



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo das Propriedades Estruturais, Ferroicas e
Multiferroicas de Compostos Baseados no AlFeO_3**

Acadêmico: Guilherme MAIA SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando CÓTICA

Maringá, Novembro de 2015



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Estudo das Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no AlFeO_3

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

Acadêmico: Guilherme MAIA SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando CÓTICA

Maringá, Novembro de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S237e Santos, Guilherme Maia
Estudo das propriedades estruturais, ferroicas e
multiferroicas de compostos baseados no AlFeO_3 /
Guilherme Maia Santos. -- Maringá, 2015.
iv, 113 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. AlFeO_3 . 2. Magnetoelétrico. 3. Multiferroico.
4. Ferroelétrico relaxor. 5. Spin glass. I. Cótica,
Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de
Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDD 21.ed. 530.412

AMMA-003053

Agradecimentos

Agradeço inicialmente ao meu pai, Emíldio Santos Neto, que infelizmente não está mais entre nós. Ele sempre apoiou nos meus estudos e enxergou bem além quando em 2007 matriculou-me no curso de inglês, pois nunca pensei que teria condições de ir para o exterior e realmente por em prática. Agradeço a minha mãe, Magnólia Maia, que apesar das duras perdas, continua forte, e aos meus irmãos, Rodrigo e Bruno.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação e pela oportunidade da realização de um Doutorado Sanduíche e ir estudar durante um ano na Universidade do Texas em San Antonio (UTSA) nos Estados Unidos.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais, com quem convivi no período tanto do mestrado como no doutorado. Por toda colaboração e amizade. Em especial, ao Igor Catellani, pela ajuda imprescindível no aprendizado das simulações; Daniel Matos pela ajuda nas caracterizações elétricas e magnéticas realizadas; Aos doutores Gustavo Sanguino, Luiz Silveira, Otávio Protzek, Diogo Montanher e ao professor Dr. Ivair Aparecido.

Aos professores e alunos que conheci na UTSA, em especial ao Dr. Bhalla e a Dra. Guo.

Ao Grupo de Materiais Ferróicos - UFSCAR, pela colaboração e disponibilização de sua estrutura. Em especial ao Diego Seiti.

Ao Professor Dr. Breno Ferraz pela ajuda no entendimento do Linux, e na realização de *scripts* que foram muito úteis.

Ao Professor Dr. Matheus Lima pelo mini-curso sobre o Siesta na XXIII Semana da Física realizada na UEM.

Ao Professor Dr. José Eduardo Padilha de Sousa da Universidade Federal do Paraná, Campus Avançado Jandaia do Sul, pelas discussões a respeito das simulações ajudando a resolver vários problemas.

Dr. Adelino Aguiar Coelho no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp.

À Mônica Loiola, funcionária da pós-graduação em física, pela prontidão em resolver problemas de ordem burocrática.

À Gisela Yendo por todo carinho, companheirismo e apoio que foi muito importante para mim. E a toda sua família, Shiroshi, Lourdes, Gustavo, Guilherme, Mariângela, Lucas e Valter.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

Resumo

Nos dias de hoje ainda é um problema desafiador a obtenção de materiais úteis tecnologicamente que apresentam um acoplamento magnetoelétrico na temperatura ambiente. Na busca por novos efeitos e materiais que apresentem este tipo de acoplamento, o estudo de efeitos magnetoelétrico não-linear foi proposto para materiais que apresentam desordem magnética e são ferroelétricos relaxores. Neste contexto, o óxido de ferro e alumínio (AlFeO_3), que na temperatura ambiente é um composto ferroelétrico relaxor e apresenta uma frustração magnética do tipo *spin glass*, surge como um atrativo para o estudo de materiais magnetoelétricos livre de metais pesados que apresentam efeito magnetoelétrico não-linear. Os compostos a base de AlFeO_3 são atraentes materiais multiferroicos, apresentando piezoeletricidade e ferrimagnetismo a baixa temperatura. Neste trabalho a síntese e as propriedades ferroicas das cerâmicas a base de AlFeO_3 foram investigadas. Proporções estequiométricas dos precursores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas, em seguida moídas e sinterizadas para a obtenção das cerâmicas de AlFeO_3 . Também cerâmicas dopadas com 2 % de Nb_2O_5 ou MnO_2 foram sinterizadas em atmosfera de oxigênio a 1450 °C. Apresentamos estudos estruturais do composto AlFeO_3 utilizando dados da difração de raios X com o método de Rietveld juntamente com o método da máxima entropia e com estudos de primeiros princípios da estrutura e propriedades elétricas baseado na teoria do funcional da densidade utilizando o *software* SIESTA. Pela combinação dessas duas técnicas, as análises do comportamento das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas desse sistema foram feitas. Investigações dielétricas, piroelétricas e magnéticas sugerem um acoplamento magnetoelétrico entre os ordenamentos elétricos e magnéticos a temperaturas abaixo ≈ 220 K para as amostras AlFeO_3 , $\text{AlFe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{AlFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$, onde os compostos apresentaram ordenamentos ferroelétricos e magnéticos. O comportamento do coeficiente magnetoelétrico em função do campo H_{bias} sugere que em temperatura ambiente o acoplamento magnetoelétrico é não-linear nas amostras de AlFeO_3 e $\text{AlFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$.

Palavras chave: AlFeO_3 , magnetoelétrico, multiferroicos, ferroelétrico relaxor, *spin glass*.

Abstract

It is still a challenging problem to obtain technologically useful materials displaying strong magnetoelectric coupling at room temperature. In the search for new effects and materials to achieve this kind of coupling, the study of nonlinear magnetoelectric effect has been proposed in the magnetically disordered relaxor ferroelectric materials. In this context, the aluminum iron oxide (AlFeO_3), at room temperature ferroelectric relaxor and magnetic spin glass compound, emerges as an attractive lead-free magnetoelectric material along with nonlinear magnetoelectric effects. The AlFeO_3 -based compounds are attractive multiferroic materials, as those present piezoelectricity and ferrimagnetism at low temperatures. In this work the synthesis and ferroic properties of AlFeO_3 -based ceramics were investigated. Stoichiometric proportions of the precursors $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - were milled and sintered to obtain AlFeO_3 ceramics. Also, AlFeO_3 ceramics doped with 2 % of Nb_2O_5 or MnO_2 were sintered in oxygen atmosphere at 1450 °C. We present the structural studies of the AlFeO_3 compound using the X-Ray diffraction data with Rietveld refinement method plus maximum entropy method and the first principle studies of the structural and electronic properties based on Density Functional Theory using the Siesta code. Following the combination of these two techniques, the analysis of the behavior of the structural, electric and magnetic properties of this system were made. Dielectric, pyroelectric and magnetic investigations suggested a magnetoelectric coupling between the electric and magnetic orderings at temperatures below ≈ 220 K for AlFeO_3 , $\text{AlFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ and $\text{AlFe}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$, where the compositions show the ferromagnetic and ferroelectric ordering. The magnetoelectric coefficient behavior as a function of H_{bias} suggests a room temperature nonlinear magnetoelectric coupling in both single-phase and Nb-doped AlFeO_3 -based ceramic compositions.

Keywords: AlFeO_3 , magnetoelectric, multiferroic, ferroelectric relaxor, magnetic spin glass.

Lista de Siglas

AE – *All Electrons*

AFO – AlFeO_3

AFOMn – $\text{AlFe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_3$

AFONb – $\text{AlFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DOS – *Density of States*

DRX – Difração de Raios X

FC – *Field-Cooled*

FE – Ferroelétricos

FER – Ferroelétricos Relaxores

GGA – *Generalized Gradient Approximation*

LDA – *Local-Density Approximation*

ME – Magnetoelétrico

MEM – Método da Máxima Entropia

MENL – Magnetoelétrico Não-Linear

NRM – Nanorregiões Magnéticas

NRP – Nanorregiões Polares

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof

PS – Pseudopotencial

VF – Vogel-Fulcher

ZFC – *Zero-Field-Cooled*

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Siglas	iv
1 Introdução	3
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Noções Básicas da Difração por Cristais	5
2.1.1 Estrutura Cristalina	5
2.1.2 Materiais Policristalinos	7
2.1.3 Lei de Bragg	8
2.1.4 Definindo as Redes Recíprocas	9
2.1.5 Condições para Ocorrer a Difração	10
2.1.6 Zonas de Brillouin	12
2.1.7 Estrutura de Bandas e Gap de Energia	13
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	17
2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	18
2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
2.2.3 As Equações de Kohn-Sham	20
2.2.4 Aproximações para a Energia de Troca e Correlação	22
2.2.5 Pseudopotencial	25
2.3 Propriedades Magnéticas	26
2.3.1 Ordenamento Magnético	29
2.3.2 Frustrações Magnéticas	30
2.4 Comportamento Relaxor em Cerâmicas Ferroelétricas	31
2.4.1 Materiais Ferroelétricos	32
2.4.2 Materiais Ferroelétricos Relaxores	33
2.5 Materiais Multiferroicos e Magnetoelétricos	35
2.5.1 Acoplamento Magnetoelétrico Não-Linear	39
2.6 Revisão Bibliográfica sobre o AlFeO_3	40

3	Métodos experimentais e Teóricos Utilizados	46
3.1	Moinho de altas energias	46
3.2	Sinterização	47
3.3	Cálculo da Densidade Relativa	48
3.4	Refinamento Estrutural	48
3.4.1	Método de Rietveld	48
3.4.2	Método da Máxima Entropia	50
3.5	Caracterização Dielétrica	53
3.6	Caracterizações Magnéticas	54
3.7	Medida do Efeito Magnetoelétrico Linear e Não-Linear	54
4	Procedimentos Experimentais e Teóricos	57
4.1	Processamento dos corpos cerâmicos	57
4.2	Caracterizações das cerâmicas AlFeO_3	58
4.2.1	Caracterizações Estruturais	58
4.2.2	Caracterizações Magnéticas	58
4.2.3	Caracterizações Elétricas e Dielétricas	59
4.2.4	Caracterizações Magnetoelétricas	59
4.3	Condições das Simulações	60
5	Resultados e Discussão	62
5.1	Análises Estruturais dos compostos baseados no AlFeO_3	62
5.1.1	Densidade Eletrônica	65
5.2	Caracterizações Magnéticas	77
5.3	Caracterizações Elétricas e Dielétricas	85
5.4	Caracterizações Magnetoelétricas	88
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	95
	Apêndices	97
A	Otimizações das Simulações via SIESTA	98
B	Artigos Publicados e Apresentações de Trabalhos	102
	Referências Bibliográficas	104

Introdução

Uma das abordagens mais promissoras para criar materiais com multifuncionalidades está na combinação de diferentes propriedades físicas em um único material. Do ponto de vista da física, os materiais multiferroicos representam uma classe interessante de materiais, porque eles podem exibir simultaneamente o acoplamento de pelo menos dois parâmetros de ordens ferróicas, definidas como: (anti)ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade [1].

O interesse no estudo desses materiais multiferroicos tem crescido muito nos últimos anos por dois motivos: o primeiro está relacionado com o ponto de vista fundamental, como por exemplo, o acoplamento entre os *spins* e a estrutura cristalina dos materiais; o segundo está relacionado com aplicações tecnológicas, onde os materiais multiferroicos magnetoelétricos (ME) representam uma classe de materiais que oferecem mecanismos para potenciais aplicações em dispositivos multifuncionais como memórias de múltiplos estados, sensores magnetoelétricos de campo, transdutores para “*energy harvesting*”, transformadores de estado sólido sintonizáveis e dispositivos de microondas sintonizáveis [2–7].

Do ponto de vista fundamental, uma resposta ME é característica de uma mudança de polarização elétrica em resposta a aplicação de um campo magnético externo (ou seja, uma resposta ME direta, expressada como uma resposta ME_H : $P = \alpha H$) ou é característica de uma mudança da magnetização em resposta a um campo elétrico externo (ou seja, a resposta ME inversa, expressa como uma resposta ME_E : $M = \alpha E$) [8]. Estes materiais proporcionam uma conversão efetiva entre as energias armazenadas nos campos elétrico e magnético.

A ocorrência do efeito ME em materiais monofásicos é rara devido à alta dependência com as simetrias [9]. Além disso, nos materiais monofásicos que apresentam tal resposta ME linear são fracas e, na maioria das vezes, só é observada em baixas temperaturas e/ou altos campos magnéticos. Estes fatores limitam as aplicações tecnológicas dos materiais ME monofásicos [10]. Na procura por materiais monofásicos com resposta ME em temperatura ambiente recentemente uma nova variável foi considerada. Alguns pesquisadores têm proposto a existência de uma resposta ME não-linear (MENL) [11–13].

A maioria dos materiais ME possuem em suas composições Pb e Bi, como o BiFeO_3 e $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, por exemplo [14, 15]. Devido a toxicidade do chumbo e bismuto, existe uma necessidade de encontrar materiais com propriedades similares mas que não sejam tão prejudiciais ao meio ambiente. Entre vários possíveis candidatos, a composição AlFeO_3 (AFO) surge como uma alternativa de um material multiferroico livre de metais pesados e que apresenta piezoeletricidade e antiferromagnetismo em baixas temperaturas [13, 16, 17]. O composto AFO cristaliza-se no sistema ortorrômbico com o grupo espacial

$Pna2_1$ com os íons de ferro e alumínio ocupando quatro sítios diferentes. As propriedades ferroicas, presentes em temperatura ambiente para o AFO, estão relacionadas com os comportamentos magnético *spin-glass* e ferroelétrico relaxor [17]. Devido a coexistência desses estados magnético e ferroelétrico na mesma temperatura, o AFO é considerado um material multiferroico, neste caso particular com uma resposta MENL na temperatura ambiente [13].

