

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS DE BiFeO_3 DOPADAS COM Bi_2O_3

H. O. Rodrigues^{1,2}, G. F. M. Pires Júnior^{1,2}, J. C. Sales^{1,2}, E. O. Sancho^{1,3},
A. S. B. Sombra¹

¹Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM),
Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici,
Caixa Postal 6030, CEP 60455-760 Fortaleza-Ceará, Brasil

²Departamento de Engenharia de Teleinformática, UFC, Caixa Postal 6007, CEP
60755-640, Fortaleza-Ceará, Brasil

³Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Campus do Pici -
Bloco 714, CEP 60.455-760, Fortaleza-Ceará, Brasil.

e-mail: holiv10@gmail.com

RESUMO

As ferritas têm sido largamente estudadas a fim de se prover novos produtos ou melhoria da performance em sistemas eletromagnéticos. Uma aplicação importante de tais eletrocerâmicas é no projeto de antenas ressoadoras dielétricas (DRA). BiFeO_3 (BFO), é um material pertencente à família das perovskitas, e de considerável importância tecnológica em virtude de suas propriedades físicas e elétricas, tais como piro e piezoeletricidade, efeitos eletro-ópticos lineares e não lineares. BFO é um material ferroelétrico ($T_C = 1103\text{K}$) e seu ordenamento magnético é essencialmente antiferromagnético tipo G ($T_N = 643\text{K}$), com um adicional ordenamento do tipo spin cicloidal. A utilização de dopantes pode melhorar o desempenho das DRA produzidas a partir desse material, quando se compara com uma amostra padrão de referência com determinado grau de pureza. Neste trabalho, esta cerâmica foi produzida pelo método padrão do estado sólido, dopada em diferentes concentrações com Bi_2O_3 (3%, 5% e 10% em peso) e estudada através de diversas técnicas de caracterização microestrutural.

Palavras-chave: ferritas, dopagem, materiais magnéticos.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido crescente interesse por materiais conhecidos como multiferróicos magnetoelétricos. O controle elétrico sobre o ferromagnetismo presente nestes materiais abre um campo imenso de pesquisas em física da matéria condensada, com impacto em sistemas de armazenamento magnético de dados, spintrônica e dispositivos magnéticos de alta frequência. No entanto, o número de materiais que apresentam tal propriedade à temperatura ambiente é limitado e há uma forte dependência das condições de sintetização do bulk ⁽¹⁾. O grande viés das pesquisas na atualidade consiste em se melhorar e potencializar as propriedades magnetoelétricas a partir da obtenção de materiais de extrema pureza, seja pela obtenção de novos compósitos ou efetuando-se adição de dopantes, fundentes ou por substituição iônica ⁽²⁾. A escolha do tipo de ligante é também importante, tendo em vista a possibilidade da formação de resíduos que podem ser aprisionados no interior dos poros, podendo estes provocar o desenvolvimento de estados de tensão mecânica na ferrita, suficientes para degradar a sua permeabilidade magnética⁽³⁾.

Magnetoelétricos são cristais cujos hamiltonianos contém acoplamento linear entre a polarização elétrica P e a magnetização M . Descobertos na França por volta de 1920, seu estudo teve início de fato em 1957, quando um grupo de pesquisadores soviéticos retomou seu estudo. Na década de 1970, o foco era a obtenção de dispositivos lógicos multi-estado para armazenamento de informações digitais ⁽⁴⁾.

Um multiferróico que tem sido largamente estudado é a ferrita de bismuto BiFeO_3 (BFO), material que também é ferroelétrico e apresenta relativamente baixa condutividade elétrica⁽⁴⁾. Uma aplicação interessante para este material é na fabricação de antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Tais antenas se prestam à propagação de sinais eletromagnéticos de alta frequência, para uso em equipamentos como telefones celulares, redes de computadores sem fio, tecnologia Bluetooth, sistemas de comunicação por satélite, sistema de posicionamento global - GPS, entre outros sistemas wireless⁽⁵⁾. Ressonadores dielétricos cerâmicos têm a vantagem da miniaturização, em comparação com a tradicional cavidade de microondas, e têm um fator de qualidade Q significativamente superior. Funcionando como componentes importantes em circuitos de comunicação, DRAs podem criar e

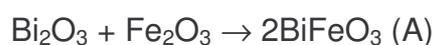
filtrar frequências em osciladores, amplificadores e sintonizadores. O desempenho do sistema está intimamente relacionado com as propriedades do material⁽⁶⁾.

