofásico, alternativas de baixo custo e que possam ser facilmente estendidas à escala industrial. Neste contexto, a moagem em altas energias (MAE) tem se revelado uma rota atrativa para obtenção dos referidos compostos, já que os produtos obtidos podem ser sintetizados a temperaturas mais baixas, evitando-se a volatilização do Bi_2O_3 . Isto se deve, em principio, ao fato da moagem em altas energias envolver somente processos do estado sólido, e com isso, as limitações impostas nos diagramas de fases (pontos de transições distintos dos precursores) podem ser suplantadas com o uso desta técnica [14]. A razão pela qual a temperatura necessária para a formação do composto BFO diminui após a moagem em altas energias pode estar diretamente relacionada com a diminuição do tamanho das partículas do composto [1]. De fato, quando a partícula diminui de tamanho, sua área superficial aumenta, aumentando conseqüentemente sua energia superficial e tornando o composto mais instável. Com isto, a energia necessária para

a promoção da difusão atômica que ocorrem na formação do BFO diminui, diminuindo a temperatura de tratamento térmico necessário [1].

Neste trabalho, apresentamos uma rota alternativa efetiva e econômica para a obtenção do composto BiFeO_3 (puro e modificado com Eu ou Gd), através da moagem em altas energias em moinho planetário de bolas. A evolução das fases do composto BFO em função do tempo de tratamento térmico, assim como a dinâmica de densificação e uma detalhada análise de distribuição dos tamanhos de partículas são apresentados e cuidadosamente discutidos e correlacionados para evidenciar a eficácia do método proposto para a síntese do BFO.

EXPERIMENTAL

As amostras, de composição nominal BiFeO_3 (BFO), $\text{Bi}(\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})\text{O}_3$ (BFMO), $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{FeO}_3$ (BEFO), $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{FeO}_3$ (BGFO) foram estequiometricamente preparadas a partir dos precursores óxidos Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Eu_2O_3 e Gd_2O_3 , todos de pureza analítica. Os compostos foram sintetizados por moagem em altas energias com o uso de um moinho planetário de bolas Fritsch Pulverisette 6. A moagem foi realizada ao ar por 24 h com razão massa de amostra/massa de bolas 1:28 e com velocidade de rotação 300 rpm. Os compostos obtidos da moagem foram calcinados a 700 °C por tempos variados ao ar. Posteriormente à calcinação as amostras foram conformadas em discos com 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura com pressão 374 MPa para as amostras pura e modificada com Eu, e 623 MPa para as amostras modificadas com Gd. Os corpos cerâmicos foram sinterizados por 1 h a temperaturas de 700 a 800 °C. As análises por difração de raios X (DRX) foram conduzidas com um difratômetro Siemens Crystalloflex. A microestrutura das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio-espectrômetro Shimadzu SuperScan SS-550, juntamente com as análises espectroscópicas por energia dispersiva de raios X. Os tamanhos dos grãos foram obtidos das micrografias de MEV com o uso do método de interceptação circular [15, 16]. A densidade teórica ou real (razão da massa pelo volume real da cela unitária do material) foi obtida com os difratogramas de raios X. A densidade aparente total (razão da massa por volume total levando em conta poros e material) foi obtida através do princípio de Arquimedes (imersão). A densidade relativa (razão da densidade aparente total pela densidade teórica) das amostras foi obtida a partir das respectivas densidades teórica e aparente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma do composto BFO somente moído (Fig. 1a) mostra que somente a moagem em altas energias não foi suficientemente eficaz para a síntese deste composto, resultando num possível padrão amorfo e/ou com tamanho muito reduzido de partículas. Este difratograma revelou ainda picos de difração relacionados com o precursor hematita