O entendimento do fenômeno ME no composto AFO continua em aberto, mais investigações em nível fundamental são necessárias para se discutir a origem destes efeitos, como por exemplo, estudos relacionados ao comportamento das ligações covalentes na célula unitária que tem sido a causa do surgimento da polarização elétrica [18]. Esse estudo fundamental pode ser alcançado usando cálculos *ab initio* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [19]. Por meio dessa teoria, estrutura atômica, polarização elétrica, mapas das densidades eletrônicas, diagramas da densidade de estados e estrutura de banda podem ser obtidos.

Da mesma forma, o Método da Máxima Entropia (MEM) é uma outra forma muito eficiente de obter informações das densidades eletrônicas e das ligações entre íons. É uma técnica de alta resolução muito bem estabelecida e bastante usada na obtenção dos mapas de densidade eletrônica calculadas a partir dos dados obtidos da técnica de Difração de Raios X [20, 21]. O MEM é também mais preciso para a reconstrução das densidades eletrônicas do que as transformadas inversas de Fourier devido ao fato de se suavizar as informações perdidas (ruído experimental) por meio da maximização das informações da entropia [20].

Assim, os objetivos deste trabalho consiste na compreensão das propriedades elétricas e magnéticas da fase AlFeO_3 utilizando os procedimentos experimentais e teóricos. Para a realização da parte experimental, um dos objetivos estão nas obtenções dos corpos cerâmicos utilizando o processo de moagem em altas energias para a formação da fase AlFeO_3 (AFO) utilizando o óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) na proporção molar de 1:1. Para complementar o trabalho também foram feitas dopagens com óxido de nióbio (Nb_2O_5) para a formação do $\text{AlFe}_{(0,98)}\text{Nb}_{(0,02)}\text{O}_3$ (AFONb) e com dióxido de manganês (MnO_2) para a formação do $\text{AlFe}_{(0,98)}\text{Mn}_{(0,02)}\text{O}_3$ (AFOMn). As análises estruturais obtidos da difração de raios X, foram estudadas por meio do método de Rietveld em conjunto com o MEM e o DFT. Pelas caracterizações magnéticas e elétricas, foram observados que as transições de ambas ocorrem em temperaturas muito próximas (em torno de ≈ 220 K). Além de que o comportamento típico de *spin glass* foram observadas nas caracterizações magnéticas e também apresentou um comportamento típico de ferroelétrico relaxor nas caracterizações dielétricas, que são condições ideais para os estudos do MENL.

Este trabalho foi dividido em capítulos, sendo abordado temas relevantes ao melhor entendimento das propriedades referente ao composto a base de AlFeO_3 . No **capítulo 2** serão abordados a fundamentação teórica necessárias a respeito das estruturas cristalinas, magnetismo, ferroelétricos relaxores, materiais multiferroicos lineares e não-lineares, sobre a teoria do funcional da densidade e uma revisão bibliográfica do que já foram publicados na literatura a respeito do AlFeO_3 . O **capítulo 3** apresenta os equipamentos e as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização do composto. O **capítulo 4** apresenta os procedimentos realizados para as preparações das amostras e as condições das simulações. No **capítulo 5** apresenta os principais resultados obtidos durante a pesquisa juntamente com a discussão de possíveis interpretações físicas para os comportamentos observados. Por fim, o **capítulo 6** apresenta a conclusão e as perspectivas futuras.

Fundamentação Teórica

2.1 Noções Básicas da Difração por Cristais

Os estudos a respeito dos materiais cristalinos cresceram devido as análises realizadas pela técnica de Difração de Raios X, pois essa técnica possui o comprimento de onda da mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas ($\approx 1\text{\AA}$) uma vez que, tratando as distâncias interatômicas como sendo fendas, as ondas poderão sofrer difração ao passar por elas, o que não ocorreria se o feixe incidente tivessem o comprimento de onda maiores que as fendas, como a luz visível.

Nesta seção serão abordados os conceitos sobre como ocorrem essas difrações nos materiais cristalinos pela formulação de Bragg e de von Laue. Ainda trataremos os cristais no espaço recíproco a fim de explicar certas propriedades dos cristais como o surgimentos dos *gaps* de energia nas bandas. Além disso, compreender a principal diferença que tornam os materiais isolantes, condutores ou semicondutores.

2.1.1 Estrutura Cristalina

Cristais são materiais que possuem os átomos arranjados periodicamente no espaço ao longo de grandes distâncias atômicas. Um cristal pode ter em torno de 10^7 unidades¹ repetidas em cada dimensão e uma aproximação a ser feita é desconsiderar os efeitos das superfícies, de tal modo que podemos considerar a repetição como sendo infinita.

Cada uma dessas unidades recebem o nome de base como pode ser visto na Figura 2.1. A maioria das propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, ou seja, como as bases estão arranjadas espacialmente. Uma rede cristalina é um conjunto de pontos matemáticos aos quais as bases estão associadas formando assim a estrutura cristalina.

Considerando uma rede cristalina constituída por pontos, a posição destes pontos é dado pelo vetor posição:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são quaisquer três vetores e n_1 , n_2 e n_3 são valores inteiros. Todos os pontos da rede são combinações lineares do vetor \mathbf{r} de tal maneira que o arranjo no cristal é o mesmo quando visto de um diferente ponto dessa rede. De forma que podemos escrever:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

¹As unidades podem ser átomos individuais, grupos de átomos, moléculas, entre outras.

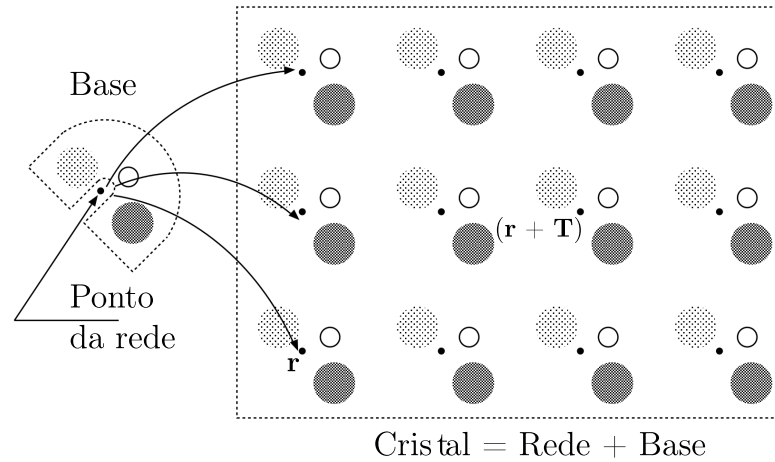


Figura 2.1 – Ilustração de uma base contendo três átomos e em cada ponto da rede é posicionada a base de átomos de modo a formar o cristal. Figura adaptada da referência [22].

onde $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$, é um vetor de translação qualquer com u_1 , u_2 e u_3 sendo inteiros e \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 sendo os eixos do cristal. Desta forma, a Equação (2.2) mostra que a concentração de elétrons, $n(\mathbf{r})$, é invariante devido a qualquer translação feita no cristal [23].

Essa é uma das principais características que definem os cristais, que eles devem ser invariantes em relação a qualquer translação, de tal forma que quando visto de um ponto \mathbf{r} parece o mesmo visto do ponto $(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, como pode ser visto na Figura 2.1.

Tal periodicidade cria uma situação favorável para fazer uma análise de Fourier. Considerando uma função periódica $n(x)$, somente na direção x , é possível expandi-lo em uma série de Fourier de senos e cossenos, isto é,

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi px/a) + S_p \sin(2\pi px/a)], \quad (2.3)$$

onde C_p e S_p são coeficientes reais de Fourier e p é um inteiro positivo. O fator $2\pi/a$ nos argumentos dos senos e cossenos faz com que a função tenha a periodicidade a , de modo que $n(x+a) = n(x)$ permanece invariante, respeitando a Equação (2.2).

O volume formado pelos eixos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , forma uma célula, capaz de preencher todo o espaço por meio de repetições de operações de translação apropriadas sem sobrepor-se a si mesma ou deixar vazios. Quando esse volume é o menor possível, é chamado de célula primitiva. Uma célula primitiva é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas, como por exemplo, a partir de translações de comprimentos inteiros da célula unitária ao longo de cada uma de suas arestas. Os números que especificam o tamanho da célula unitária são chamados de constantes de rede [23, 24].

A geometria de uma célula unitária é completamente definida por meio de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , e os ângulos entre os eixos α , β e γ . Fazendo diferentes combinações desses parâmetros (impondo vínculos nos parâmetros de rede e nos ângulos) os pontos da rede podem assumir até 7 grupos pontuais distintos, de forma que qualquer estrutura cristalina pertença a um dos sete sistemas cristalinos. Quando relaxa as restrições para as operações pontuais e se considera o grupo de simetria completo da rede, surgem os 14 tipos distintos de rede e que estão apresentados na Tabela

2.1 . Essas redes são chamadas de redes de Bravais e estão exemplificadas na Figura 2.2. Uma rede de Bravais, do ponto de vista da simetria, representa a menor subdivisão de uma rede cristalina, de maneira que o cristal seria um conjunto de várias redes de Bravais, formando assim a rede cristalina como um todo [23,24].

Tabela 2.1 – Os sete tipos de sistema e a quantidade de redes que cada sistema possui [23].

Sistema	Número de redes	Parâmetros de Rede	Ângulo
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbica	3	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha, \beta \text{ e } \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

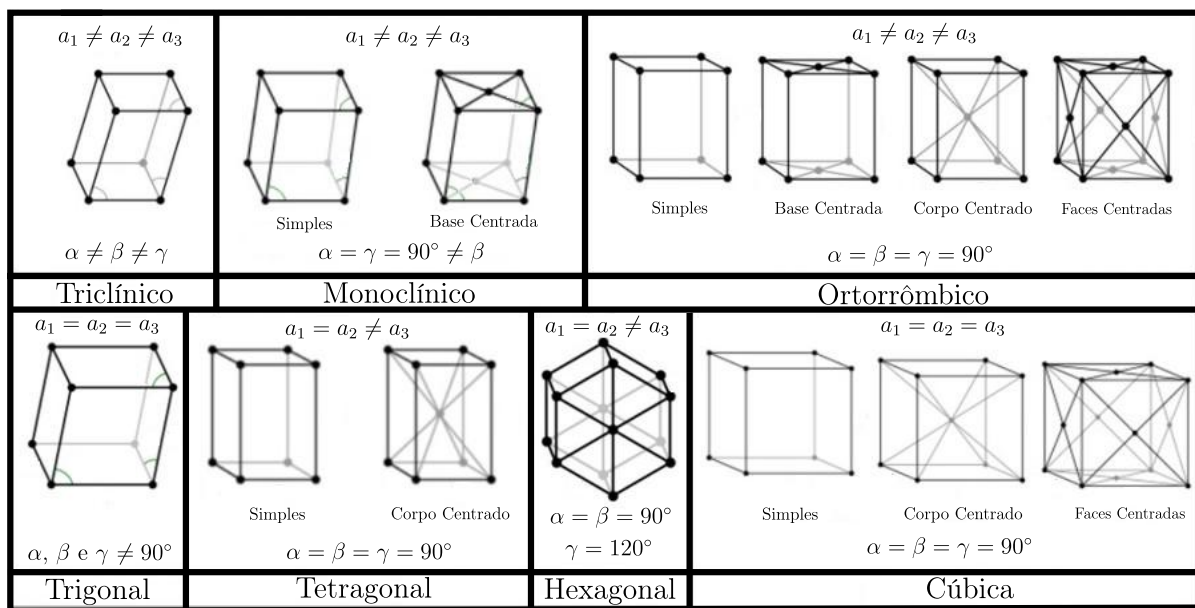


Figura 2.2 – As 14 redes Bravais em três dimensões. Figura adaptada da referência [23].

2.1.2 Materiais Policristalinos

A forma mais encontrada na natureza para os materiais cristalinos são os policristais. Esses são formados por vários pedaços que contém um grande número de íons arranjados periodicamente. Cada um desses pedaços tem a periodicidade diferente entre eles (Figura 2.3a). Materiais em que ocorre a periodicidade perfeita (Figura 2.3b) são denominados monocristais [24].

Um policristal é uma substância sólida dividida em várias partes pequenas, sendo que cada uma dessas partes é chamada de cristalito. Cristalitos são domínios tridimensionais

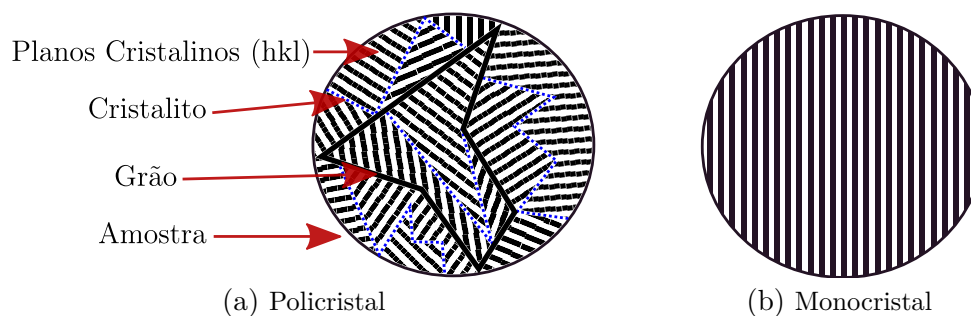


Figura 2.3 – Ilustrações de materiais cristalinos, sendo (a) um policristal e (b) um monocristal. As hachuras são representações dos planos cristalinos e cada direção das hachuras indica um determinado plano cristalográfico. A área hachurada (delimitado pelas linhas pontilhadas em azul) são os cristalitos e os contornos de grãos podem ser representados como a linha preta em negrito. A amostra é composta por esses elementos.

do qual uma onda incidente de raios X (ou de nêutrons ou de elétrons) se propaga de forma coerente sem perda da fase. Um grão pode ser formado por um conjunto de vários cristalitos ou de apenas um único cristalito. O pó é um agregado de cristalitos variando a quantidade, forma e tamanho, possuindo os planos cristalinos orientados de forma aleatória entre eles [25].