O processamento destas ferritas é feito por diversos métodos, em escala de laboratório, visando principalmente o controle microestrutural e das propriedades eletromagnéticas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia, porosidade e tamanho médio de cristalito). Alguns métodos empregados para a obtenção de BFO: coprecipitação⁽⁶⁾, sol-gel⁽⁷⁾, método precursor citrato⁽⁸⁾, síntese por reação de combustão⁽⁹⁾, técnica de deposição por laser pulsado⁽¹⁰⁾, além da tradicional técnica de síntese do estado sólido⁽¹¹⁾, entre outras. Neste trabalho, foi empregado o processo convencional (reação do estado sólido), tendo como objetivo a caracterização microestrutural, dielétrica e magnética de amostras de BFO dopadas com Bi₂O₃ a 3%, 5% e 10% em massa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação da ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO), deve-se ter extremo cuidado com o grau de pureza dos reagentes empregados. Foram utilizados Bi₂O₃ (99,9%, Aldrich) e Fe₂O₃ (99,0%, Aldrich). Os pós de partida foram estequiometricamente pesados, visando a obtenção de uma massa final de 10 g.

A seguir, os pós foram colocados em um recipiente metálico de aço inoxidável, com volume de cerca de 221,69 cm³ juntamente com 24 esferas metálicas de 10 mm de diâmetro. O recipiente selado foi levado a um moinho planetário Fritsch Pulverisette 6. A partir de sucessivas rotações a 270 rpm, o moinho viabilizou choques mecânicos entre as esferas e o pó, que sofreu homogeneização e redução de tamanho. O tempo empregado nesta etapa de moagem foi de 1 hora. A seguir, o pó foi calcinado em um forno mufla JUNG modelo LF0912 a 750°C por 3 horas, à taxa de 5°C/min., de modo que os constituintes reagiram de acordo com a equação balanceada (A).



A literatura menciona a formação de fases secundárias impuras, consequência da cinética de formação^{(12),(13)}. O pó resultante do processo de calcinação

apresentou coloração marrom, sendo necessária uma breve etapa de moagem de 15 minutos para desagregar o aglomerado formado. O pó foi novamente pesado e dele extraído amostra de 1,5 g a fim de sofrer conformação por prensagem uniaxial de aproximadamente 160 MPa na forma de pastilha. Para a operação de prensagem foi usado uma prensa hidráulica Ribeiro 15 toneladas. Mais três amostras foram individualmente obtidas, sendo que agora cada uma recebeu a adição de Bi₂O₃ a 3%, 5% e 10% em massa, respectivamente, levadas ao moinho por mais 15 minutos e prensadas sob as mesmas condições anteriormente descritas. Um aglutinante – PVA (Álcool Polivinílico diluído 10% vol.) – foi acrescentado antes da moagem, a 5% em massa, a fim de se melhorar a coesão das partículas no aglomerado e facilitar a densificação posterior, já que atua como agente modificador da viscosidade. Desta forma, obtemos um conjunto de quatro amostras representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das amostras com respectivas dopagens.

Amostra	Dopante	Ligante	Tempo de moagem	Temperatura – tempo de sinterização
BFO–A1	0 %	-	1h	810 °C - 3h
BFO–A2	3 % Bi ₂ O ₃	5 % PVA	1h	810 °C - 3h
BFO–A3	5 % Bi ₂ O ₃	5 % PVA	1h	810 °C - 3h
BFO–A4	10 % Bi ₂ O ₃	5 % PVA	1h	810 °C - 3h