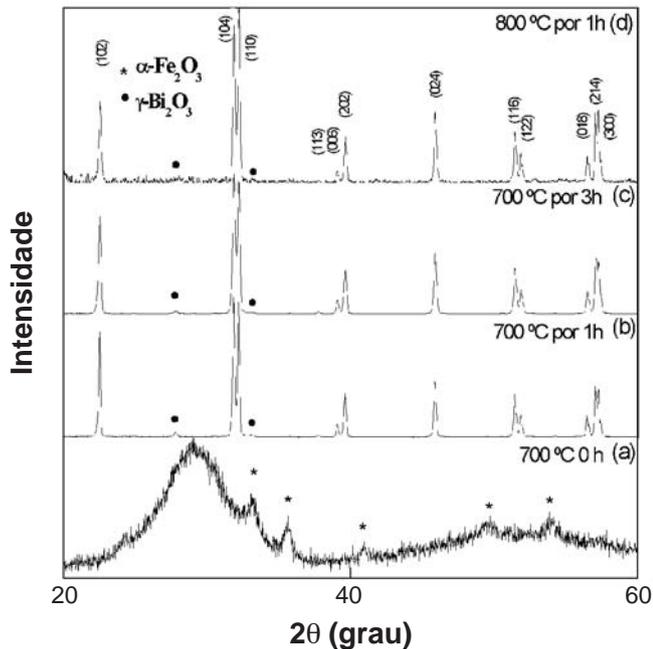


Figura 1: Difratomogramas das amostras de BiFeO_3 moídas por 24 h a 300 rpm: (a) somente moída, (b) calcinada a $700\text{ °C}/1\text{ h}$, (c) calcinada a $700\text{ °C}/3\text{ h}$, e (d) calcinada a $700\text{ °C}/1\text{ h}$ e sinterizada a $800\text{ °C}/1\text{ h}$.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of high-energy ball milled BiFeO_3 samples (300 rpm/24 h): (a) as milled, (b) calcined at $700\text{ °C}/1\text{ h}$, (c) calcined at $700\text{ °C}/3\text{ h}$, (d) calcined at $700\text{ °C}/1\text{ h}$, and (d) sintered at $800\text{ °C}/1\text{ h}$.]

($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No entanto, pode ser visto nos difratogramas da amostra calcinada em 1 e 3 h (Figs. 1b e 1c) que o composto recristaliza-se completamente após a calcinação. Nesta etapa (3 h de calcinação), o difratograma ilustra um padrão característico para a perovskita BFO com simetria romboédrica e uma pequena quantidade da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a qual foi indexada por espectroscopia Mössbauer [3]. Podemos notar ainda nos difratogramas da Fig. 1 que o processo de moagem em altas energias diminuiu a temperatura de calcinação necessária para a formação do composto BFO (de 860 °C para 700 °C), quando comparado com as temperaturas reportadas [5-9]. Este fato pode ser atribuído a alguns dos efeitos causados pela moagem, tais como homogeneização e diminuição do tamanho das partículas dos precursores, amálgama, pré-formação, facilitação da difusão atômica, deformação relativa da cela unitária, entre outros. Ainda para o sistema BFO, o difratograma da amostra sinterizada (Fig. 1d) revela que o composto BFO mantém-se estável, ou seja, monofásico, após sofrer o processo de sinterização a 800 °C por 1 h. Este resultado é de grande relevância no processamento do BFO, pois os corpos cerâmicos são necessários para a caracterização ferroelétrica, que será alvo dos próximos estudos.