2.1.3 Lei de Bragg

O estudo das estruturas cristalinas podem ser realizadas por meio da difração de raios X, nêutrons ou elétrons². A difração de raios X dependem da estrutura do cristal e do comprimento do feixe de onda e essa técnica pode penetrar na amostra de 2 nm até 30 μm .

Na Figura 2.4a é apresentado um diagrama mostrando feixes de ondas que vem de uma fonte de raios X e ao propagar através da amostra, alguns fenômenos podem ser observados [26]:

- (a) Espalhamento coerente: os feixes refratados possuem o mesmo comprimento de onda dos feixes incidentes, de forma que a energia permanece inalterado;
- (b) Efeito Compton: ocorre um aumento no comprimento de onda devido a perda parcial da energia devido as interações com elétrons;
- (c) Absorção dos raios X: alguns fótons perdem sua energia, excitando elétrons do átomo (efeito fotoelétrico).

O detector de raios X nos informa a intensidade dessas radiações que ocorrem em determinados ângulos. Construindo um gráfico da intensidade em função do ângulo, somente nos ângulos que ocorrem a difração do feixe incidente haverá o surgimento de picos. Para compreender melhor, temos que olhar com mais detalhes o que ocorre quando o feixe do raios X toca na amostra. W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes difratados por um cristal.

²Neste trabalho foi somente utilizado a difração de raios X.

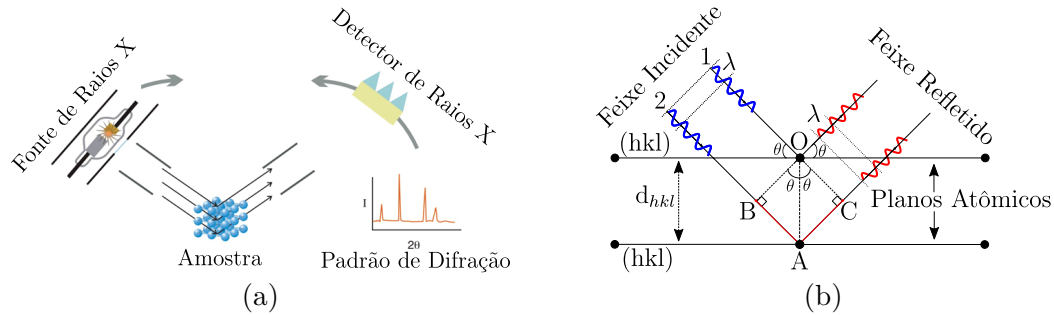


Figura 2.4 – (a) Diagrama mostrando o funcionamento das técnicas difração. Quando o feixe incidente atinge a amostra ele será espalhado em várias direções e o detector irá capturar as informações fazendo uma varredura angular e gerando um gráfico da intensidade em função do ângulo. Figura adaptada da referência [27]. (b) Ilustração da lei de Bragg $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, onde d_{hkl} é a distância entre os planos paralelos. Figura adaptada da referência [23]

Como os cristais são formados por arranjos periódicos, podemos representar dois planos cristalinos (hkl) paralelos entre eles que estão a uma distância igual a d_{hkl} , como mostrado na Figura 2.4b. Quando um feixe incidente toca no plano atômico ele pode ser espalhado de imediato, como o feixe 1, ou somente pelo plano seguinte como no feixe 2. Ambos os feixes ao sair da fonte estão em fase, o que gera uma interferência construtiva. Os picos formados nos gráficos da intensidade em função do ângulo ocorrem quando há interferências construtivas dos feixes refletidos.

Olhando para a Figura 2.4b percebermos que o feixe 2 irá percorrer um caminho maior em relação ao feixe 1. Logo para que esses feixes continuem em fase, esse caminho maior percorrido pelo feixe 2 tem que ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda:

$$\overline{BA} + \overline{AC} = n\lambda, \quad (2.4)$$

onde $n =$ valor inteiro.

Pelo gráfico temos que $\overline{BA} = \overline{AC} = d_{hkl} \sin\theta$, de tal forma que substituindo na Equação (2.4) encontramos a Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (2.5)$$

que ao ser satisfeita, em qualquer ordem n , haverá uma interferência construtiva, caso contrário, a interferência será destrutiva. Embora a onda seja espalhada em várias direções, somente para determinados valores de θ as ondas espalhadas de todos os planos paralelos irão se somar em fase formando um feixe mais intenso. A Lei de Bragg é simplesmente uma consequência da periodicidade da rede, informando as condições necessárias para que hajam interferências construtivas [23].

2.1.4 Definindo as Redes Recíprocas

Para compreendermos melhor os cristais é preciso analisar as redes cristalinas não mais no espaço real e sim no espaço recíproco (conhecido também como espaço “ k ”). A rede nesse novo espaço é chamada de rede recíproca, que é uma forma alternativa de se ver não em termos de vetor de posição, mas em termos do vetor de onda. Pela Equação

(2.3) dizemos que $2\pi p/a$ é um ponto da rede recíproca do cristal. Enquanto os vetores da rede direta têm dimensões de comprimento; os vetores da rede recíproca tem dimensões inverso do comprimento. A rede recíproca é uma rede no espaço de Fourier associada ao cristal [23].

As relações entre os vetores da rede recíproca e da a rede cristalina são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad (2.6)$$

os vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 representam os vetores primitivos da rede cristalina, e \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 são os vetores primitivos da rede recíproca, de tal modo que cada vetor da rede recíproca seja perpendicular a dois planos da rede cristalina de forma que os vetores da rede recíproca respeitem a condição:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} 2\pi, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases}$$

É possível fazer uma relação entre o espaço recíproco e os vetores de onda dos elétrons. A energia de cada elétron é dada pela energia de partícula livre que é dado por:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.7)$$

onde k também está na ordem de $1/\lambda$, logo fica mais fácil associar os vetores de onda dos elétrons, que passam pelas estruturas dos cristais, se utilizamos as estrutura dos cristais no mesmo ambiente. Portanto, como descrevemos os vetores de onda dos elétrons em dimensões inversamente proporcional ao comprimento, logo é conveniente se definimos a rede cristalina num ambiente que tem as mesmas dimensões.

Algo que temos que manter em mente a respeito do espaço recíproco é que não ocorre nenhuma mudança no sentido fundamental, pois estamos falando do mesmo material, simplesmente o que está ocorrendo é a representação das mesmas informações que temos no espaço real mas em um ambiente diferente, que está definido nas Equações (2.6).

2.1.5 Condições para Ocorrer a Difração

Reescrevendo a Equação (2.3) na forma compacta e estendendo para uma análise de Fourier de uma função periódica tridimensional, fica:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.8)$$

de forma que \mathbf{G} representa os pontos da rede recíproca pelos vetores:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.9)$$

onde v_1 , v_2 e v_3 são números inteiros que mantêm a invariância

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.10)$$

pois devido a definição da rede recíproca, Equação (2.6), temos:

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = 1. \quad (2.11)$$

Uma outra abordagem para descrever a difração em cristais é pela formulação de von Laue, diferindo da abordagem de Bragg que ao invés de utilizar planos específicos da rede, ele considera que o cristal seja composto de objetos microscópicos (dV) idênticos colocados nos sítios \mathbf{r} de uma rede de Bravais e cada um pode refratar a radiação incidente em todas as direções.

Para encontrarmos uma condição para interferência construtiva, consideremos dois feixes, um passando pelo ponto O e outro pelo ponto B. Sendo o vetor de onda incidente igual a $\mathbf{k} = \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda}$ e o vetor da onda espalhada $\mathbf{k}' = \frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda}$.

Pela Figura 2.5 vemos que há uma diferença de percurso entre o feixe que refrata no ponto O para o que refrata no ponto B. Essa diferença de caminho para a onda incidente é $\overline{AB} = r \sin\theta$ e para manter-se em fase precisa ser igual a um múltiplo inteiro (m) do comprimento de onda, $r \sin\theta = m\lambda$. Multiplicamos ambos os membros por $\frac{2\pi}{\lambda}$ de forma que a diferença de ângulo da fase pode ser escrita como $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. De forma análoga para o feixe refratado, temos $\overline{BC} = r \sin\theta'$ e a diferença de fase $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$. A diferença total entre os fatores de fase pode ser escrita como $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$ para os feixes espalhados por uma distância \mathbf{r} .

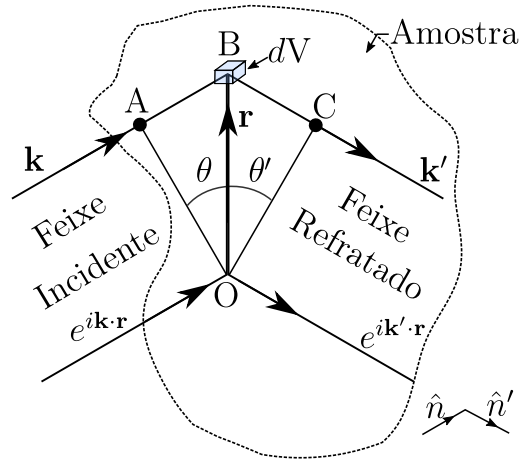


Figura 2.5 – Ilustrando a diferença de caminho para os raios espalhados de dois pontos separados por \mathbf{r} . Figura adaptada da referência [23]

Considerando que a amplitude da onda espalhada por um elemento de volume (dV) seja proporcional a concentração de elementos, $n(\mathbf{r})$ nesse volume, a onda espalhada \mathbf{k}' pode ser definida como integral para todo o cristal $n(\mathbf{r})dV$ vezes o fator de fase $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$, que devido ao caminho a mais percorrido por alguns feixes, irão ocorrer interferências construtivas somente para determinados valores. Definindo F como a grandeza da amplitude de espalhamento, temos:

$$F = \int_V dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}], \quad (2.12)$$

substituindo o valor de $n(\mathbf{r})$ pela Equação (2.8), e escrevendo $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k}$. A Equação (2.12) pode ser reescrito como:

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int_V dV n_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (2.13)$$

Pela Equação (2.13) é possível fazer uma análise que quando o vetor de espalhamento $\Delta\mathbf{k}$ for igual a uma rede recíproca \mathbf{G} o argumento da exponencial se anula e é obtido uma maior amplitude do espalhamento.

Uma igualdade que vale para o espalhamento elástico de elétrons e nêutrons é $k'^2 = k^2$ devido a frequência não mudar quando ocorre o espalhamento. Desta forma é necessário fazer as devidas substituições,

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{k} &= \mathbf{G} \\ -\mathbf{k} + \mathbf{k}' &= \mathbf{G} \\ \mathbf{G} + \mathbf{k} &= \mathbf{k}' \\ (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 &= k'^2 = k^2 \\ G^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &= 0,\end{aligned}\tag{2.14}$$

que é a condição para que haja difração e é uma outra forma de expressar a lei de Bragg [23].

2.1.6 Zonas de Brillouin

O físico Léon Brillouin formulou a condição de difração mais usada na física do estado sólido, que é mais eficiente e elegante na explicação das teorias de energia dos elétrons e outros tipos de excitações elementares. Uma zona de Brillouin é definida como uma célula primitiva de Wigner-Seitz³ na rede recíproca.

Aplicando o mesmo conceito da célula de Wigner-Seitz mas para a rede recíproca, podemos escolher um vetor \mathbf{G}_A que ligue dois pontos pertencentes a rede recíproca e traçando um plano perpendicular que passe pelo ponto médio desse vetor, e de forma similar com os primeiros vizinhos da rede recíproca, irá surgir uma região delimitada por esses planos que são chamadas de Zonas de Brillouin e uma dessas zonas está representada na Figura 2.6 por um quadrado preenchido.

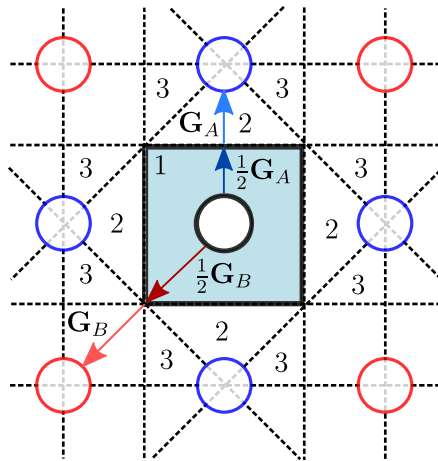


Figura 2.6 – Diagrama mostrando como encontrar as zonas de Brillouin. Traçando um plano no ponto médio entre o ponto da origem e seus primeiros vizinhos (círculo azul) e entre os segundos vizinhos (círculo vermelho). Esses planos estão representados pelas linhas tracejadas e para esse caso, a primeira zona de Brillouin encontra-se no quadrado formado no centro.

³A célula de Wigner-Seitz é a região do espaço cujo limite dessa região é delimitada por um segmento de reta que passa pelo ponto médio entre um ponto da rede e seus vizinhos.