Estas quatro amostras são novamente levadas ao forno e sinterizadas a 810°C por 1 hora, à taxa de 5°C / min. com um degrau intermediário de 200°C onde permaneceram por 1 hora para a eliminação de umidade que ainda poderia estar presente. As pastilhas sinterizadas (dimensões aproximadas de 10,68 mm de diâmetro e aproximadamente 2,00 mm de altura) foram caracterizadas por difratometria de raios X, à temperatura ambiente (difratômetro de raios X Rigaku D/MAX-B, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0.15418$ nm), operando a uma voltagem de 40 kV e corrente de 25 mA na geometria de Bragg-Brentano, com um passo de 0,02°, sobre uma faixa angular de 20°- 80° (2θ)). Os dados obtidos a partir do programa⁽¹⁴⁾ usado para refinamento pelo método de Rietveld^{(15),(16)} foram usados para se calcular o tamanho médio de cristalito, utilizando-se a equação de Scherrer⁽¹⁷⁾. A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com um Microscópio VEGA II XMU. As medidas magnéticas foram feitas à temperatura ambiente usando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), operando em campo aplicado de -6000 a +6000. O MAV foi previamente calibrado usando um fio

de Ni puro, e depois medidas as massas de cada amostra, para os resultados serem fornecidos em emu/g. Os parâmetros magnéticos foram observados a partir do comportamento das curvas nas proximidades da origem dos eixos cartesianos. As medidas dielétricas foram realizadas em um analisador de impedância HP 4194A na faixa de frequências de 40 Hz–110 MHz à temperatura ambiente. As faces opostas das pastilhas foram cuidadosamente polidas e recobertas com uma camada de tinta à base de prata; nesta camada foi feito contato elétrico com eletrodos, os quais se interligavam ao equipamento de medida de impedância. O valor da constante dielétrica K foi calculado a partir dos valores de capacitância C_p , da altura das pastilhas, e da área dos eletrodos. Também foram obtidos os resultados para ϵ_r' , ϵ_r'' e tangente de perdas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, e plotado o gráfico de $-\text{Im}[Z]$ em função de $\text{Re}[Z]$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X da amostra BFO-A1 sinterizada a 810°C/1h.

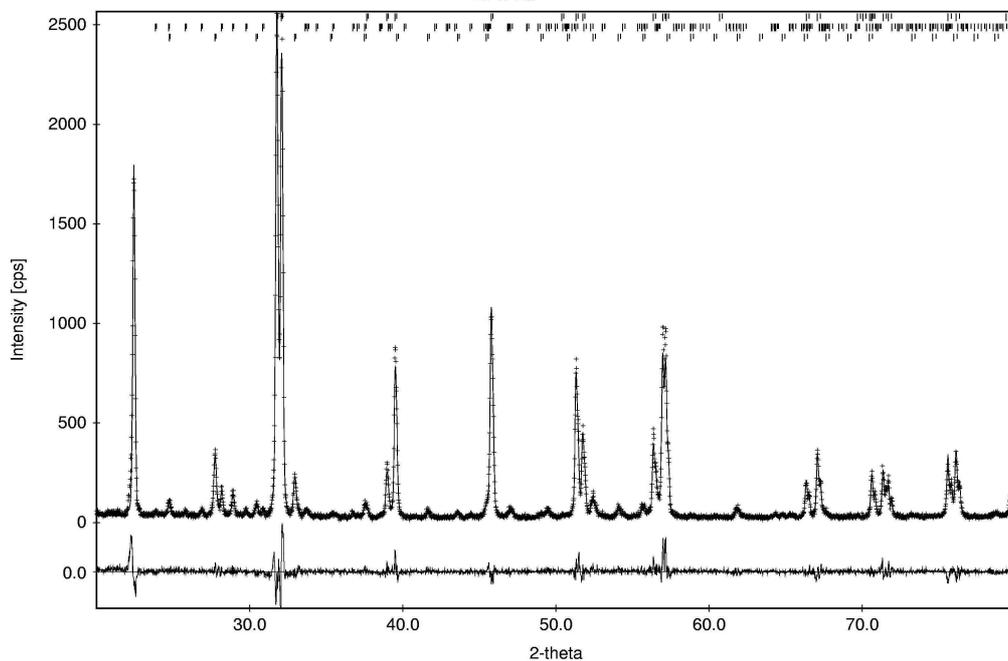


Figura 1. Difratograma de raios-X da amostra BFO-A1 sinterizada a 810°C/1h.