Os difratogramas do composto BEFO moído e calcinado por diferentes tempos (de 0 a 24 h - Fig. 2) ilustram a evolução das fases do composto em função do tempo de tratamento térmico. Aqui podemos observar novamente que

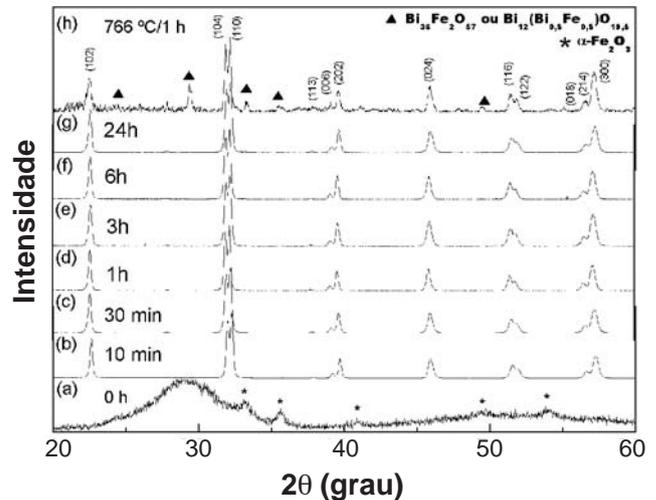


Figura 2: Difratomogramas das amostras $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$ moídas por 24 h a 300 rpm: (a) somente moída, (b) calcinada em $700\text{ °C}/10\text{ min}$, (c) calcinada em $700\text{ °C}/30\text{ min}$, (d) calcinada em $700\text{ °C}/1\text{ h}$, (e) calcinada em $700\text{ °C}/3\text{ h}$, (f) calcinada em $700\text{ °C}/6\text{ h}$, (g) calcinada em $700\text{ °C}/24\text{ h}$ e (h) calcinada em $700\text{ °C}/1\text{ h}$ e sinterizada a $766\text{ °C}/1\text{ h}$.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of high-energy ball milled $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$ samples (300 rpm/24 h): (a) as milled, (b) calcined at $700\text{ °C}/10\text{ min}$, (c) calcined at $700\text{ °C}/30\text{ min}$, (d) calcined at $700\text{ °C}/1\text{ h}$, (e) calcined at $700\text{ °C}/3\text{ h}$, (f) calcined at $700\text{ °C}/6\text{ h}$, (g) calcined at $700\text{ °C}/24\text{ h}$ and (h) calcined at $700\text{ °C}/1\text{ h}$ and sintered at $766\text{ °C}/1\text{ h}$.]

o composto somente cristaliza-se após a calcinação (Fig. 2b), encontrando-se monofásico desde 10 min até 24 h de calcinação (Figs. 2b a 2g). De acordo com os resultados (Fig. 2) podemos inferir que a modificação com Eu em pequena quantidade (5 mol%) estabiliza a estrutura do BFO. De fato, diferentemente do composto BFO, o composto modificado com Eu (BEFO) não apresenta a fase espúria remanescente $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ou seja, os picos presentes nos difratogramas (Figs. 2b a 2g) são todos da estrutura perovskita com simetria romboédrica do composto BiFeO_3 , desde 10 min até 24 h de calcinação. No entanto, podemos ver fases espúrias após a sinterização a 766 °C por 1 h do composto BEFO, como ilustra o difratograma da amostra sinterizada (Fig. 2h). Neste difratograma os picos remanescentes de fases espúrias foram indexados como pertencentes às fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ ou $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_{19.5}$, como citado anteriormente [5].

Os difratogramas do composto BGFO calcinado e sinterizado (Fig. 3) revelam que a modificação com Gd não promove grandes mudanças na estrutura do BFO. A Fig. 3a (BGFO calcinado a $700\text{ °C}/1\text{ h}$) ilustra o padrão de difração característico da estrutura perovskita do composto BFO e um único pico de fase espúria remanescente $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Da mesma forma, o difratograma ilustrado na Fig. 3b (BGFO sinterizado a $700\text{ °C}/1\text{ h}$) indica que o composto se mantém estável ao processo de sinterização, apresentando ambas as fases observadas no composto somente calcinado (Fig. 3a).

Os espectros de EDS dos compostos BGFO e BEFO (Figs. 4a e 4b) revelam a presença de átomos de Eu e Gd.