Fazendo uma ligação entre esses planos e a condição de ocorrer a difração, dividimos ambos os membros da Equação (2.14) por 4:

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2, \quad (2.15)$$

que nada mais é que a condição para ocorrer a difração. Logo, um feixe de radiação incidente no cristal será difratado somente se \mathbf{k} tiver um módulo e uma direção que satisfaça essa equação. Nesse caso a Equação (2.15) será somente favorável quando $\mathbf{k} = \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right)$. Assim, a construção de Brillouin revela todos os vetores de onda \mathbf{k} que podem ser difratados pelo cristal. Os planos que foram cortados nos pontos médios (linha tracejada da Figura 2.6) são chamados de planos de Bragg, mostrando de forma mais eficiente as posições em que ocorrem a difração da onda incidente [23].

A região a partir da origem que não cruza um único plano de Bragg é chamada de 1ª zona de Brillouin, que para o diagrama mostrado representa o quadrado central. As regiões que cruzam somente um plano de bragg é a segunda zona de Brillouin, que está identificado no gráfico pelo número 2. E de forma geral, podemos escrever que a n -ésima zona de Brillouin é a região que cruza $(n - 1)$ planos de bragg.

2.1.7 Estrutura de Bandas e Gap de Energia

A estrutura de banda de um cristal pode ser descrita por meio do gráfico da energia (E) em função do número de ondas \mathbf{k} para um elétron livre, que possui energia $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ e pode ser representada por uma simples parábola. Considerando-se uma rede cristalina de tamanho a em uma dimensão no espaço recíproco, os pontos da rede recíproca serão iguais a $2\pi n/a$.

Como visto na seção anterior, os planos de Bragg correspondem aos planos que passam no ponto médio entre dois pontos da rede recíproca. Na Figura 2.7 os pontos da rede recíproca que estão explicitados são $-2\pi/a$, 0 e $2\pi/a$. Fazendo uma análise somente para o lado positivo da Figura 2.7, o ponto médio entre a origem e o primeiro vizinho ($2\pi/a$) é π/a . Entre a origem e o segundo vizinho ($4\pi/a$) é $2\pi/a$. Entre a origem e o terceiro vizinho ($6\pi/a$) é $3\pi/a$. Generalizando para ambos os lados, a cada intervalo de $\pm\pi/a$ haverá um plano de bragg e que está representado por linhas verticais tracejadas como mostrado na Figura 2.7.

Nos planos de Bragg, que representam as condições para a ocorrência das difrações dos feixes incidentes, ocorrem distorções nas curvas de energia em função ao vetor de onda \mathbf{k} , resultando em ondas estacionárias e surgindo alguns níveis de energia proibidos, resultando no surgimento dos *gaps* entre as bandas dos materiais. A partir das Figuras 2.7b a 2.7d esses espaços vazios (os *gaps*) são evidenciados.

A Figura 2.7b é conhecida como uma representação da zona estendida, pois as informações são apresentadas por meio de vários pontos da rede, mas há somente uma origem. Fazendo a representação do gráfico da energia em função de \mathbf{k} em todos os pontos da rede recíproca, como mostrado na Figura 2.7c, essa representação é conhecida como zona periódica. A representação mais elegante é a zona reduzida, mostrada na Figura 2.7d, mostrando somente as informações que estão na primeira zona de Brillouin. Devido a propriedade de simetria dos cristais, todas as informações contidas na primeira zona são suficientes para o entendimento do material como um todo, pois as informações das outras zonas são apenas informações “repetidas” da primeira zona de Brillouin.

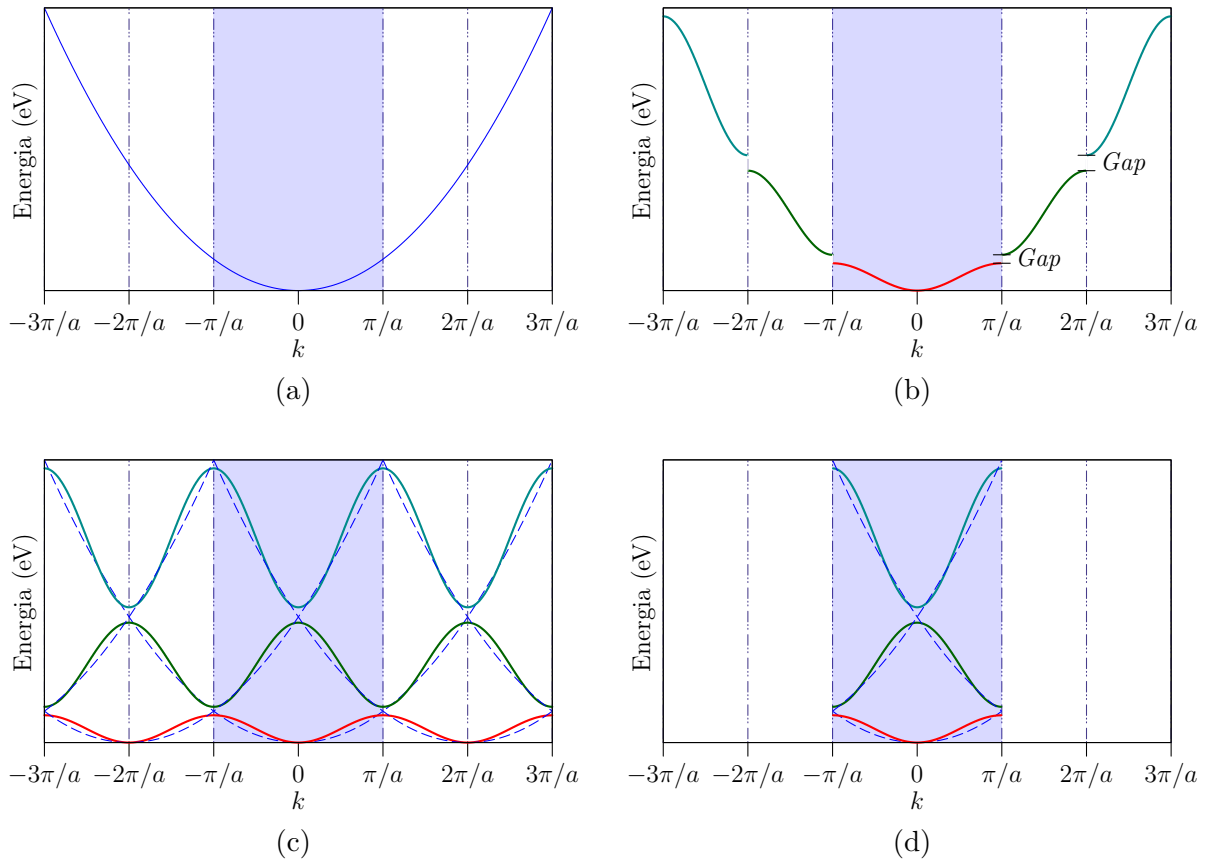


Figura 2.7 – Uma rede unidimensional com pontos da rede recíproca igual a $2n\pi/a$, planos de Bragg nos pontos $n\pi/a$ ($n = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) e a primeira zona de Brillouin na área preenchida. Em (a) temos o gráfico da energia em função do número de onda e a representação de três bandas de energia no esquema de zonas (b) estendido; (c) periódico; (d) reduzido.

O conceito de *gap* das bandas ajuda no entendimento de como a ocupação dos elétrons num sistema torna um material isolante, semicondutor ou condutor. A Figura 2.8a mostra um diagrama de um material isolante, no qual todas as bandas permitidas estão totalmente cheias ou vazias, de tal forma que os elétrons não podem se mover quando há aplicação de um campo elétrico moderado. Para “quebrar” esse isolamento é necessário aplicar um campo elétrico que dê energia suficiente para que o elétron possa “saltar” de uma banda permitida a outra. Portanto, quanto maior for o *gap* mais difícil será superar a rigidez dielétrica do material. Na Figura 2.8b temos um modelo simplificado de um semicondutor que o diferencia de um material isolante somente pelo *gap* de energia, de tal maneira que não é preciso aplicar um campo elétrico muito intenso para se excitar um elétron fazendo-o ir para a outra banda. No caso de um condutor, Figura 2.8c, a banda de condução já está parcialmente cheia, logo não há energia proibida e o elétron pode se mover livremente pela banda de energia [23, 24, 28].

As ilustrações das estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 2.7 e 2.8 estão simplificadas, mostrando somente o comportamento em uma direção da zona de Brillouin. Mas, a forma mais encontrada na literatura são considerando vários caminhos que ligam diferentes pontos da superfície e o centro da zona de Brillouin. Diferentes simetrias pos-

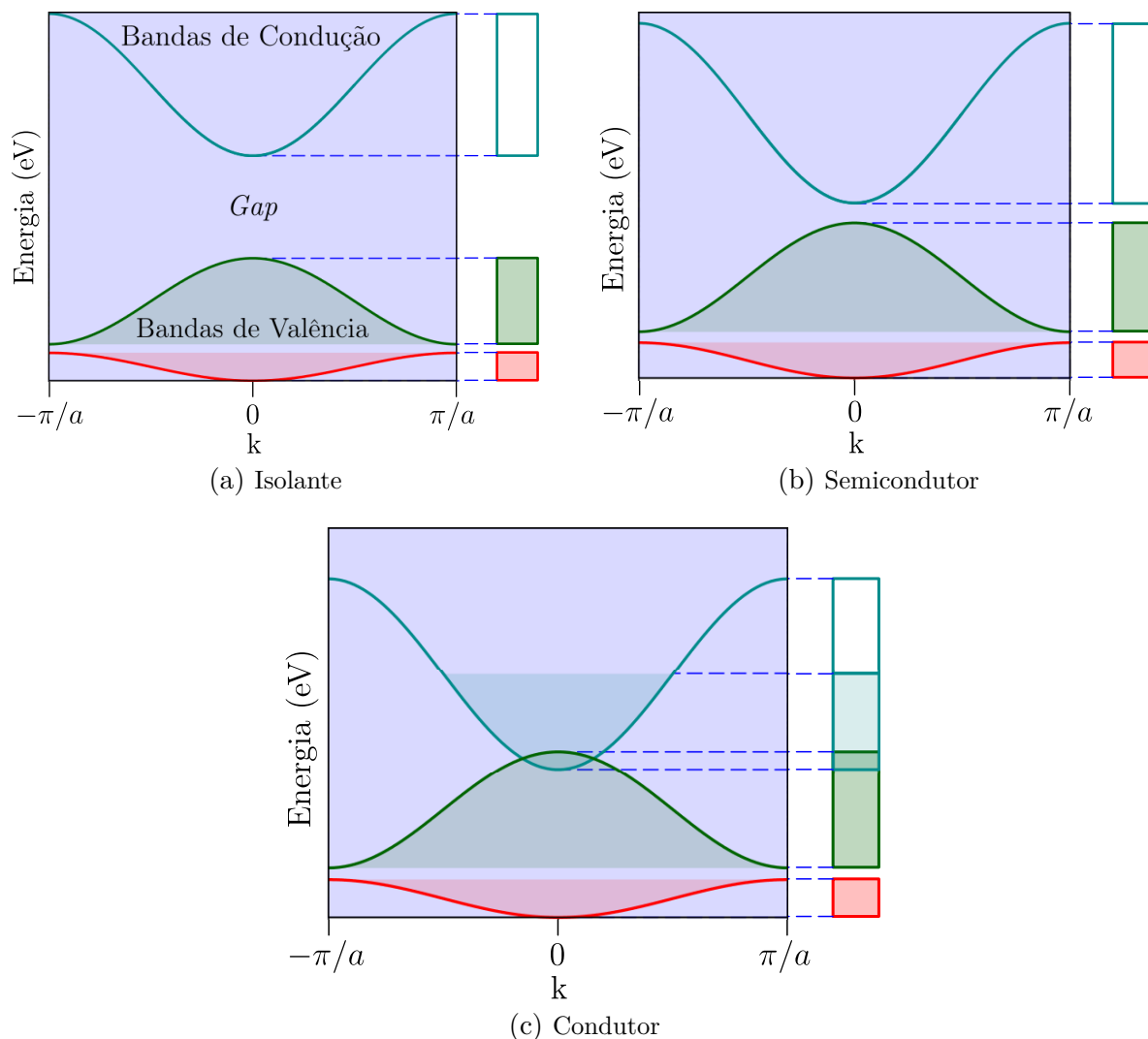


Figura 2.8 – (a) Os Isolantes possuem bandas de valência totalmente cheias e um gap de energia alto em relação a próxima banda, dificultando um elétron ir para a banda de condução. (b) Os Semicondutores possuem as bandas de valência cheias mas um gap de energia bem menor que os dos isolantes. (c) Em metais, ocorrem uma sobreposição das bandas de valência e condução deixando os elétrons livres.

suem diferentes zonas de Brillouin e na Figura 2.9 estão representados a estrutura de banda mais a zona de Brillouin em 3D para os compostos GeF_4 e BiF_3 , que possuem uma simetria cúbica de corpo centrado (CCC) e ortorrômbica simples, respectivamente.

A Figura 2.9, assim como nas Figuras 2.7 e 2.8, apresentam somente a primeira zona de Brillouin, mas difere apresentando a estrutura de banda para diferentes caminhos que levam sempre aos pontos de mais alta simetria. Os caminhos para as simetrias CCC e ortorrômbica simples estão na Tabela 2.2. Para saber os caminhos para as diferentes simetrias, verifique a referência [29].

