

Avaliação do módulo elástico de cerâmicas magnetoelétricas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La

(Evaluation of the elastic modulus of La-doped magnetoelectric $0.6\text{BiFeO}_3-0.4\text{PbTiO}_3$ ceramics)

C. I. Berveglieri, V. F. Freitas, L. F. Cótica, I. A. Santos

Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, PR 87020-900

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR 85040-080

Resumo

Nos últimos anos as soluções sólidas multiferróicas magnetoelétricas $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ têm despertado a atenção de teóricos e experimentalistas devido às suas potencialidades para aplicações práticas. Neste trabalho, amostras cerâmicas de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com 3, 5 e 10% em massa de La_2O_3 foram processadas por moagem em altas e baixas energias e sinterização ao ar, nas temperaturas de 1015, 1065 e 1115 °C por 1 h. Seus módulos elásticos foram determinados por meio da técnica de excitação por impulso, que revelou um módulo elástico de 74 GPa para a amostra dopada com 3% de La_2O_3 e sinterizada a 1115 °C. Para todas as amostras foi observado o aumento do módulo elástico com o aumento da temperatura de sinterização, com consequente diminuição dessa propriedade com o aumento da concentração de lantânio.

Palavras-chave: módulo elástico, técnica de excitação por impulso, piezelétricos.

Abstract

$\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ multiferroic magnetoelectric solid solutions have shown great projection among the ferroelectric ceramics and have attracted attention of many researchers due to their potentialities for practical application. In this study, 3, 5 and 10 wt% of La_2O_3 doped $0.6\text{BiFeO}_3-0.4\text{PbTiO}_3$ ceramics were processed through high and low-energy ball milling, followed by sintering in air at 1015, 1065 and 1115 °C for 1 h. Their elastic moduli were determined by the impulse excitation technique and the highest one, reaching 74 GPa, was observed for the 3% La_2O_3 doped sample sintered at 1115 °C. For the other samples, it was observed an increase of the elastic modulus with the sintering temperature increasing, with a consequent decrease of this property with the increase of lanthanum content.

Keywords: elastic modulus, impulse excitation technique, piezoelectrics.

INTRODUÇÃO

Os materiais multiferróicos têm sido objetos de intensos estudos nos últimos anos, uma vez que apresentam, simultaneamente, mais de uma ordem ferróica [1, 2]. Em especial, os materiais multiferróicos magnetoelétricos são materiais que apresentam ordenamento elétrico e magnético na mesma fase, e que podem apresentar acoplamento magnetoelétrico [2]. No acoplamento magnetoelétrico, por meio da aplicação de campos elétricos externos, os materiais podem ter sua magnetização alterada, e vice-versa. Essa propriedade pode ser fundamental para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais em que um único componente pode realizar mais de uma tarefa. De fato, essas aplicações poderão resultar em uma nova geração de atuadores, transdutores, dispositivos de armazenamento e elementos de memória de múltiplos estados [3].

As soluções sólidas $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(}x\text{)PbTiO}_3$ têm atraído a atenção de muitos pesquisadores, constituindo-se assim como uma família de materiais multiferróicos promissores,

que podem apresentar acoplamento magnetoelétrico, ou seja, polarizações elétricas e magnéticas simultâneas [4-7]. Estruturalmente, o BiFeO_3 (ferrita de bismuto) é uma perovskita romboédrica distorcida pertencente ao grupo espacial $R3c$, com uma temperatura de Curie em torno de 827 °C, e uma temperatura de Néel em torno de 367 °C [8, 9]. O PbTiO_3 (titanato de chumbo), por sua vez, é uma perovskita tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4mm$, com razão entre os parâmetros de rede (relação c/a) $\sim 1,06$ e temperatura de Curie em torno de 497 °C [5, 10]. O aumento da concentração de PbTiO_3 no composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ aumenta a tetragonalidade, atingindo um valor de pico de 1,18 na proporção 70/30 [7]. Estudos recentes comprovaram que a modificação do composto $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ com terras raras, em especial com íons de lantânio, resulta em um material com estrutura adequada para a fabricação de dispositivos eletrônicos, uma vez que apresenta simultaneamente propriedades ferroelétricas e magnéticas, e relativa estabilidade estrutural, que é adequada para aplicações dentro do regime elástico, como no caso de

dispositivos piezelétricos [7]. Shi *et al.* [11] destacam, ainda, que a solução $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopada com o lantânio é uma alternativa competitiva devido às suas propriedades piezelétricas superiores [12]. De fato, propriedades piezelétricas comparáveis às do titanato zirconato de chumbo dopado com Nb (PZT5A) foram recentemente reportadas para cerâmicas de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopadas com La e processadas por moagem em altas energias [12, 13].