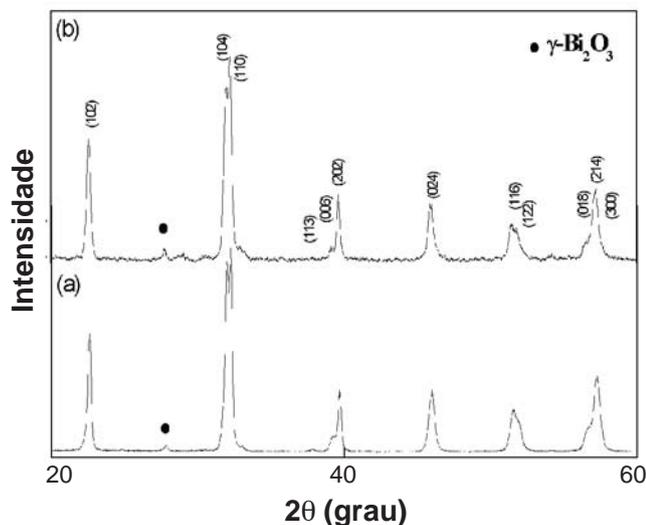


Figura 3: Difratomogramas das amostras de $(\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})\text{FeO}_3$ moídas por 24 h a 200 rpm: (a) calcinada a 700 °C/1 h e (b) sinterizada a 700 °C/1 h.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of high-energy ball milled $(\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})\text{FeO}_3$ samples (200 rpm/24 h): (a) calcined at 700 °C/1 h and (b) sintered at 700 °C/1 h.]

O difratograma do composto BEFO (Fig. 2) revela picos de difração que são indexados ao BFO; porém, a modificação de Eu não poderia ser verificada diretamente através dos difratogramas de raios X, pois em pequena quantidade (2,5 mol%) a modificação pouco altera o padrão de difração de raios X do BFO. No entanto, o espectro de EDS do composto BEFO (Fig. 4b) e o mapeamento dos átomos de Eu (Figs. 4c e 4d) revelam a presença dos átomos modificantes de Eu em quantidade próxima à inserida no sistema (2,5 mol%) e disposta de forma homogênea sobre toda a amostra. Estes resultados parecem indicar a incorporação dos átomos modificantes ao composto BFO, pois os resultados de EDS revelam a presença dos átomos de Eu e o DRX apresenta uma única fase de BFO, mostrando que os átomos de Eu podem estar incorporados ao composto BFO. No entanto, dado o limite de resolução do DRX, não se pode afirmar que não existe uma fase secundária em quantidade inferior a 2,5% do composto, constituída pelos átomos modificantes de Eu, que nesta quantidade não seria observada por DRX. O mesmo ocorre para a modificação com Gd, ou seja, os picos de difração de raios X do sistema BGFO são indexados como BFO (Fig. 3) e o EDS deste sistema (Fig. 4a) revela a presença de átomos de Gd.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 5) ilustram o comportamento da distribuição de tamanho de partículas após os processos de moagem e de calcinação. A distribuição de tamanhos médios de partículas, estipulada segundo o método circular [15, 16], indicou uma redução considerável do tamanho médio das partículas. O tamanho médio das partículas dos precursores usados neste composto é de aproximadamente 5 μm , segundo dados dos fabricantes. A micrografia do composto BFO calcinado

por 1 h (Fig. 5a) revelou tamanho médio de partículas de aproximadamente 483 nm, comprovando a esperada redução de tamanhos de partículas em amostras submetidas a MAE. Além disso, esta também revela partículas homogêneas e preferencialmente esféricas, indicando a presença de um composto monofásico e corroborando com os resultados de DRX deste composto (Fig. 2). As micrografias do composto modificado com Gd (BGFO) (Figs. 5b, 5c e 5d) revelam os efeitos da moagem e da calcinação na morfologia das partículas. Quando somente moídas (Fig. 5b), as partículas