Esta amostra é considerada a amostra de referência, pois não sofreu a adição de Bi_2O_3 em nenhuma porcentagem após o processo de calcinação. Houve a

formação de BiFeO_3 (BFO) majoritariamente, em fração superior a 90% em massa, com formação de fases secundárias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Estas impurezas são citadas recorrentemente na literatura, além de outras fases minoritárias que neste trabalho não se apresentaram. Os parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld apontam valores de $R_{wp} = 14,22\%$ e $S = 1,39$. Tais valores estão adequados visto que R_{wp} deve ser inferior a 19,00% e S (“Goodness of fit”) deve estar próximo de 1. O tamanho médio de cristalito da amostra BFO-A1 foi de 64,13 nm, obtido por meio do programa DBWS9807a⁽¹⁴⁾. Os parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld são $a = b = 5,5818$, $c = 13,8612$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120,0836^\circ$. O volume de célula foi igual a $373,697 \text{ \AA}^3$, tendo sua estrutura do tipo romboédrica pertencente ao grupo espacial R3c.

A Tabela 2 mostra a densidade medida pelo método dimensional e pelo método de picnometria. O método dimensional aqui comentado refere-se à medição das massas em balança analítica e das dimensões geométricas (altura e diâmetro) das amostras com micrômetro. Tal medida nos dá uma avaliação um tanto quanto imprecisa, haja vista não levar em conta a inomogeneidade e porosidade do material.

Tabela 2 – Densidade das amostras medida pelo método dimensional e pelo método de picnometria.

Amostra	Densidade (g/cm^3) Método dimensional	Densidade (g/cm^3) Método de picnometria
BFO-A1	7,33	8,08
BFO-A2	7,37	8,17
BFO-A3	7,22	8,11
BFO-A4	7,01	8,09

Observamos que a amostra BFO-A2 (adição de 3% em massa de Bi_2O_3 mais aglutinante PVA) apresentou a melhor densidade, tanto partindo do cálculo geométrico e de massa (dimensional), como da medida realizada em picnômetro.

A figura 2 apresenta os resultados das medidas de histerese magnética, usando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV)^{(18),(19)}. A amostra BFO-A1 apresentou um comportamento paramagnético com fraco ferromagnetismo, dada a reduzida área sobre a curva traçada. A magnetização varia linearmente até 6 kOe. A amostra BFO-A2 (3% em massa de Bi_2O_3) foi a que apresentou uma curva de histerese típica, característica de um material magneticamente macio. Observa-se

nesta amostra um loop estreito casado com valores muito baixos de magnetização remanente e de saturação.