Neste contexto, a determinação do módulo elástico de cerâmicas de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopadas com La torna-se importante e imperativa frente à possibilidade de utilização dessas cerâmicas em dispositivos piezelétricos, uma vez que, nessas aplicações, os dispositivos eletrônicos trabalham dentro do regime elástico. Muitos estudos têm sido dedicados às propriedades elétricas, dielétricas e ferroelétricas dessas cerâmicas, e aparentemente um único estudo reporta as propriedades elásticas de compostos $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}(x)\text{PbTiO}_3$ [14]. Assim, os estudos realizados com esses compostos estão associados às suas propriedades elétricas, mas não há relato de suas propriedades mecânicas quando dopado com lantânio, e não há nenhum trabalho que tenha sido desenvolvido especialmente para a solução $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$, que é a composição que, segundo levantamentos bibliográficos, apresenta a melhor resposta piezelétrica. O presente trabalho visou verificar os efeitos da temperatura de sinterização e do teor de lantânio no módulo elástico desta cerâmica.

EXPERIMENTAL

Os corpos de prova cerâmicos de $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ foram estequiometricamente preparados a partir dos precursores óxidos (Alfa Aesar), Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO e TiO_2 , todos de pureza analítica. As amostras foram sintetizadas por moagem em altas energias com o uso de um moinho planetário de bolas Retsch PM 100. A moagem foi realizada ao ar por 1 h, com razão massa de amostra/massa de bolas de 1:30, e com velocidade de rotação 300 rpm. Os compostos obtidos da moagem foram dopados com 3%, 5% ou 10% em massa de La_2O_3 e em seguida calcinados a $1065\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e submetidos novamente à moagem em altas energias por 1 h, com razão massa de amostra/massa de bolas de 1:30 e com velocidade de 200 rpm. Seguido a esse processo, o material foi levado à moagem em baixas energias com esferas de zircônia na proporção de 1:30, em álcool isopropílico, à velocidade de 20 rpm. Após 48 h de moagem, o pó foi filtrado e seco em estufa durante 48 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$. O composto seco foi dividido e conformado em 3 amostras de geometria circular, com diâmetro de aproximadamente 20 mm e 1,5 mm de espessura, as quais foram prensadas isostaticamente sob pressão de 700 kPa. As amostras foram sinterizadas por 1 h a 1015, 1065 e 1115 $^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

As análises para determinação do módulo elástico (módulo de Young) e do coeficiente de Poisson dos corpos de prova foram realizadas por meio da técnica de excitação por impulso com o equipamento Soneslastic[®], de acordo com a norma ASTM E1876-09. A técnica de excitação por impulso