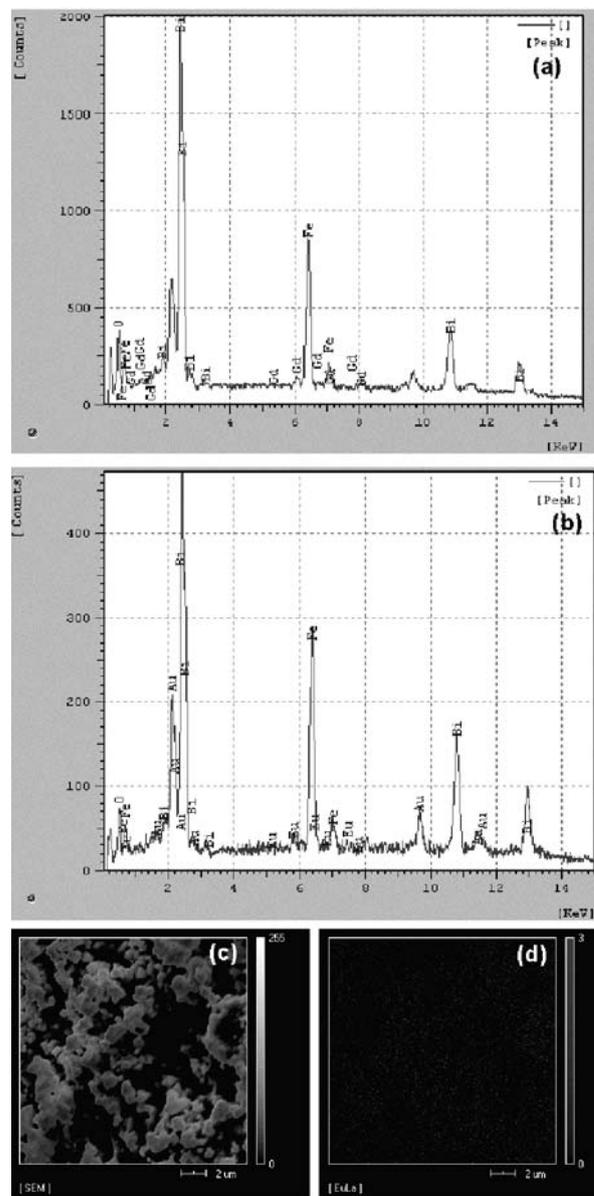


Figura 4: Espectros de energia dispersiva de raios X: (a) $(\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})\text{FeO}_3$, (b) $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$, (c) microscopia eletrônica de varredura de $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$ e (d) mapeamento por EDS dos átomos de Eu de $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$.

[Figure 4: X-ray energy dispersive spectra: (a) $(\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})\text{FeO}_3$, (b) $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$, (c) scanning electron microscopy micrograph of $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$, (d) Eu EDS mapping of $(\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{FeO}_3$.]