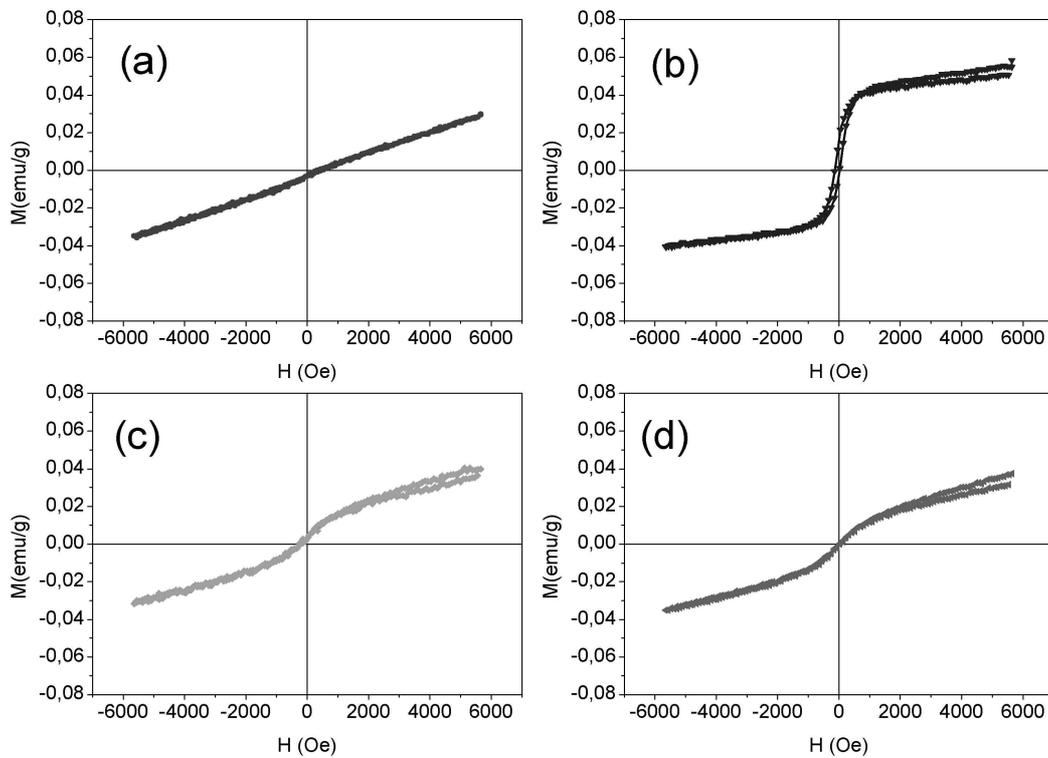


Figura 2. Curvas de histerese das amostras sinterizadas a $810^{\circ}\text{C}/1\text{h}$: (a) amostra de referência (BFO-A1); (b) BFO-A2; (c) BFO-A3; BFO-A4.

Os diagramas de impedância e da tangente de perdas para BFO-A1, BFO-A2, BFO-A3 e BFO-A4 são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Na Figura 3, para cada curva, o primeiro semicírculo - na faixa de altas freqüências (>10 kHz), corresponde ao comportamento das propriedades intragranulares do bulk. A dispersão observada a baixas freqüências reflete a presença de condutividade intrínseca da amostra. Não foi observado resistência devido ao efeito de eletrodo.

O gráfico da figura 5(a) apresenta os valores da constante dielétrica (parte real da permissividade complexa) em função da freqüência. Há uma certa dispersão dos valores de permissividade dependendo da porcentagem em massa empregada na dopagem, tendo por base a amostra de referência (BFO-A1). Para altas freqüências, os valores de ϵ' tendem a convergir para um valor comum.

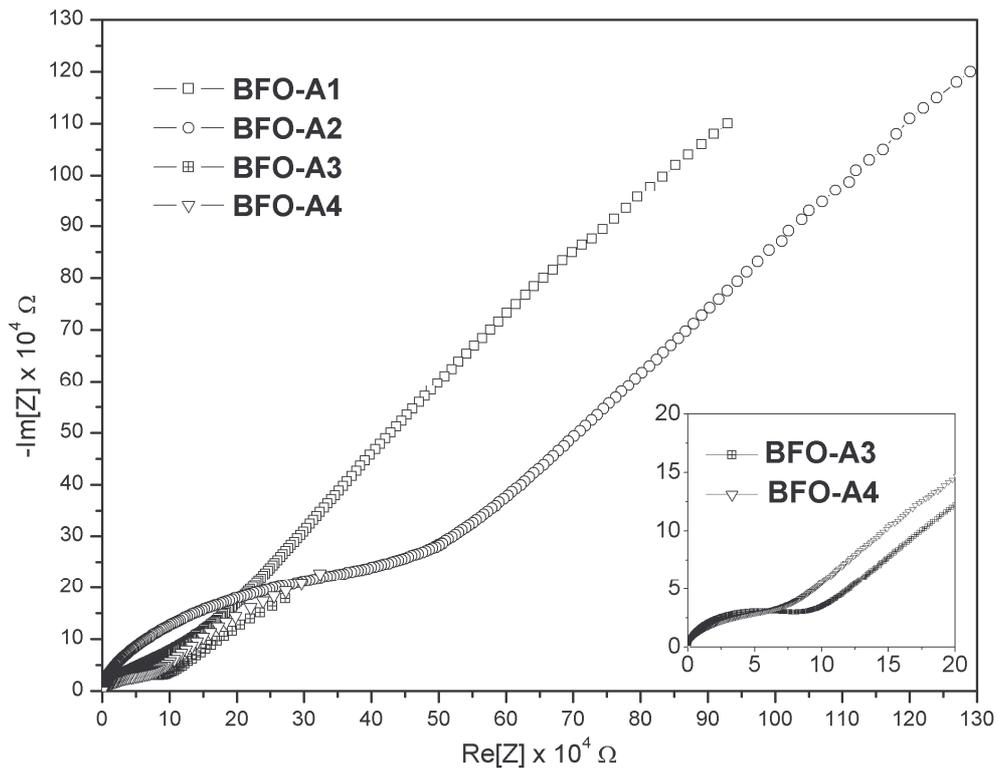


Figura 3. Diagrama de impedância das amostras BFO-A1, BFO-A2, BFO-A3 e BFO-A4 medidas em temperatura ambiente. No detalhe, observa-se o comportamento das amostras BFO-A3 e BFO-A4.