constitui-se em um método dinâmico de avaliação de propriedades elásticas de materiais, e é uma técnica simples, de baixo custo e com boa precisão nos resultados. Nessa técnica as vibrações são detectadas por um microfone e são analisadas por um processador de sinais para determinar as frequências fundamentais de vibração da amostra analisada. As propriedades elásticas foram então calculadas a partir dessas frequências, da densidade e dos parâmetros geométricos da amostra [15, 16].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X obtidos para o composto cerâmico $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ dopado com 3% de La_2O_3 estão ilustrados na Fig. 1a e revelam a presença de duas simetrias, tetragonal ($P4mm$) e romboédrica ($R3c$) nas temperaturas de 1015 e 1065 $^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura de sinterização a simetria tetragonal desaparece e uma única simetria é observada, a romboédrica ($R3c$), para a amostra sinterizada a 1115 $^\circ\text{C}$. Os difratogramas relacionados ao composto dopado com 5% de La_2O_3 (Fig. 1b) revelaram a presença das simetrias tetragonal e romboédrica nos corpos cerâmicos sinterizados a 1015 e 1065 $^\circ\text{C}$. Já na amostra sinterizada a 1115 $^\circ\text{C}$ somente a simetria romboédrica foi observada. Os padrões de difração de raios X obtidos para o composto dopado com 10% de La_2O_3 ilustrados na Fig. 1c, revelam, inicialmente, a presença das simetrias tetragonal e romboédrica, que evoluem para a simetria romboédrica com o aumento da temperatura de sinterização. Observa-se, ainda, a presença de fases espúrias (predominantemente Bi_2O_3). A presença do Bi_2O_3 é atribuída ao fato de que o íon La^{3+} ocupa o sítio A da estrutura perovskita (sítio do íon chumbo ou do íon bismuto), expulsando o Pb e o Bi presentes na forma de PbO e/ou Bi_2O_3 [17]. Essa fase espúria poderia ser eliminada se as cerâmicas fossem expostas a um tempo maior de sinterização, uma vez que os óxidos PbO e Bi_2O_3 volatilizam-se a temperaturas próximas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Contudo, tal expediente não foi utilizado porque ele poderia levar a uma diminuição da densidade das amostras, comprometendo irremediavelmente suas propriedades elásticas.

Os resultados listados na Tabela I revelam valores de densidade relativa (razão entre a densidade aparente total, obtida por meio do método de Arquimedes com imersão em água destilada, e a densidade teórica, calculada a partir dos parâmetros de rede e considerando a simetria da cela unitária de cada amostra) superiores a 90% para todas as amostras sinterizadas. As mais altas densidades relativas foram obtidas para as amostras dopadas com 3% de La_2O_3 , alcançando 97% para a amostra sinterizada a 1015 $^\circ\text{C}$.

Os valores dos módulos elásticos e dos coeficientes de Poisson, obtidos por meio da técnica de excitação por impulso para as amostras investigadas neste trabalho, estão listados na Tabela II. Observa-se que, a despeito de não haver variações nos coeficientes de Poisson dos materiais estudados, há uma variação considerável no que se refere aos valores de seus módulos elásticos.