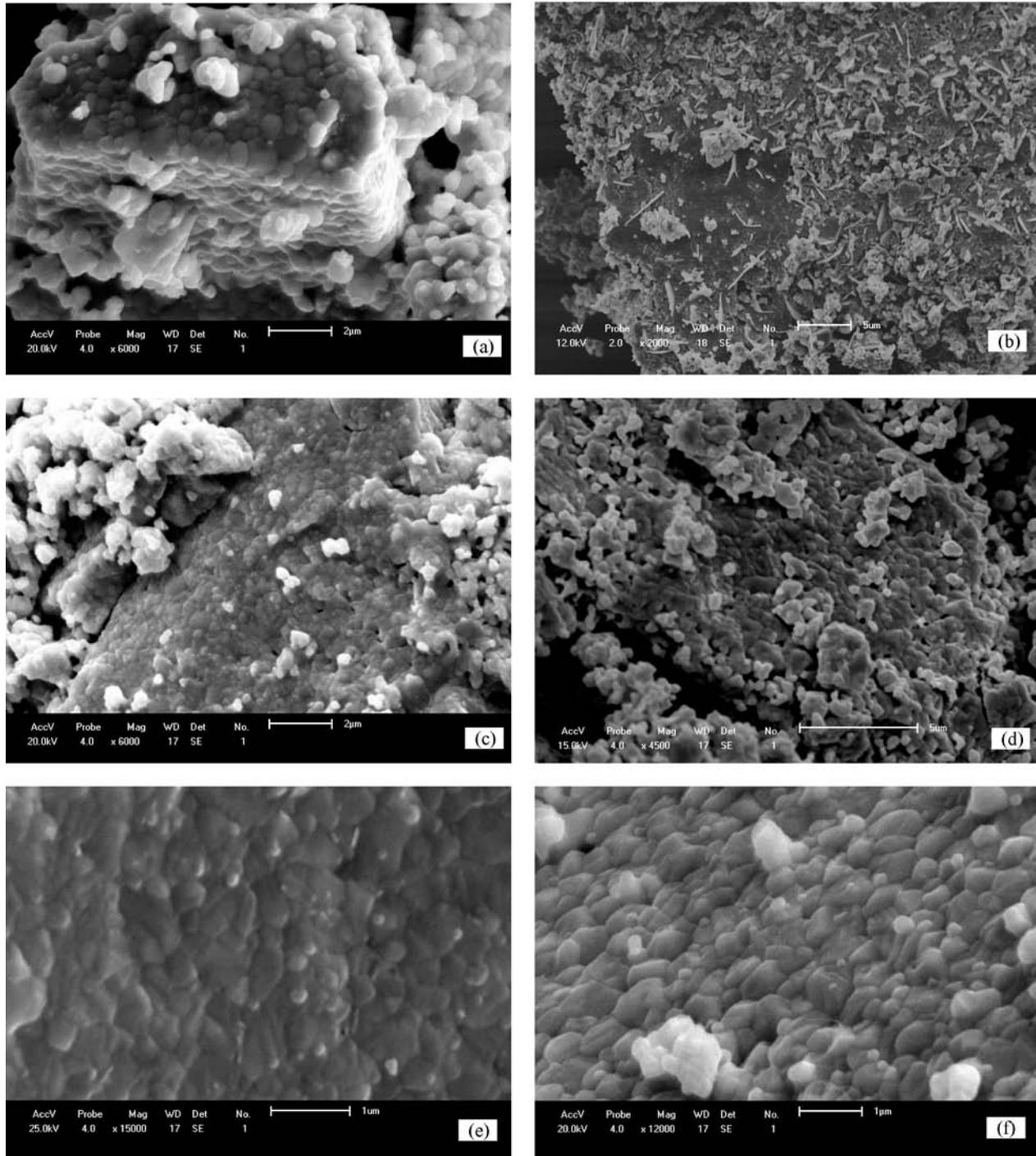


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) BiFeO_3 calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$, (b) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ somente moído (200 rpm/24 h), (c) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$, (d) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$, (e) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e (f) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

[Figure 5: Scanning electron microscopy micrographs: (a) BiFeO_3 calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$, (b) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ as milled at 300 rpm/24 h, (c) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$, (d) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$, (e) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h (f) $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,5})\text{FeO}_3$ calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.]

adquirem formatos de agulhas bastante pontiagudas, indicando um composto de partículas tensionadas com muita energia superficial. Porém, quando calcinadas (Fig. 5c) as partículas adquirem formas preferencialmente arredondadas, o que indica um composto de partículas mais estáveis, com

pouca energia superficial [1]. A Fig. 5c revela partículas preferencialmente esféricas e com baixa distribuição de tamanho de partículas, aproximadamente 314 nm para esta região da amostra. Estas características microestruturais morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas sub-

micrométricas mantêm-se após 6 h de calcinação, Fig. 5d. As micrografias apresentadas nas Figs. 5e e 5f para o composto modificado com Eu (BEFO) revelam que a amostra contém partículas com morfologia bastante homogênea e com baixa distribuição de tamanho de partículas, aproximadamente 300 e 390 nm, respectivamente. Esta proximidade no tamanho de partícula das amostras calcinadas por 1 e 24 h indica que as partículas pouco cresceram com a exposição a longos tempos de calcinação, 24 h, resultado que é bastante relevante quando pretendemos submeter às amostras a posteriores tratamentos térmicos para estudos de sinterização.