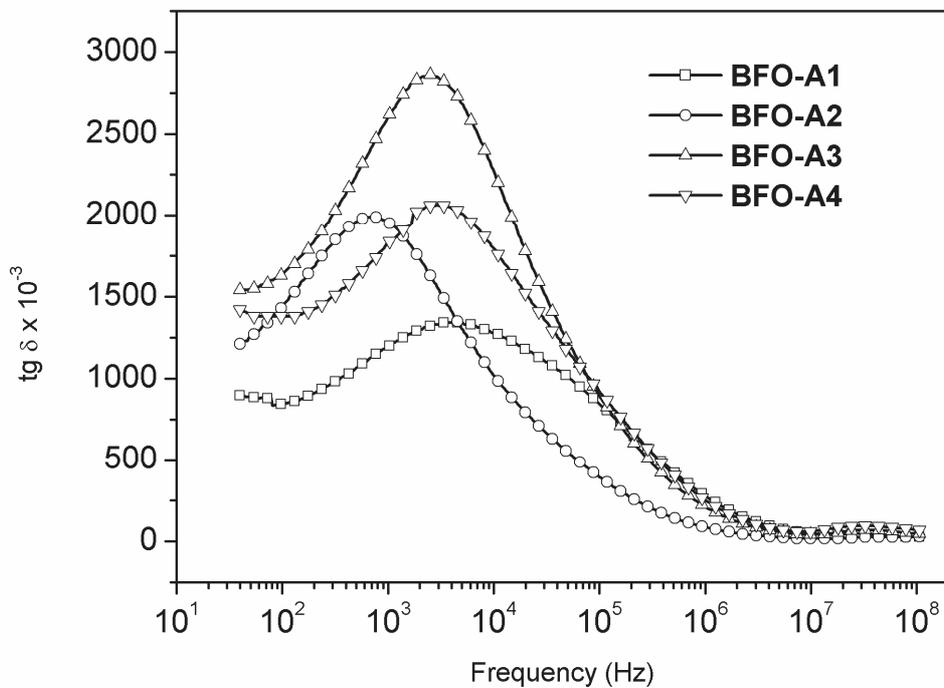


Figura 4. Gráfico da tangente de perdas em função da frequência para as amostras BFO-A1, BFO-A2, BFO-A3 e BFO-A4 medidas em temperatura ambiente.

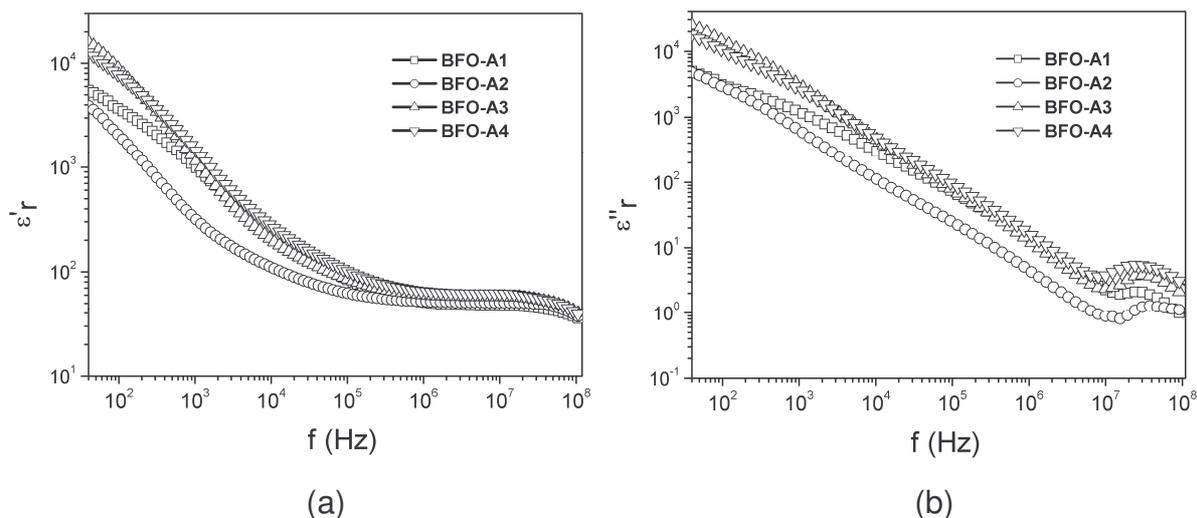


Figura 5. Gráfico da permissividade complexa em função da frequência para as amostras BFO-A1, BFO-A2, BFO-A3 e BFO-A4 medidas em temperatura ambiente. (a) Parte real; (b) Parte imaginária.