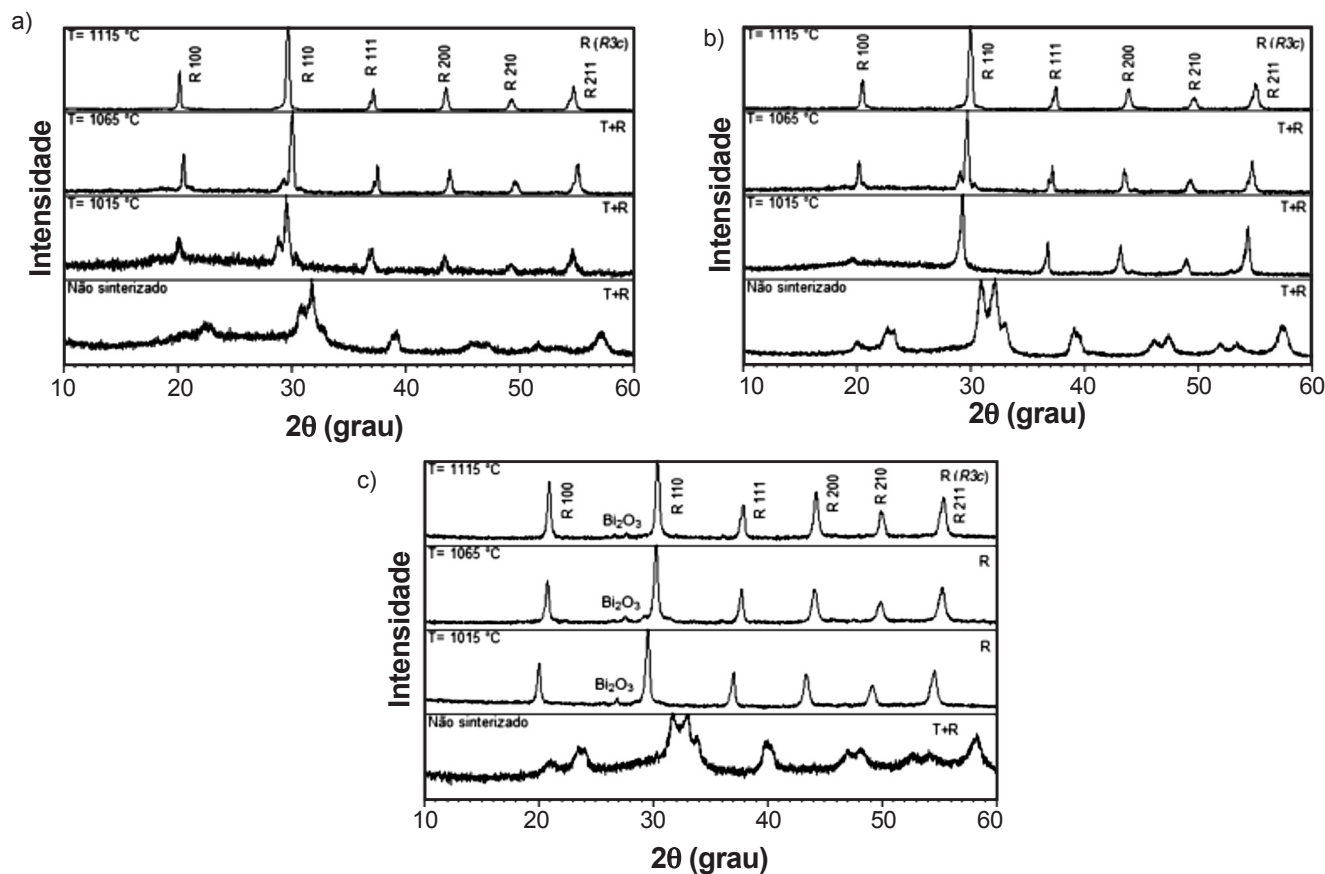


Figura 1: Difratogramas de raios X obtidos para o composto cerâmico $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopado com (a) 3%, (b) 5% e (c) 10% de La_2O_3 e sinterizado em diferentes temperaturas.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns for 3% (a), 5% (b) and 10% (c) of La_2O_3 doped $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ ceramic compound sintered at different temperatures.]

Na Fig. 2 observa-se que o módulo elástico diminui com o aumento na quantidade de lantânio adicionado nas amostras. Essa diminuição pode estar associada com o fato que o cátion La^{3+} substitui os cátions Pb^{2+} ou Bi^{3+} localizados no sítio A da estrutura perovskita; essa substituição dos átomos no sítio A pode indiretamente enfraquecer a força de ligação entre os átomos. Nota-se, também, por meio da análise dos resultados apresentados na Fig. 3, que o módulo elástico aumenta com o aumento da temperatura de sinterização em todos os casos.

O comportamento observado nos dois casos aponta para uma dependência do módulo elástico com a densidade das

Tabela I - Densidade relativa para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La.

[Table I - Relative density for La doped $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ samples.]

Concentração de La_2O_3 (%)	Temperatura de sinterização (°C)		
	1015	1065	1115
3	97 ± 1	95 ± 1	95 ± 1
5	95 ± 1	94 ± 1	94 ± 1
10	95 ± 1	91 ± 1	93 ± 1

Tabela II - Módulo elástico, E, e coeficiente de Poisson, ν , para amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La.

[Table II - Young's modulus, E, and Poisson's ratio, ν , for La doped $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ samples.]