Os resultados obtidos nos cálculos de distribuição de tamanho de partículas expostos acima são bastante ilustrativos para demonstrar a eficiência da moagem em altas energias na diminuição dos tamanhos de partículas e o quanto isto implica na temperatura de tratamento térmico utilizada para a obtenção do composto BFO. Apesar das micrografias obtidas neste trabalho revelarem morfologias bastante próximas às reportadas [8, 13], estas apresentaram tamanho médio de partículas menores do que as obtidas de amostras preparadas pelo método cerâmico convencional [13]. Aplicando o método cerâmico convencional o composto BFO foi obtido em temperaturas próximas à temperatura de transição de um de seus precursores, Bi_2O_3 , o que acarretou fases espúrias [13]. Sendo assim, é possível notar que o tamanho de partículas está diretamente relacionado com a temperatura de calcinação e que a moagem em altas energias, neste aspecto, apresenta bastante eficiência para diminuição dos tamanhos de partícula, e conseqüentemente de temperatura para a síntese deste composto.

As curvas de densidade aparente total dos compostos BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{FeO}_3$ estão ilustradas na Fig. 6. O composto BFO sofre uma inversão na curva de densidade que inicialmente diminui em função da temperatura, apresentando um mínimo em 733 °C. A partir desta temperatura a densidade aumenta, tendo seu máximo em 800 °C, onde foi medida densidade relativa 0,91. O composto BEFO também apresenta uma inversão na curva de densidade, mas esta inicia-se em 700 °C e aumenta a densidade em função da temperatura, adquire um máximo em 766 °C, com densidade relativa 0,98, e a partir desta temperatura a densidade da amostra diminui continuamente. Esta curva indica que a modificação com Eu funciona como um aditivo de densificação, ou seja, o composto tornou-se mais denso em menor temperatura de sinterização quando comparado com o BFO. Já para o composto BGFO a densidade diminui com o aumento da temperatura, tendo alcançado maior densidade, 0,91, a 700 °C. Da Fig. 6 podemos inferir que o composto modificado com Gd tende a tornar-se mais denso em menores temperaturas de sinterização. Este fato pode ser atribuído à maior pressão exercida nesta cerâmica, 623 MPa contra 374 MPa dos demais compostos, o que certamente confere à mesma uma maior densidade a verde. Além disso, podemos notar que as densidades aqui obtidas por processos convencionais de sinterização foram bastante altas quando comparadas às reportadas [17, 18], onde

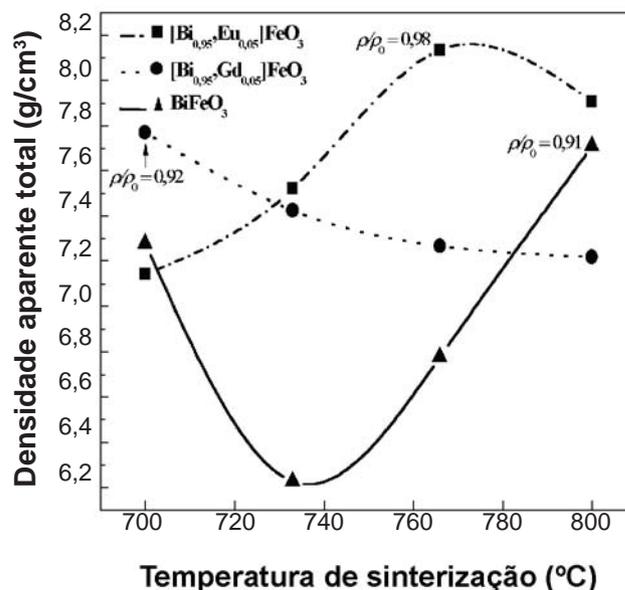


Figura 6: Densidade aparente total de BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{FeO}_3$ moídos por 24 h, calcinados a 700 °C e sinterizados por 1 h em temperaturas variadas.