Em ambas estruturas apresentadas a energia de Fermi foi normalizada para o zero, sendo as bandas abaixo dessa energia as bandas de valência, e as bandas que estão acima desse valor, são as bandas de condução. Tanto o composto GeF_4 como o BiF_3 apresentam

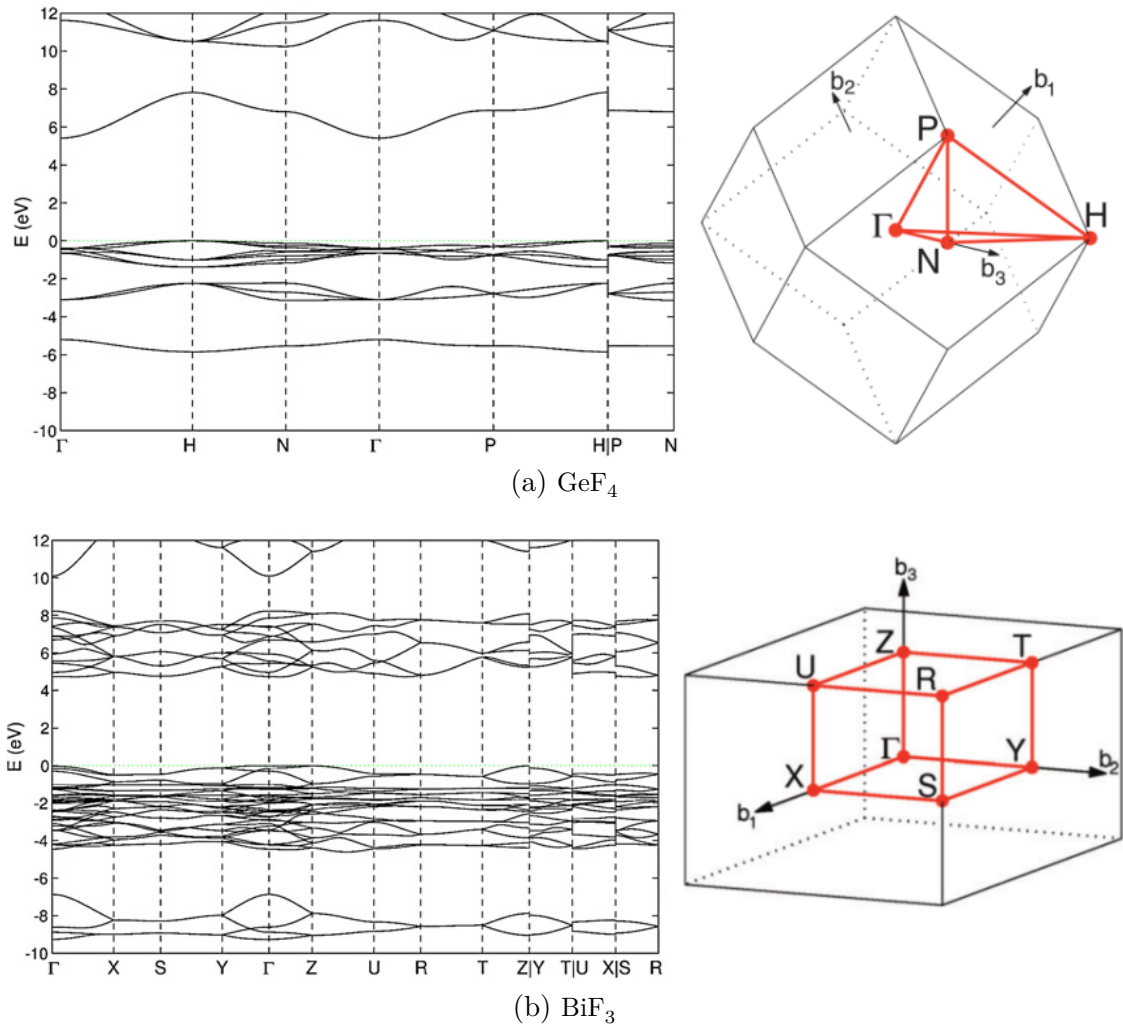


Figura 2.9 – (a) Estrutura de banda do composto GeF_4 e sua zona de Brillouin para a rede cúbica de corpo centrado. O caminho utilizado foi: $\Gamma-H-N-\Gamma-P-H/P-N$. (b) Estrutura de banda do composto BiF_3 e sua zona de Brillouin para a rede ortorrômbica simples. O caminho utilizado foi: $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-Z-U-R-T-Z/Y-T/U-X/S-R$. Figuras adaptadas da referência [29].

um valor de *gap* de energia alto, que está por volta de ≈ 5 eV, possuindo assim um comportamento de um isolante. O *gap* de energia num intervalo de 0 a 4 eV, são considerados semicondutores, e valores maiores que 4 eV são considerados isolantes [30]. Materiais que possuem o comportamento típico de um condutor, não possuem banda proibida entre as bandas de condução e valência.

Para a construção da estrutura de bandas, tem-se usado muito o recurso da simulação computacional utilizando cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que será o tema da próxima seção, e neste trabalho foi utilizado o *software* SIESTA [31] para as resoluções das simulações e das construções das estruturas de bandas dos compostos a base de AlFeO_3 .

Tabela 2.2 – Pontos de alta simetria dos sistemas cúbico de corpo centrado e ortorrômbica simples [29].

Cúbica de corpo centrado							
$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	1/4	1/4	1/4	P
1/2	-1/2	1/2	H	0	0	1/2	N
Ortorrômbica simples							
$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	1/2	0	1/2	U
1/2	1/2	1/2	R	1/2	0	0	X
1/2	1/2	0	S	0	1/2	0	Y
0	1/2	1/2	T	0	0	1/2	Z

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Estudos de primeiros princípios utilizando os conhecimentos da mecânica quântica juntamente com os avanços tecnológicos que proporcionaram um aumento significativo no processamento computacional, rapidamente tornaram-se uma ferramenta bastante útil na ciência dos materiais. Simulações atomísticas são amplamente reconhecidas, especialmente aquelas que aplicam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que é uma das abordagens mais famosas e bem sucedida na utilização da mecânica quântica à matéria [32–34].

Para ter um melhor entendimento a respeito do DFT precisamos recordar alguns elementos da Mecânica Quântica. Antes de falarmos sobre o problema de muitos corpos, vamos olhar para um problema de um único corpo. Neste caso, a equação de Schrödinger independente do tempo de um único elétron se movendo num potencial $v(\mathbf{r})$ pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Para o problema de muitos corpos, como um sólido cristalino que é formado por M átomos ($\approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), onde cada um possui N elétrons, é preciso incluir as interações elétron-elétron, núcleo-núcleo, elétron-núcleo, de forma que o hamiltoniano completo, não relativístico pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{Energia Cinética dos Elétrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2}_{\text{Energia Cinética dos Núcleos}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{i\alpha}}}_{\text{Interação entre Núcleos e Elétrons}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}}}_{\text{Repulsão entre os Elétrons}} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\mathbf{r}_{\alpha\beta}}}_{\text{Repulsão entre os Núcleos}}, \quad (2.17)$$

onde M_α é a massa do núcleo, \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo elétron e \mathbf{r}_α é a posição do α -ésimo átomo e \mathbf{r}_β é a posição do β -ésimo átomo. A equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.18)$$

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Infelizmente o hamiltoniano representado na Equação (2.17) não pode ser resolvido de forma analítica e será necessário considerar algumas aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira a ser adotada. De forma simplificada, essa aproximação nos diz que como a massa do núcleo é muito maior que do elétron, $M_\alpha \gg m_e$, em relação aos elétrons, os núcleos podem ser considerados como estacionários, e devido a isso a energia cinética dos núcleos, o segundo termo do lado direito da Equação (2.17), pode ser desconsiderado, $-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 = 0$. Outra consideração a ser feita é em relação a repulsão dos núcleos, pois como os núcleos estão parados, independente das posições dos núcleos Z_α e Z_β , a distância $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ entre eles será sempre constante, logo o último termo da Equação (2.17) será igual a uma constante, $-\sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\mathbf{r}_{\alpha\beta}} = const$. Esse termo não afetará a função de onda, somente a energia total [35].

Assim, a aproximação do Born-Oppenheimer desacopla os movimentos dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que os movimentos dos elétrons ocorrem em um campo nuclear fixo. Reescrevendo a hamiltoniana na forma simplificada:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{i\alpha}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}. \quad (2.19)$$

Neste sentido, devido as aproximações, somente os elétrons são os responsáveis pela energia cinética do sistema. Além disso, estão sujeitos ao potencial devido as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, sendo esse último chamado de potencial externo, pois como os cálculos quânticos são realizados apenas em relação aos elétrons, os núcleos são “objetos externos fixos” que exercem um potencial coulombiano nos elétrons.

2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A abordagem usual da mecânica quântica para a equação de Schrödinger (ES) pode ser resumida seguindo a sequência:

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{ES} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{observáveis}, \quad (2.20)$$

ou seja, em um determinado sistema escolhendo um potencial $v(\mathbf{r})$, aplicando esse potencial na equação de Schrödinger e resolvendo para uma função de onda Ψ , pode-se então calcular os observáveis tomando os valores esperados dos operadores com a função de onda Ψ e um desses observáveis é a densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$.

A ideia fundamental do DFT segue a sequência apresentada logo acima, mas de forma invertida, ou seja, dado uma densidade no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ é possível, a princípio, calcular a correspondente função de onda no estado fundamental $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, de forma que Ψ_0 é um funcional de n_0 e qualquer das propriedades pode ser determinada como um funcional da densidade no estado fundamental [34].

O que faz isso ser possível são dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). O primeiro teorema nos diz que dada uma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, o potencial externo $v(\mathbf{r})$ e a função de onda no estado fundamental Ψ_0 correspondente tem que serem determinados univocamente. Esse teorema é provado fazendo-se a demonstração por absurdo [34, 36].

Assumindo dois diferentes potenciais $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, com funções de ondas no estado fundamental iguais a Ψ_0 e Ψ'_0 , resultam ambos em uma mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Designando o hamiltoniano e as energias do estado fundamental das funções Ψ_0 e Ψ'_0 por H e

H' e E_0 e E'_0 , a energia total do funcional pode ser escrita como:

$$E_v[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int_V d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

onde a energia interna do funcional é independente do potencial $v(\mathbf{r})$ e assim determinada apenas pelos operadores \hat{T} e \hat{U} . Pela propriedade mínima do estado fundamental, temos:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle < \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle \quad (2.22)$$

fazendo uso das Equações (2.19) e da (2.21) com as devidas modificações, podemos desenvolver a Equação (2.22):

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi_0 \rangle \\ E'_0 &< \int d^3r n(\mathbf{r})v'(\mathbf{r}) \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle \\ E'_0 &< \int d^3r n(\mathbf{r})v'(\mathbf{r}) + E_0 - \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \\ E'_0 &< E_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Utilizando o mesmo caminho das Equações (2.22) até (2.23), mas para o E_0 , temos:

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]. \quad (2.24)$$

Somando as Equações (2.23) e (2.24), nos leva a uma inconsistência

$$\begin{aligned} E'_0 + E_0 &< E_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] + E'_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \\ E'_0 + E_0 &< E_0 + E'_0 + \int d^3r n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] - \int d^3r n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \\ E'_0 + E_0 &< E'_0 + E_0, \end{aligned} \quad (2.25)$$

mostrando que a suposição de que para um mesmo $n(\mathbf{r})$ existe mais de um potencial é absurda, ou seja, $n(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ são determinados univocamente [36].

Um dos observáveis mais importantes é o estado fundamental da energia, E_0 . Essa energia pode ser escrita como

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi_{n_0} | \hat{H} | \Psi_{n_0} \rangle, \quad (2.26)$$

e de acordo com o princípio variacional

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'], \quad (2.27)$$

onde n_0 é o estado fundamental da densidade no potencial \hat{V} e n' é outra densidade no potencial \hat{V}' .

Esse conceito é muito similar ao princípio variacional usado para as funções de onda. A energia $E_v[n']$ obtida por uma função Ψ' que não está no estado fundamental, não poderá nunca obter uma energia abaixo da energia do estado fundamental, $E_v[n_0]$.

$$E_{v,0} = E_v[\Psi_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = E_v[\Psi']. \quad (2.28)$$

Essa é a definição do segundo teorema de HK [36]. Os dois teoremas apresentados por HK garantem que a densidade eletrônica seja suficiente para descrever um sistema, mas não fornecem um meio para encontrar E_0 .

2.2.3 As Equações de Kohn-Sham

W. Kohn e L. J. Sham propuseram a solução para a obtenção dessa energia e para que isso seja possível eles trouxeram de volta a ideia de tratar o sistema de um único corpo de tal maneira que o sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não-interagentes submetido a um potencial arbitrário, mas a densidade eletrônica gerada é a mesma do sistema original com interação. Um diagrama está representado na Figura 2.10.

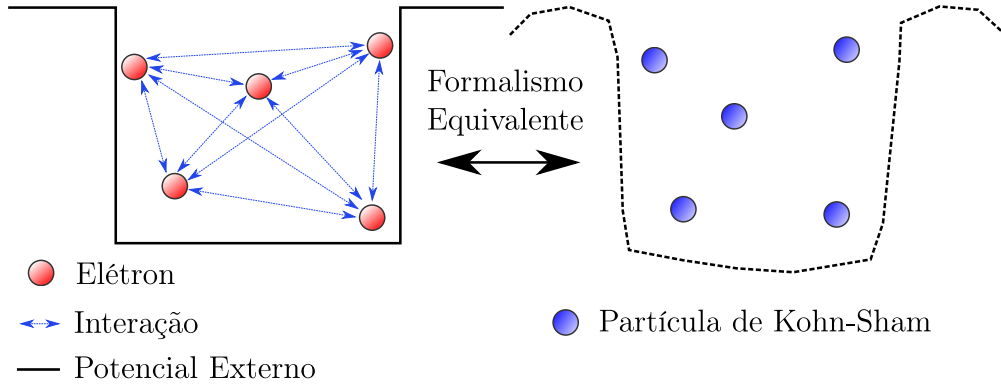


Figura 2.10 – Diagrama mostrando um sistema com interações e que tem uma solução complicada de ser resolvida pela Equação de Schrödinger. Por outro lado, um sistema desconsiderando as interações e que utilizando as equações de Kohn-Sham deixa o sistema mais fácil de ser resolvido no ponto de vista do DFT. Figura adaptada da referência [37].