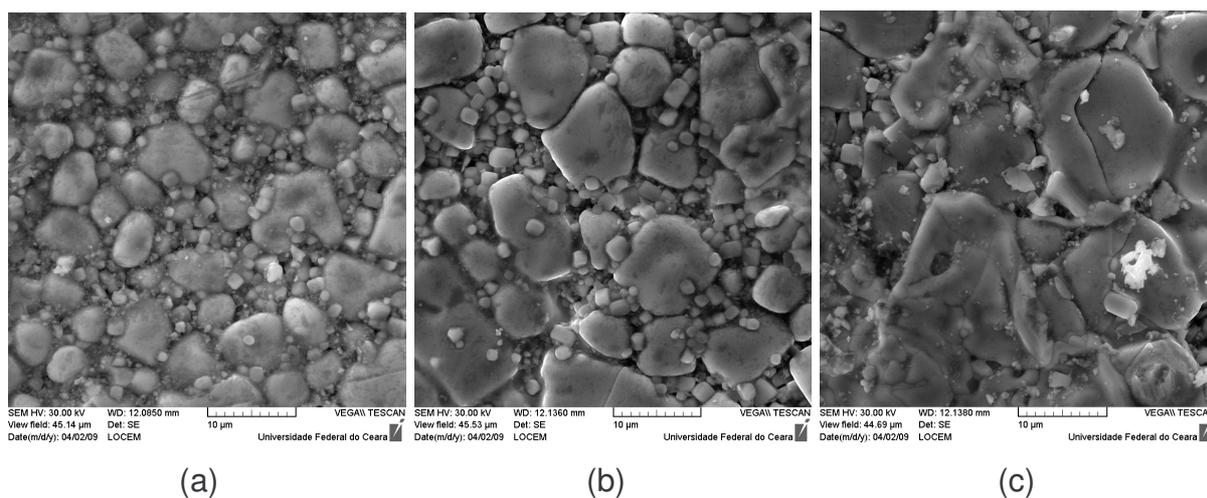


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV de ferritas de bismuto BiFeO_3 (a) sem adição de fundente; (b) com adição de 3% em massa de Bi_2O_3 mais aglutinante PVA; (c) com adição de 10% em massa de Bi_2O_3 mais aglutinante PVA. Todas as amostras foram sinterizadas a $810^\circ\text{C}/1\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

O gráfico da figura 5(b) apresenta a variação de ϵ'' em função da frequência para as amostras BFO-A1, BFO-A2, BFO-A3 e BFO-A4 medidas em temperatura ambiente. O comportamento em baixas frequências é causado por correntes de fuga criadas por elétrons livres, cujo número pode ser aumentado pela introdução de impurezas⁽²⁰⁾. Nota-se que com o aumento de Bi_2O_3 , na proporção de 5% em massa e 10% em massa, há um aumento nos valores de ϵ'' em baixas frequências, valores

que tendem a convergir para um certa linearidade na ordem de escala de frequências mais altas. Com o aumento da frequência, há uma diminuição dos valores de ϵ'' , o que é esperado.

A Figura 6 exibe as micrografias correspondentes à amostra de referência (BFO-A0) e das amostras BFO-A2 e BFO-A4, todas sinterizadas a 810°C por 1h. Não foi realizada microscopia referente à amostra BFO-A3. Observa-se nas três micrografias a presença de estruturas duplas e a presença de grãos com contorno bem definido, de formato irregular. Com o aumento da porcentagem de dopante, há melhoria da sinterização com redução da porosidade intergranular. Com 10% em massa de dopante, os grãos se apresentam bem unidos, com excelente diminuição da quantidade de grãos secundários.