[Figure 6: Total apparent density of BiFeO_3 , $(\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})\text{FeO}_3$ and $(\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{FeO}_3$, all milled for 24 h, calcined at 700 °C and sintered for 1 h at different temperatures.]

densidades relativas > 0,9 foram obtidas somente através da técnica de prensagem a quente [17].

CONCLUSÕES

Os compostos cerâmicos BiFeO_3 puro e modificado com Eu ou Gd foram sintetizados por moagem em altas energias seguida de calcinação, caracterização estrutural e caracterização microestrutural. A moagem em altas energias suprimiu a dificuldade encontrada pelo método cerâmico convencional de sintetizar compostos de precursores com pontos de transições distintos em virtude da diminuição da temperatura de tratamento térmico. Assim, o problema do precursor $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ volatilizar-se próximo de 825 °C, promovendo perda de precursor na calcinação do composto BFO, que deve ser calcinado acima desta temperatura no método cerâmico convencional [13], foi superado com o uso da moagem em altas energias, que diminuiu a temperatura de calcinação para 700 °C. O sucesso da síntese destes compostos por moagem em altas energias foi obtido em razão da homogeneização e diminuição dos tamanhos de partículas causadas pela moagem. De fato, com a diminuição do tamanho médio das partículas, a área superficial da amostra aumenta, aumentando a energia livre superficial, tornando a amostra mais instável e facilitando a reação de estado sólido necessária para a formação das fases observadas. Com isso, uma menor quantidade de energia é demandada para promover a difusão atômica, necessária para a formação das fases, e assim uma menor temperatura de tratamento térmico foi utilizada na obtenção do composto BiFeO_3 .

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. H. Van Vlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Edgar Blücher Ltda, S. Paulo, SP (1973).
- [2] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 257601.
- [3] I. A. Santos, H. L. C. Grande, V. F. Freitas, S. N. de Medeiros, A. Paesano Jr., L. F. Cótica, E. Radovanovic, *J. Non-Crystalline Sol.* **352** (2006) 3721-3724.
- [4] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong, *Nature* **429** (2004) 392-395
- [5] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J. - M. Liu, Z. G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1731-1733.
- [6] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, A. N. D. Mathur, *Nature Mater.* **6** (2007) 348-351.
- [7] K. Takahashi, N. Kida, M. Tonouchi, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 117402.
- [8] Y. P. Wang, G. L. Yuan, X. Y. Cheng, J. - M. Liu, Z. G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2005) 2019-2023.
- [9] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, *J. Appl. Phys.* **97** (2005).
- [10] J. S. Benjamin, *Sci. Am.* **243** (1976) 40-48.
- [11] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005).
- [12] J. Yu, N. Koshikawa, Y. Arai, S. Yoda, H. Saitou, *J. Crystal Growth* **237** (2001) 568-576.
- [13] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2764-2766
- [14] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 160.
- [15] H. Abrans, *Metallography* **4** (1971) 59-78
- [16] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 443-446
- [17] I. A. Santos, V. L. Arantes, R. N. de Paula, E. Radovanovic, J. A. Eiras, *Cerâmica* **46** (2000) 299.
- [18] V. L. Arantes, R. N. de Paula, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 1677-1679.
(*Rec. 03/07/2008, Rev. 19/10/2008, Ac. 04/04/2008*)