Do funcional da energia escrita na Equação (2.21), para chegar nas equações de Kohn-Sham (KS), temos que reescrever a energia cinética \hat{T} e as interações elétron-elétron \hat{U} dividindo cada um desses termos em dois, $\hat{T} = \hat{T}_s + \hat{T}_c$ e $\hat{U} = \hat{U}_H + \hat{U}_{xc}$, sendo um termo para ambos será um simples funcional conhecido, \hat{T}_s e \hat{U}_H mais uma variável que não conhecemos a princípio, como a correlação da energia cinética \hat{T}_c mais a troca das interações \hat{U}_{xc} .

Para a energia cinética, o termo \hat{T}_s se refere a energia cinética de uma partícula independente. Portanto, o valor esperado de $\langle \hat{T} \rangle$ pode ser escrito como:

$$\langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \Psi_{\mathbf{r}_i}^* \nabla_i^2 \Psi_{\mathbf{r}_i} dr_i^3. \quad (2.29)$$

Logo para uma partícula independente $\hat{T}_s[n]$, ao invés de usar uma função de onda total Ψ , será usada uma função de onda de cada partícula ϕ , ficando:

$$\langle \hat{T}_s[n] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \phi_{\mathbf{r}_i}^* \nabla_i^2 \phi_{\mathbf{r}_i} dr_i^3. \quad (2.30)$$

A princípio, não conhecemos o valor de \hat{T}_c , mas sabemos que ele corresponde a diferença entre a energia total e a energia de uma partícula, podendo ser definida como:

$$\hat{T}_c = \hat{T} - \hat{T}_s. \quad (2.31)$$

Para a interação elétron-elétron faz-se de forma similar, divide-se \hat{U} em um termo conhecido, dado pela energia de Hartree,

$$\hat{U}_H[n] = \frac{1}{2} \int_V d^3r \int_{V'} d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.32)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade na posição \mathbf{r} , mais a correção \hat{U}_{xc} . Essa correção pode ser escrita como a diferença entre \hat{U} e \hat{U}_H ,

$$\hat{U}_{xc} = \hat{U} - \hat{U}_H. \quad (2.33)$$

Reescrevendo o funcional da energia,

$$E[n] = \hat{T}_s[n] + \hat{U}_H[n] + \hat{V}[n] + \hat{E}_{xc}[n], \quad (2.34)$$

onde $\hat{E}_{xc}[n] = \hat{T}_c + \hat{U}_{xc}$ representa a energia de troca e correlação, correspondendo ao termo de correção devido as substituições de \hat{T} por \hat{T}_s e de \hat{U} por \hat{U}_H .

Como foi visto na seção anterior pelo segundo teorema de HK, a densidade eletrônica de um sistema no estado fundamental é a que possui a menor energia. Kohn e Sham sugeriram minimizar a Equação (2.34) em relação a $n(\mathbf{r})$. Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \hat{U}_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \hat{V}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \hat{E}_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \\ &= \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_H[n, r] + v[n, r] + v_{ex}[n, r] = 0, \end{aligned} \quad (2.35)$$

onde $v_H[n, r]$ é o potencial de Hartree, $v[n, r]$ é o potencial produzido pelos núcleos dos átomos do sistema e $v_{ex}[n, r]$ é o potencial de troca e correlação.

Considerando agora um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial $v_s(\mathbf{r})$, para esse sistema a condição de minimização é simplesmente:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n_s(\mathbf{r})} + \frac{\delta \hat{V}_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} = 0 \\ &= \frac{\delta \hat{T}_s[n]}{\delta n_s(\mathbf{r})} + v_s[n_s, r] = 0, \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde $v_s[n_s, r]$ é um potencial arbitrário. Como não há interação os termos de Hartree e da troca e correlação foram desconsiderados.

Como foi dito no início dessa seção, a ideia das equações de KS é que a densidade eletrônica para o sistema interagente tem que ser a mesma para o sistema não interagente, $n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})$. Comparando as Equações (2.35) e (2.36), podemos encontrar o potencial arbitrário como sendo:

$$v_s[n, r] = v[n, r] + v_H[n, r] + v_{ex}[n, r]. \quad (2.37)$$

Consequentemente, o cálculo da densidade de um sistema interagente de muitos corpos em um potencial $v(\mathbf{r})$, e descrito pela equação de Schrödinger (2.18), agora pode ser resolvido pela equação não-interagente, como sendo um simples sistema de um corpo, com um potencial $v_s(\mathbf{r})$. Assim, a equação de Schrödinger correspondente para esse novo sistema pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar \nabla^2}{2m} + v_s[\mathbf{n}, \mathbf{r}] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

e a densidade eletrônica é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.39)$$

sendo f_i a ocupação do i -ésimo orbital.

As Equações (2.37) até (2.39) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. E para resolver essas equações deve-se inicialmente sugerir um valor inicial para a densidade, e resolvendo $v_s[n, r]$ a partir da Equação (2.37), serão obtidos os orbitais de KS. Baseados nesses novos orbitais, uma nova densidade pode ser obtida a partir da Equação (2.39). Esse processo se repete até que a convergência seja alcançada. Uma vez convergindo para uma solução n_0 , a energia total pode ser determinada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int_V d^3r \int_{V'} d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int_V v_{ex}(r)n(\mathbf{r})dr^3. \quad (2.40)$$

2.2.4 Aproximações para a Energia de Troca e Correlação

Se cada termo do funcional da energia de KS fosse conhecido, seria possível obter o exato valor da densidade no estado fundamental e da energia. Mas, infelizmente o termo da energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$, que representa os aspectos não clássicos das interações elétron-elétron juntamente com a energia cinética do sistema real, não possui uma formulação que a determine de forma exata, necessitando de mais uma aproximação.

Aproximação da Densidade Local

A primeira aproximação para a energia de troca e correlação foi proposta pelos próprios Kohn e Sham [38], conhecida como Aproximação da Densidade Local (LDA)⁴. Nessa abordagem o sistema real não homogêneo é dividido em volumes infinitesimais e a densidade de cada um desses volumes é dada como sendo constante de forma que a energia de troca e correlação pode ser obtido tratando o sistema como sendo um gás de elétrons homogêneo. Portanto, o funcional de troca e correlação de um cristal pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int_V n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n)dr^3, \quad (2.41)$$

onde ϵ_{xc} indica a troca e correlação da energia por partícula de um gás uniforme de elétrons de densidade n . O potencial corresponde da troca e correlação apresentado na Equação (2.37) torna-se

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(n)}{\delta n}, \quad (2.42)$$

e equação do orbital de KS fica:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int_{V'} \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr'^3 + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.43)$$

Essa é uma solução autoconsistente que define a aproximação de Kohn-Sham da densidade local, ou usualmente chamada de método LDA.

⁴LDA é a sigla para *Local-Density Approximation*, que é o formato mais usado na literatura.

Reescrevendo somente a função de troca e correlação apresentada na Equação (2.41) e anteriormente apresentada em (2.34),

$$\hat{E}_{xc}[n] = \hat{U}_{xc} + \hat{T}_c = E_x + E_c, \quad (2.44)$$

o primeiro termo da direita da equação acima é a energia de troca, E_x , e o procedimento para encontrá-lo é mais simples devido já ser conhecida a energia de troca de um gás de elétrons num sistema homogêneo,

$$E_x^{LDA}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_V n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}^3. \quad (2.45)$$

Para o termo de correlação, E_c , só foi possível ter valores mais precisos graças aos cálculos de quantização via método de Monte Carlo realizados por Ceperley e Alder [39] existindo depois disso várias propostas para o cálculo da LDA. Os mais usados são baseados nos trabalhos de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [40], Perdew-Zunger (PZ) [41] e Perdew-Wang (PW) [42] diferindo entre eles basicamente na forma como tratam o E_c [43].

Essa aproximação é válida somente para sistemas que possuem uma pequena variação na sua densidade. Em sistemas altamente não homogêneos como as moléculas, os resultados não são satisfatórios, de forma que outros tipos de aproximação foram explorados e uma outra aproximação será apresentada na próxima seção.

Aproximação do Gradiente Generalizado

Para tentar sanar o problema do LDA, é necessário adicionar nos cálculos da E_{xc} o gradiente da densidade, de tal forma que o funcional agora passou a ser:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})), \quad (2.46)$$

sendo $n = n_\uparrow + n_\downarrow$, pois a energia de troca e correlação é um funcional da densidade de *spins*. Essa aproximação é chamada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)⁵.

A flexibilidade de f^{GGA} faz com que haja muitas implementações do GGA, como os trabalhos de Perdew (P86) [44], Becke (B88) [45], Lee-Yang-Parr (LYP) [46], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [47], sendo este último o utilizado nesse trabalho.

A energia de correlação para a formulação PBE é dada por [47]:

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d\mathbf{r}^3 n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (2.47)$$

onde r_s é raio de Wigner-Seitz ($n = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$), $\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$ está relacionando a polarização dos *spins*, e $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ é o gradiente adimensional da densidade. O termo $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ é o fator de escala do *spin*, e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o número de ondas de Thomas-Fermi ($a_0 = \hbar^2/me^2$). Para a construção da contribuição do gradiente H são considerados três condições [47]:

- (a) Para um limite de variação muito pequena ($t \rightarrow 0$), H é dado pela expansão de segunda ordem do gradiente:

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\beta\phi^3 t^2, \quad (2.48)$$

onde $\beta \simeq 0,066725$. Este é o limite de alta densidade ($r_s \rightarrow 0$) do coeficiente de gradiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

⁵GGA sigla para *Generalized Gradient Approximation*, que é o formato mais usado na literatura.

(b) Para uma variação rápida ($t \rightarrow \infty$),

$$H \rightarrow -\epsilon_c^{unif}, \quad (2.49)$$

que faz desaparecer com o termo da correlação.

(c) Sob um aumento uniforme para o limite de alta densidade, a energia de correlação deve ir para um valor constante.

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln t^2. \quad (2.50)$$

Para que sejam satisfeitas essas condições Perdew *et al.* [47] formularam a função para H , que pode ser escrita como:

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \times \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.51)$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp\left\{-\epsilon_c^{unif}/\gamma\phi^3 e^2/a_0\right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.52)$$

Para a construção da energia de troca será levado em conta quatro considerações [47]:

(d) Sob um aumento uniforme da densidade, como descrito na condição (c) acima, a energia de troca deve se comportar como:

$$E_x^{GGA} = \int d^3 r n \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s), \quad (2.53)$$

onde $\epsilon_x^{unif} = -3e^2 k_F / 4\pi$. Para recuperar o limite do gás homogêneo da forma correta, $F_x(0) = 1$.

(e) A energia de troca exata obedece a relação média dos *spins*,

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = (E_x[2n_\uparrow] + E_x[2n_\downarrow])/2. \quad (2.54)$$

(f) Para uma resposta linear com os *spins* não polarizados de um gás de elétrons homogêneos, é preciso recuperar a equação sem a contribuição do gradiente, de forma que devemos ter (para $s \rightarrow 0$)

$$F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (2.55)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21951$. O coeficiente efetivo do gradiente para a troca, é cancelada pela correlação.

(g) A ligação Lieb-Oxford:

$$\begin{aligned} E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] &\geq E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] \\ &\geq -1,679e^2 \int d^3 r n^{4/3} \end{aligned} \quad (2.56)$$

será satisfeita se o fator de intensificação da polarização de *spins* $F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3})$ aumentar gradualmente com s tendo valores máximos menores ou iguais a 2,273. De forma que Perdew *et al.* [47] formularam a equação para F_x que satisfazem a essas condições como sendo:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad (2.57)$$

onde $\kappa = 0,804$, valor encontrado de forma empírica.

De forma que a energia de troca e correlação da formulação PBE pode ser escrita da forma [47]:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_x^{unif}(n) F_{xc}(r_s, \zeta, s). \quad (2.58)$$

2.2.5 Pseudopotencial

Os pseudopotenciais (PS) foram introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, reduzindo o custo computacional. Na Figura 2.11a está ilustrado um átomo, que é composto pelo núcleo rodeado por elétrons que são fortemente ligados a ele e pelos elétrons de valência que são fracamente ligados. A ideia básica do PS está ligado ao fato que as propriedades eletrônicas, magnéticas e as ligações químicas nas moléculas e sólidos são dominantes devido aos elétrons de valência de cada átomo, sendo que o caroço (elétrons mais internos e o núcleo) não contribui para as ligações químicas e praticamente não altera para os diferentes ambientes químicos, sendo então esse caroço substituído por um potencial externo. Para a geração dos PS é necessário satisfazer algumas condições [48]:

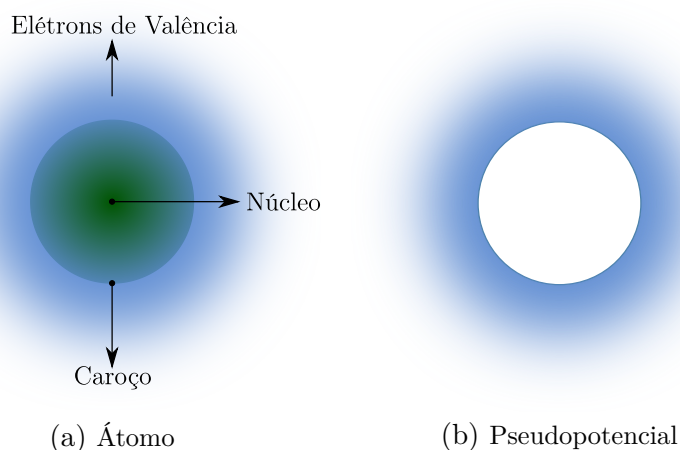


Figura 2.11 – Ilustrações de (a) um átomo hipotético e (b) de um átomo considerado visto na ótica de um pseudopotencial.