Concentração de La_2O_3 (%)	Temperatura de sinterização (°C)					
	1015		1065		1115	
	E (GPa)	ν	E (GPa)	ν	E (GPa)	ν
3	68 ± 2	0,24 ± 0,01	72 ± 2	0,24 ± 0,01	74 ± 2	0,24 ± 0,01
5	59 ± 2	0,24 ± 0,01	65 ± 2	0,24 ± 0,01	68 ± 2	0,24 ± 0,01
10	52 ± 2	0,24 ± 0,01	63 ± 2	0,24 ± 0,01	65 ± 2	0,24 ± 0,01

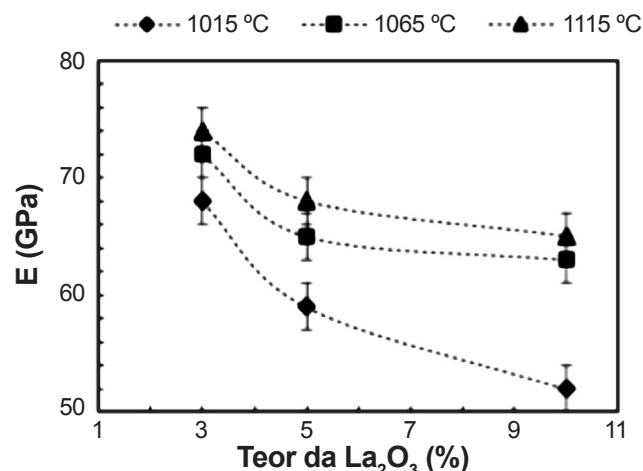


Figura 2: Módulo elástico em função da quantidade de La₂O₃ para cerâmicas de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ sinterizadas a diferentes temperaturas.

[Figure 2: Young's modulus as a function of La₂O₃ content for 0.6BiFeO₃-0.4PbTiO₃ ceramics sintered at different temperatures.]

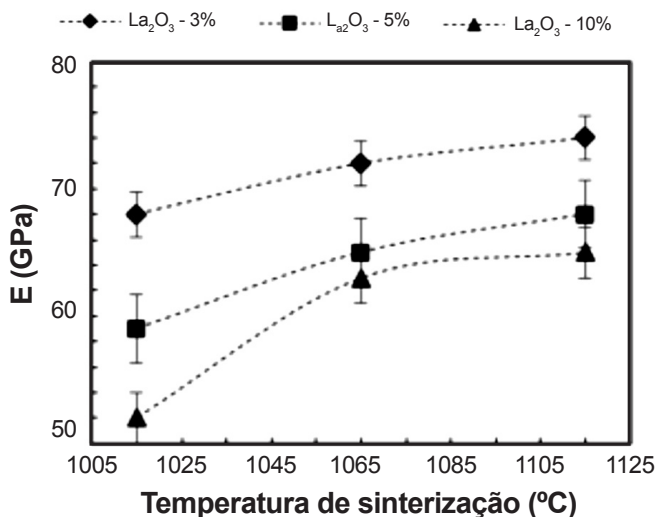


Figura 3: Módulo elástico em função da temperatura de sinterização para cerâmicas 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ dopadas com diferentes quantidades de La₂O₃.

[Figure 3: Young's modulus as a function of sintering temperature for 0.6BiFeO₃-0.4PbTiO₃ ceramics doped with different La₂O₃ amounts.]

amostras cerâmicas obtidas. Como o módulo elástico está relacionado com as ligações atômicas, com a microestrutura e com os micro e macrodefeitos das amostras analisadas (como poros e trincas no material) [19], no primeiro caso a diminuição do módulo elástico pode estar associada ao fato de que a massa atômica do lantânio é menor que as massas atômicas do bismuto e do chumbo, havendo então uma diminuição na densidade dessas amostras. No segundo caso, a diminuição dos poros é influenciada pelo aumento da temperatura de sinterização, havendo um aumento da densificação e consequente aumento do módulo elástico.