CONCLUSÕES

As conclusões de nosso trabalho são as seguintes:

1. Foram sintetizadas quatro amostras da ferrita de bismuto BiFeO_3 . A caracterização por meio de difratometria de raios-X e refinamento Rietveld indicou a formação majoritária da fase desejada, com estrutura do tipo romboédrica avaliada como pertencente ao grupo espacial R3c. Formaram-se duas fases impuras, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, conseqüência da cinética da reação.
2. A amostra de BiFeO_3 com adição de 3% em massa de Bi_2O_3 mais aglutinante PVA apresentou melhor densificação, resultado confirmado pela análise da microestrutura feita por microscopia eletrônica de varredura, que indicou baixa porosidade intergranular.
3. Houve flutuação dos valores de $\tan \delta$, para frequências mais baixas (<100kHz) e a amostra de referência apresentou menor fator de perdas nesta escala de frequências.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNCAP, ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro; ao Prof. Júlio C. Góes, do LOCEM/UFC, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura; ao Prof. Juliano Denardin, pelas medidas de histerese magnética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) EERENSTEIN, W., MATHUR, N.D., SCOTT, J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, p.759-765.
- (2) CHU, Y.-H. et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials*, v.7, p.478-482, 2008.
- (3) LINHARES, D. M. S., LANDGRAF, F. J. G., JANASI, S. R., GAMA, A. M., TEIXEIRA, J.C. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês-zinco. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre, RS, 2004. ***Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais***, Porto Alegre, CBECIMAT, 2004.
- (4) SCOTT, J. F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, v.315, p.954-959, 2007.
- (5) SEBASTIAN, M.T. ***Dielectric Materials for Wireless Communications***. Elsevier, 2008.
- (6) POPA, M., CRESPO, D., CALDERON-MORENO, J. M. Synthesis and structural characterization of single-phase BiFeO₃ powders from a polymeric precursor. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, p.2723–2727, 2007.
- (7) KIM, J.K., KIM, S.S., KIM, W.-J. Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, v. 59, p.4006-4009, 2005.
- (8) FRUTH, V. et al. Chemical solution deposition and characterization of BiFeO₃ thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 4417–4420, 2007.
- (9) CARVALHO, T.T., TAVARES, P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, v.62 p. 3984–3986, 2008.
- (10) TAKAHASHI, K. TONOUCI, M. Influence of manganese doping in multiferroic bismuth ferrite thin films. *Journal of Magn. and Magn. Mater.*, v.310, p.1174-1176, 2007.
- (11) ZHU, W.M., YE, Z.-G. Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.67BiFeO₃ – 0.33PbTiO₃ ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, v.30, p.1435-1442, 2004.
- (12) YUAN, G.L. et al. Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communications* 138, 76–81 (2006).
- (13) KUMAR, M.M. et al. Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic. *Appl. Phys. Lett.*, v.76, n.19, 2000.

- (14) BLEICHER, L., SASAKI, J.M., PAIVA-SANTOS, C.O. *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1189.
- (15) RIETVELD, H.M. *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151.
- (16) RIETVELD, H.M. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-67.
- (17) AZAROFF, L.V. ***Elements of X-ray Crystallography***. New York: McGraw-Hill, 1968.
- (18) BERTOTTI, G. ***Hysteresis in Magnetism***. AP, 1998.
- (19) BUSCHOW, K.H.J., De BOER, F.R. ***Physics of Magnetism and Magnetic Materials***. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- (20) MOLITON, A. *Applied Electromagnetism and Materials*. Springer (2007).

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BiFeO₃ BISMUTH FERRITE DOPED WITH Bi₂O₃

ABSTRACT

Ferrites have been widely studied in order to provide new products or improving performance in electromagnetic systems. An important application of such electroceramics has been in the design of dielectric resonator antennas (DRA). BiFeO₃ (BFO) is a material belonging to the family of perovskite, and is of considerable technological importance because of its physical and electrical properties, such as piro and piezoelectricity, linear and nonlinear electro-optical effects. BFO is a ferroelectric material ($T_C = 1103K$) and its magnetic ordering is essentially antiferromagnetic type G ($T_N = 643K$) with an additional ordering spin-cicloidial type. The use of doping may improve the performance of DRA produced from this material when compared with a standard reference sample with a given degree of purity. In this work, this ferrit has been produced by the standard method of solid state doped with Bi₂O₃ in several different concentrations (0 wt. %, 3 wt. %, 5 wt.% and 10 wt. %) and studied by various techniques for microstructural characterization.

Key-words: ferrits, dopants, magnetic materials.