- Os autovalores do PS devem coincidir para os elétrons de valência para a configuração real, que considera todos os elétrons (AE);
- As funções de onda AE e do PS devem coincidir acima de um raio de corte (R_c), como ilustrado na Figura 2.12;
- As densidades de carga devem ser iguais para as configurações de AE e PS na condição $r > R_c$;
- As derivadas logarítmicas e da energia devem coincidir na condição $r > R_c$;

Geralmente para a construção dos PS, é utilizado o *software* ATOM [49]. Neste trabalho foram usados os PS desenvolvidos por Rivero *et al.* [50] utilizando o algoritmo de Troullier e Martins [51].

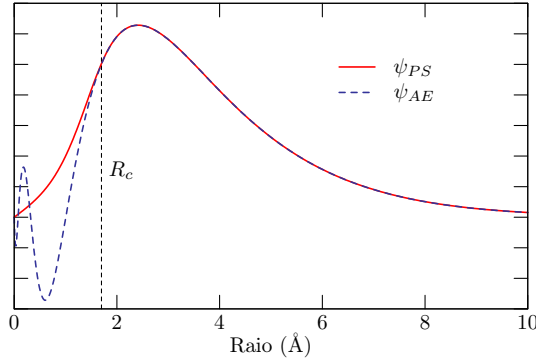


Figura 2.12 – Função de onda de todos os elétrons normalizada e a pseudo-função de onda de valência normalizada em função do raio.

Considerando R_l^{PS} a função de onda do PS e R_l^{AE} a função de onda para todos os elétrons, podemos definir a pseudo função de onda como:

$$R_l^{PS}(r) \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{se } r > R_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{se } r \leq R_c \end{cases}$$

onde $p(r)$ é o polinômio de sexta ordem em r^2 desenvolvido por Troullier e Martins [51], dado por:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.59)$$

Os sete coeficientes dos polinômios são determinados seguindo algumas condições [51]:

- Conservação da carga dentro do raio do caroço, de forma que:

$$2c_0 + \ln \left(\int_0^{R_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right) = \ln \left(\int_0^{R_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \right). \quad (2.60)$$

- Manter a continuidade da pseudo função de onda e das quatro primeiras derivadas no R_c , que leva a continuidade do próprio potencial. A função de onda no ponto R_c pode ser escrita como:

$$p(R_c) = \ln \left(\frac{P(R_c)}{R_c^{l+1}} \right). \quad (2.61)$$

- Para o PS na origem, a derivada segunda é dada por $V_l''(0) = 0$ o que leva a,

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0, \quad (2.62)$$

o qual leva a um excelente pseudopotencial.

2.3 Propriedades Magnéticas

A origem dos fenômenos relacionados com as propriedades magnéticas deve-se à existência dos momentos magnéticos que cada elétron em um átomo possuem. Alguns desses conceitos são relativamente complexos, envolvendo princípios quânticos-mecânicos que está além do escopo deste trabalho, conseqüentemente, foram feitas simplificações, omitindo-se alguns detalhes. Os momentos magnéticos são originados pelos movimentos

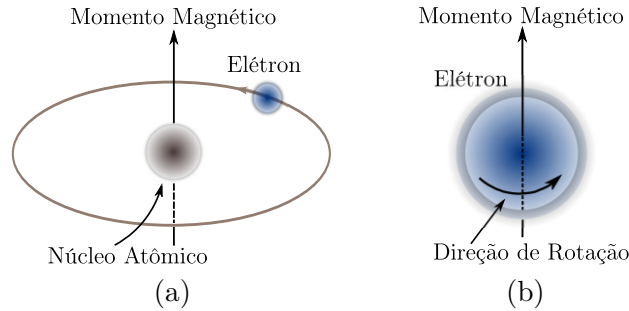


Figura 2.13 – Ilustrações dos momentos de dipolos magnéticos associados a (a) uma corrente elétrica i devido ao elétron em órbita do núcleo atômico e a (b) um elétron girando em torno do seu próprio eixo.

dos elétrons em torno dos núcleos dos átomos fazendo o movimento orbital e pela rotação (*spin*) dos elétrons em torno do seu próprio eixo [28], como podem ser observados nas ilustrações da Figura 2.13.

Os momentos magnéticos de um átomo são gerados quando as camadas de valência estão parcialmente preenchidas. Para o composto em estudo neste trabalho, o AlFeO_3 , as propriedades magnéticas vêm dos íons de Fe^{3+} , pois possuem as camadas de valência igual a $3d^5$. Os orbitais “ d ” são desdobrados em três orbitais do tipo t_{2g} e dois orbitais e_g , como pode ser observado na Figura 2.14. A diferença de energia entre esses orbitais é chamada de parâmetro do campo cristalino (Δ). Quando essa diferença for pequena, o campo cristalino possui a configuração de *high spin*, e no caso dos íons de Fe^{3+} são obtidos valores de $5 \mu_B$. Quando o campo cristalino é alto, a configuração obtida é de *low spin*, e para os íons de Fe^{3+} ocorrem a formação de $1 \mu_B$, gerando uma intensidade magnética baixa se comparado a configuração de *high spin*.

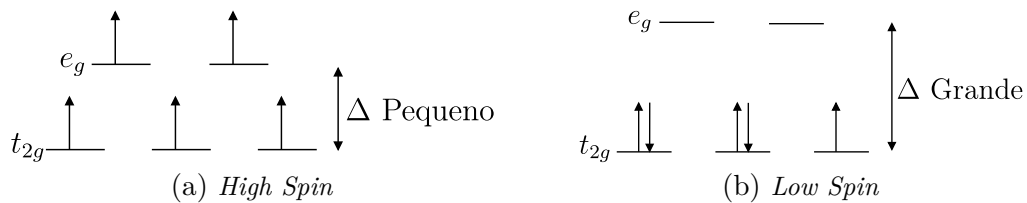


Figura 2.14 – Ilustração das distribuições dos elétrons da camada $3d^5$ dos íons de Fe^{3+} para a configuração de (a) *high spin* e (b) *low spin*.

Quando um campo magnético externo \mathbf{H} é aplicado em um material, a resposta desse material é chamada de indução magnética, \mathbf{B} . Os *spins* dos elétrons tendem a se orientar na direção do campo aplicado gerando momentos de dipolos magnéticos induzidos, \mathbf{m} . Podemos definir a magnetização (\mathbf{M}) como sendo a soma dos momentos de dipolo magnético de um volume V dividido por esse volume V [52]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i m_i. \quad (2.63)$$

A relação entre \mathbf{H} , \mathbf{B} e \mathbf{M} é escrita como:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{B} + \mathbf{M}), \quad (2.64)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Essa propriedade nos indica o quanto o material é permeável a um campo magnético aplicado. Um material que concentra uma grande quantidade de densidade de fluxo no seu interior tem uma alta permeabilidade, sendo ela a razão entre \mathbf{H} e \mathbf{B} [52]:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}}. \quad (2.65)$$

Outra propriedade magnética importante em um material é a susceptibilidade magnética que é dada por

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (2.66)$$

A susceptibilidade magnética indica a capacidade de um material em magnetizar-se sob ação de um campo magnético aplicado [52].

Os materiais compostos por átomos que possuem as camadas de valência totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente, ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco. Materiais com essas características (Silício, Prata, Zinco, *etc.*) tendem a ser diamagnéticos, exibindo somente magnetização quando estão na presença de um campo magnético externo (\mathbf{H}) aplicado. O diamagnetismo, em geral, corresponde ao tipo mais fraco de uma resposta magnética em um sistema. A magnetização ocorre devido às mudanças nos movimentos orbitais dos elétrons causadas pela aplicação do campo magnético externo. O momento magnético induzido é extremamente pequeno. Além disso, é caracterizado por uma susceptibilidade negativa ($\chi_m \approx 10^{-5}$), como apresentado na Figura 2.15a. Essa propriedade está presente em todos os materiais, ou seja, todos os materiais são diamagnéticos, entretanto, por este efeito ser tão fraco, ele só pode ser observado quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes [28, 53].

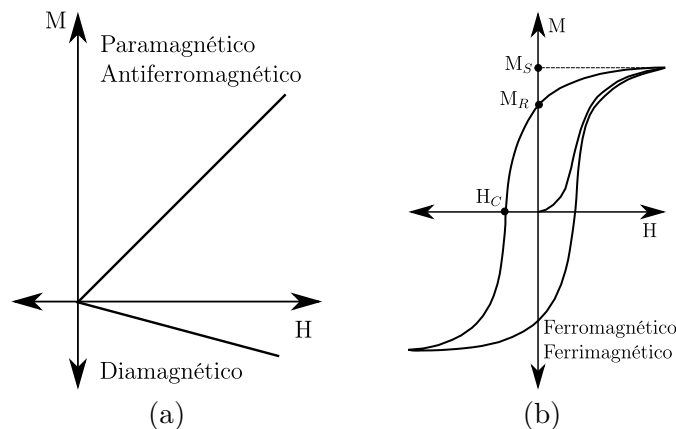


Figura 2.15 – (a) Curvas de magnetização para materiais com comportamento dia-, para- e antiferromagnético. (b) Comportamento histerético para materiais com ordenamento ferri- e ferromagnético.

Em alguns materiais sólidos, os átomos podem apresentar momentos de dipolos magnéticos devido ao cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spins* e/ou orbitais dos elétrons, porém, estes momentos magnéticos estão alinhados aleatoriamente, gerando uma magnetização nula na ausência de um campo externo. Quando um campo externo \mathbf{H} é aplicado no material surgirá um momento magnético resultante, devido ao alinhamento de forma ordenada dos dipolos no sentido do campo \mathbf{H} e não havendo mais a magnetização quando retirado esse campo. Esse fenômeno é conhecido como paramagnetismo,

como mostra a Figura 2.15a. A tendência ao alinhamento encontra oposição nas agitações térmicas que podem gerar o rompimento desse ordenamento, por isso a susceptibilidade paramagnética deve depender inversamente da temperatura [53].

2.3.1 Ordenamento Magnético

Existem classes de materiais onde os íons magnéticos individuais têm momentos médios que não desaparecem abaixo de uma temperatura crítica T_C , possuindo um ordenamento dos *spins* de longo alcance, como pode ser visto nas ilustrações da Figura 2.16.

Quando quase todos os momentos de *spin* estão no mesmo sentido, mesmo na ausência de um campo aplicado, temos uma magnetização espontânea e esse ordenamento é conhecido como ferromagnético.

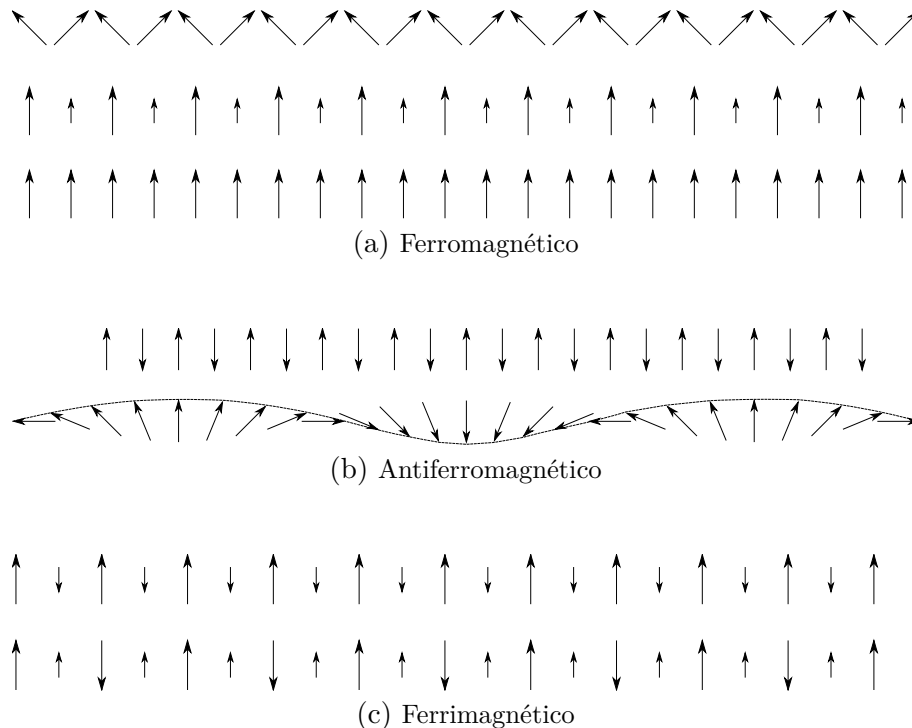


Figura 2.16 – Possíveis arranjos dos ordenamentos dos spins magnéticos para os materiais que apresentam o comportamento: (a) Ferromagnético; (b) Antiferromagnético; (c) Ferrimagnético. Figura adaptada da referência [24].