Os estudos apresentados demonstram que a adição de óxido de lantânio às soluções de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ promovem uma melhoria significativa de suas propriedades mecânicas. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura para amostras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ sem a adição de La [14], pode-se perceber que há um aumento significativo do módulo elástico nas amostras dopadas com La em relação às não dopadas. De fato, e independentemente da temperatura de sinterização ou da concentração de La₂O₃ em cada amostra apresentada neste estudo, o módulo elástico sempre foi superior ao reportado na literatura, alcançando 74 GPa para a amostra sinterizada a 1115 °C, que é um valor 67% maior que o apresentado por [14] para as amostras de composição 0,65BiFeO₃-0,35PbTiO₃ processadas por meio do método cerâmico convencional, e que possuem estequiometria e densidade relativa (~95%) próximas às das amostras estudadas neste trabalho, e que foram ensaiadas sob teste estático de compressão. De fato, quando analisamos um diagrama construído com os resultados reportados em [14] para os módulos elásticos das composições 0,8BiFeO₃-0,2PbTiO₃ - 108 GPa, 0,7BiFeO₃-0,3PbTiO₃ - 73 GPa e 0,65BiFeO₃-0,35PbTiO₃ - 43 GPa, pode-se fazer uma aproximação para uma concentração de 40% de PbTiO₃ na solução sólida BiFeO₃-PbTiO₃ (Fig. 4), resultando em um valor do módulo elástico abaixo de 10 GPa. Essa aproximação, que corresponde a um valor muito baixo em relação ao do módulo elástico encontrado para as cerâmicas de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ dopadas com lantânio pode revelar o quanto a adição de La contribui para a elevação dessa propriedade nessas amostras. Ou seja, esse resultado condiz com resultados prévios da literatura que afirmam a baixa estabilidade estrutural de cerâmicas puras de 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃ [7, 12, 20], associada à sua alta tetragonalidade, além de revelar a melhoria das propriedades mecânicas quando o composto é dopado com La₂O₃, principalmente

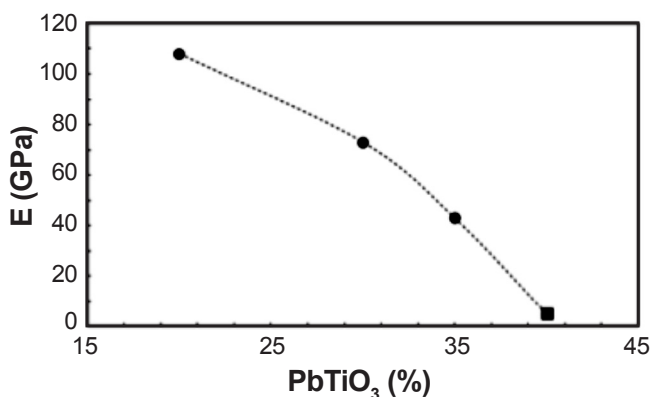


Figura 4: Módulo elástico em função da concentração de PbTiO₃ na solução sólida BiFeO₃-PbTiO₃. Esferas - resultados retirados de [14]. Quadrado - projeção do módulo elástico para a composição 0,6BiFeO₃-0,4PbTiO₃.

[Figure 4: Young's modulus as a function of PbTiO₃ concentration for the BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution. Spheres - results obtained from [14]. Square - projection of the elastic modulus for the 0.6BiFeO₃-0.4PbTiO₃ composition.]

para a dopagem de 3%. Nota-se, ainda, que esta estabilidade estrutural está intimamente associada à presença de fases com simetria romboedral [20], como no caso das amostras apresentadas neste estudo.

Ressalta-se, ainda, que os valores encontrados para as propriedades avaliadas nas amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ deste trabalho são semelhantes aos reportados para o PZT-5A, que é o material piezelétrico mais comum e mais usado comercialmente em aplicações piezelétricas, cujo valor de referência é 70 GPa para o módulo elástico e de 0,28 para o coeficiente de Poisson [21]. Esses resultados, enfim, atestam que amostras de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ dopadas com La são boas candidatas para aplicações como cerâmicas piezelétricas.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicaram uma dependência das propriedades avaliadas com a temperatura de sinterização e com a quantidade do dopante La adicionada à solução sólida multiferróica magnetoelétrica $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$. A avaliação da densificação indicou que houve aumento da densidade com o aumento das temperaturas nas quais as amostras foram sinterizadas. Embora essa variação tenha sido observada em todas as composições contendo La, os resultados apontaram que há uma redução na densidade à medida que se aumenta a quantidade do dopante. A análise estrutural revelou a predominância da simetria tetragonal nas cerâmicas a verde, e a presença de duas simetrias, tetragonal e romboedral, nas amostras dopadas com 3 e 5% de La_2O_3 e sinterizadas a 1015 e 1065 °C. Contudo, somente a simetria romboedral foi observada na amostra dopada com 10% de La_2O_3 e sinterizada nessas mesmas temperaturas, assim como em todas as amostras sinterizadas a 1115 °C. Efeitos semelhantes relativos à temperatura e à concentração de lantânio foram obtidos nos testes para a determinação do módulo elástico, nos quais os resultados apontaram uma elevação do valor do módulo elástico com o aumento da temperatura de sinterização, com consequente diminuição dessa propriedade com o aumento da concentração de La.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seu cordial agradecimento às agências brasileiras de fomento à pesquisa CNPq (Procs. 446565/2014-8 e 200977/2015-6) e CAPES (PROCAD 88881.068509/2014-01 e PVE 88881.030465/2013-01) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Zhai, H. Wang, J. Magn. Mater. **377** (2015) 121.
 - [2] R.C. Kambale, D. Jeong, J. Ryu, Adv. Condens. Matter Phys. **2012** (2012) 1.
 - [3] L.J. Li, Y. Yang, Y.C. Shu, J.Y. Li, J. Mech. Phys. Solids **58** (2010) 1613.
 - [4] I.V. Golosovsky, S.B. Vakhrushev, J.L. García-Muñoz, M. Brunelli, W-M Zhu, Z-G Ye, V. Skumryev, J. Phys. Condens. Matter **27** (2015) 1.
 - [5] A. Siddaramanna, C. Srivastava, B.N. Rao, R. Ranjan, Solid State Commun. **160** (2013) 56.
 - [6] R. Safi, H. Shokrollahi, Prog. Solid State Chem. **40** (2012) 6.
 - [7] V.F. Freitas, L.F. Cótica, I.A. Santos, D. Garcia, J.A. Eiras, J. Eur. Ceram. Soc. **31** (2011) 2965.
 - [8] X. Yan, G. Tan, W. Liu, H. Ren, A. Xia, Ceram. Int. **41** (2015) 3202.
 - [9] R. Katoch, R. Gupta, A. Garg, Solid State Commun. **177** (2014) 103.
 - [10] A. Singh, V. Singh, K.K. Bamzai, Mater. Chem. Phys. **155** (2015) 92.
 - [11] G. Shi, J. Chen, L. Zhao, S. Yu, J. Cheng, L. Hong, G. Li, Curr. Appl. Phys. **11** (2011) 251.
 - [12] V.F. Freitas, I.A. Santos, E.R. Botero, B.M. Fraygola, D. Garcia, J.A. Eiras, J. Am. Ceram. Soc. **94** (2011) 754.
 - [13] D.Z. Montanher, V.F. Freitas, J.R. Pereira, L.F. Cótica, D. Garcia, J.A. Eiras, I.A. Santos, J. Appl. Phys. **113** (2013) 034102.
 - [14] A.B. Kounga Njiwa, E. Aubach, J. Rödel, S.L. Turner, T.P. Comyn, A.J. Bell, J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 1761.
 - [15] S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, A. Marzocca, Mater. Sci. Eng. A **527** (2010) 4619.
 - [16] A. Hauert, A. Rossoll, A. Mortensen, Compos. Part A **40** (2009) 524.
 - [17] D. Hennings, G. Rosentein, Mater. Res. Bull. **7** (1972) 1505.
 - [18] V.F. Freitas, I.A. Santos, Cerâmica **54** (2008) 338.
 - [19] D.A. Padmavathi, Mater. Sci. Appl. **2** (2011) 97.
 - [20] V.F. Freitas, O.A. Protzek, L.A. Montoro, A.M. Gonçalves, D. Garcia, J.A. Eiras, R. Guo, A.S. Bhalla, L.F. Cótica, I.A. Santos, J. Mater. Chem. C **2** (2014) 364.
 - [21] A.R. Jah, *MEMS and Nanotechnology-Based Sensors and Devices for Communications, Medical and Aerospace Applications*, CRC Press, Florida (2008) 275.
- (Rec. 17/08/2015, Rev. 19/02/2016, 07/04/2016, Ac. 07/04/2016)