A magnetização nesses materiais em relação ao campo \mathbf{H} não é linear, apresenta um comportamento histerético, como apresentado na Figura 2.15b. Aplicando-se um campo magnético externo \mathbf{H} no material, inicialmente desmagnetizado, sua magnetização será aumentada até atingir um patamar constante chamado de Magnetização de Saturação (M_S). Diminuindo-se o campo \mathbf{H} até zero, um valor residual da magnetização ainda permanece, chamado de magnetização remanescente (M_R). Para anular M_R é preciso aplicar um campo contrário, chamado de campo coercivo (H_C).

Ainda, a magnetização diminui com o aumento da temperatura e anula-se acima de uma temperatura T_C . Esses materiais respeitam a lei de Curie-Weiss dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.67)$$

onde C é a constante de Curie, e T_C é a temperatura de Curie [23].

Para $T > T_C$, embora exista interação entre os *spins*, estas interações são suprimidas pelas agitações térmicas e assim não comportam-se cooperativamente, e se transformam num material paramagnético. Para $T \leq T_C$, os efeitos da agitação térmica são pequenos em relação às forças de interações entre os momentos magnéticos fazendo os *spins* se alinharem, mesmo na ausência do campo externo [23, 24, 53].

Mas nem todo ordenamento é favorável à magnetização, como pode ser observado na Figura 2.16b. O primeiro arranjo ocorre devido a existência de duas sub-redes que possuem momentos magnéticos iguais e opostos, o que faz o momento total ser nulo mesmo abaixo da temperatura de ordenação. O motivo dessas sub-redes possuírem momentos magnéticos opostos são as interações de supertroca do tipo cátion-ânion-cátion, como ilustrado na Figura 2.17. O segundo arranjo, mostra os momentos em diferentes direções, mas a resultante em longo alcance é nula. Essa configuração dos *spins* é conhecida como ciclóide. Esse ordenamento é chamado de antiferromagnético [23, 24].

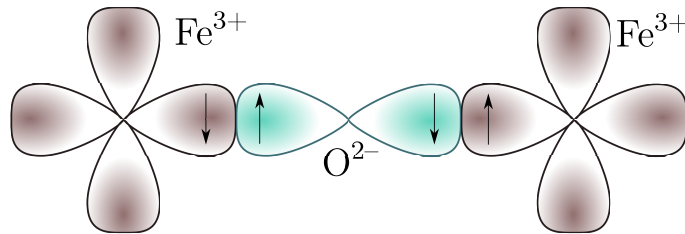


Figura 2.17 – Ilustração do comportamento de supertroca. Como o orbital $2p$ do oxigênio da esquerda está com o spin up, ele irá interagir com o spin down do íon de ferro, e o outro do oxigênio que está down irá interagir com o spin up de outro íon de ferro.

O comportamento da magnetização em função do campo \mathbf{H} de um antiferromagnético é semelhante a um paramagnético, já apresentado na Figura 2.15a, mas as origens desse comportamento são completamente diferentes. O antiferromagnético é um estado ordenado de longo alcance, enquanto o paramagnético é um estado desordenado.

O último ordenamento apresentado na Figura 2.16c, são chamados de ferrimagnéticos. Eles possuem um ordenamento similar ao antiferromagnético diferindo apenas na magnitude de alguns momentos que acabam gerando uma magnetização resultante.

O que causa essa diferença de momentos pode ser a existência de estados de valência diferentes como ocorre na magnetita (Fe_3O_4), existindo Fe^{2+} e Fe^{3+} e cada um possui o momento magnético de *spin* resultante igual a 4 e 5 μ_B , respectivamente [28]. Outro motivo que pode levar a diferença dos momentos está na estrutura desordenada de um sistema ABO_3 , por exemplo, tendo uma sub-rede favorecida com mais íons magnéticos, como é o caso do AlFeO_3 [13, 16, 17, 54–56].

2.3.2 Frustrações Magnéticas

Alguns materiais antiferromagnéticos possuem um comportamento complexo e que pode ser demonstrado em um diagrama com uma rede cristalina triangular com *spins* em cada ponta. Uma vez que há dois *spins* de forma antiparalela, o terceiro *spin* não pode mais apontar em uma direção oposta a ambos *spins* previamente direcionados, de forma que as interações não podem ser minimizadas simultaneamente, gerando um “conflito” entre os momentos, como demonstrado na Figura 2.18.

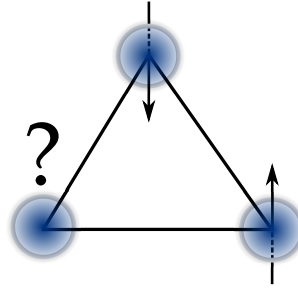


Figura 2.18 – Ilustração de uma frustração magnética em um ordenamento antiferromagnético.

Um tipo especial de frustração magnética é o vidro de *spin* (*spin glass*). Nesse comportamento os *spins* encontram-se na forma de “clusters” em posições aleatórias causando uma desordem dos momentos magnéticos de tal maneira que nenhum ordenamento de longo alcance pode ser estabelecido. Uma característica observada nos *spins glass* é um pico na susceptibilidade magnética dependente das frequências em baixas temperaturas. Esse estado é caracterizado pelo congelamento dos *spins*, que ocorre numa temperatura específica T_F , que varia de acordo com o material, e é chamada de temperatura de *freezing* [57, 58].

2.4 Comportamento Relaxor em Cerâmicas Ferroelétricas

As propriedades elétricas de qualquer material advêm das cargas elementares, os elétrons e prótons, que são iguais na magnitude, mas com cargas opostas. Materiais condutores consiste em um grande número de portadores de carga livres móveis por não ter bandas proibidas nas bandas de valência, como já discutido na seção 2.1.7.

Ao aproximar um corpo eletrizado de um material condutor inicialmente neutro, pelo princípio de atração e repulsão, os elétrons do condutor são atraídos/repelidos dependendo do sinal da carga do indutor, como está representado na Figura 2.19a. Mas para materiais dielétricos⁶, o campo produzido pelo indutor, não irá induzir as cargas como nos condutores, pois não há praticamente cargas livres, mas o campo elétrico irá polarizar o material por meio do deslocamento das nuvens eletrônica dos átomos orientando os momentos dipolares na direção do campo aplicado, formando os dipolos elétricos (\mathbf{p}), como apresentado na Figura 2.19b.

Nesse alinhamento, mesmo que não seja de todos os dipolos, a soma deles levará a um momento de dipolo resultante. Dividindo esta grandeza pelo volume V do material, obtemos:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{p}_i, \quad (2.68)$$

onde \mathbf{P} é conhecido como sendo a polarização elétrica. Ou seja, quando não há campo elétrico aplicado, os momentos de dipolo estão orientados em direções aleatoriamente, não havendo a polarização resultante ($\mathbf{P} = 0$). Aplicando um campo elétrico, a orientação dos dipolos faz com que $\mathbf{P} \neq 0$, surgindo assim, uma polarização resultante. Retirando o

⁶Dielétricos são materiais isolantes que exibem a propriedade de polarização elétrica.

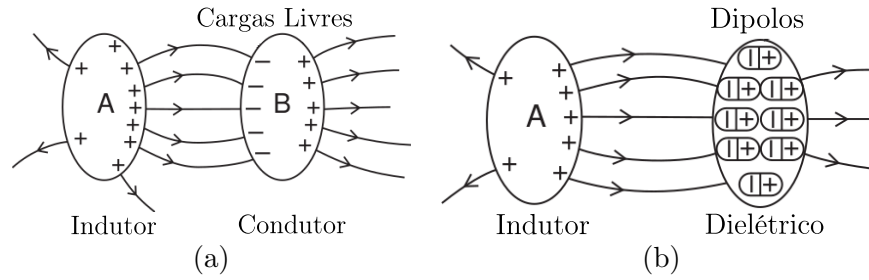


Figura 2.19 – Indução eletrostática em um (a) condutor e em (b) dielétrico. Figura adaptada da referência [59]

campo elétrico, poderá ocorrer a despolarização do material devido as agitações térmicas. Esses materiais têm um comportamento de um dielétrico linear, também conhecidos como paraelétricos (PE). Mas existem materiais que ao se retirar o campo externo a polarização não se anula, eles continuam com uma polarização remanescente. Esses materiais são conhecidos como ferroelétricos (FE) [59, 60].

2.4.1 Materiais Ferroelétricos

Uma das características principais dos FE e que diferencia totalmente dos paraelétricos é apresentar polarização elétrica na ausência de um campo elétrico aplicado. As curvas da polarização (\mathbf{P}) em função do campo elétrico (\mathbf{E}) possuem uma característica histerética, como apresentado na Figura 2.20.

Inicialmente, sem campo aplicado as regiões polares⁷ estão em direções aleatórias, e aplicando o campo no material ferroelétrico as regiões polares começam a orientar-se na direção do campo aplicado, até chegar um ponto que todas as regiões se alinham no sentido do campo aplicado, que é chamado de polarização de saturação (P_S). Reduzindo o campo elétrico para zero, a polarização permanece mesmo na ausência do campo elétrico, parte das regiões polares se mantiveram alinhadas, permanecendo uma polarização resultante, chamada de polarização remanescente (P_R). Para anular a polarização gerada, é preciso aplicar um campo no sentido contrário, chamado de campo coercitivo (E_C).

Os materiais FE apresentam um comportamento tipo Curie-Weiss, que é dada por:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.69)$$

onde ε representa a permissividade elétrica e T_C é conhecido como a temperatura de Curie. Fazendo uma rápida análise, aplicando o limite de T tendendo a T_C , a permissividade elétrica ε aumenta, colaborando com as regiões polares a se orientarem na direção do campo aplicado. Quando ao serem resfriados a partir da região paraelétrica ($T > T_C$) para a fase ferroelétrica ($T < T_C$), as regiões polares no material são formadas num intervalo muito estreito de temperaturas, situado próximo a temperatura T_C , e suas interações surgem de forma muito intensa e num intervalo de tempo muito curto [61].

Ocorre também uma mudança na simetria do material ao sair da região paraelétrica e ir para a ferroelétrica, como pode ser observado na Figura 2.21. Um exemplo bem

⁷As regiões polares, também chamados de domínios elétricos, são várias regiões de mínima energia que compõe o cristal, do qual, cada região possuem os momentos de dipolos direcionados nas direções mais fáceis. A formação dessas regiões dentro dos cristais é um processo natural que minimiza a energia a energia do sistema, do qual contem um grande número de momentos de dipolos [59].

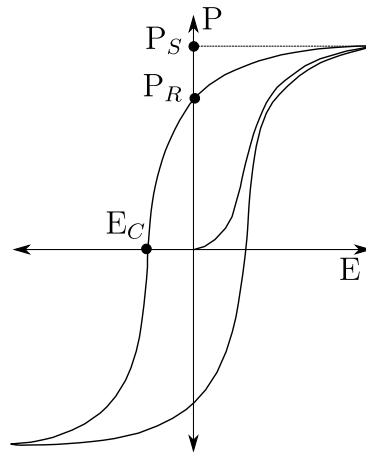


Figura 2.20 – Curva de histerese, da polarização em função do campo elétrico, típica dos materiais ferroelétricos

conhecido é do composto BaTiO_3 que possui uma simetria cúbica acima de $T_C \approx 393$ K. Ao ser resfriado e tendo um valor $T < T_C$ ocorre uma mudança em sua estrutura passando a ser tetragonal.

Os FE possuem uma temperatura de máximo para a permissividade dielétrica real (T_m) correspondente a temperatura de transição de fase (T_C) ferroelétrica-paraelétrica. Desta forma, para esses materiais, $T_m = T_C$ [59].

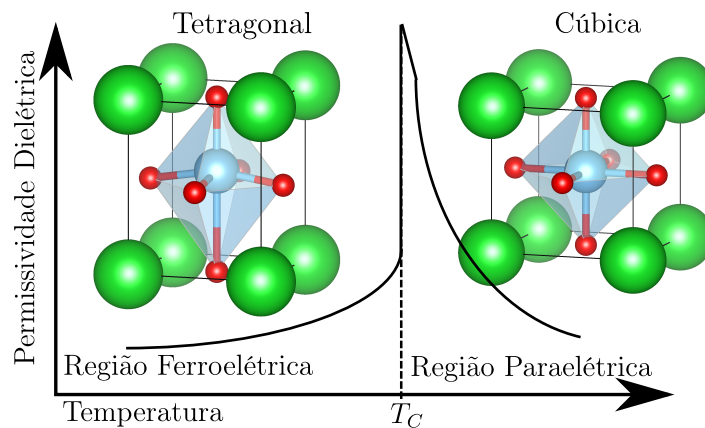


Figura 2.21 – Ilustração da permissividade elétrica real dependente da temperatura. Acima de T_C o material apresenta uma simetria cúbica e é paraelétrico, ao ser resfriado ($T < T_C$) ocorre uma mudança de simetria, passando por exemplo, a uma simetria tetragonal e torna-se um ferroelétrico.

2.4.2 Materiais Ferroelétricos Relaxores

Existe uma outra classe de materiais FE que não são aplicadas algumas das propriedades mencionadas na seção anterior, que são os ferroelétricos relaxores (FER). Eles possuem algumas características marcantes nas respostas dielétricas e que são bastante diferentes dos FE. Observando a Figura 2.22 podemos destacar algumas peculiaridades dos materiais relaxores [62]:

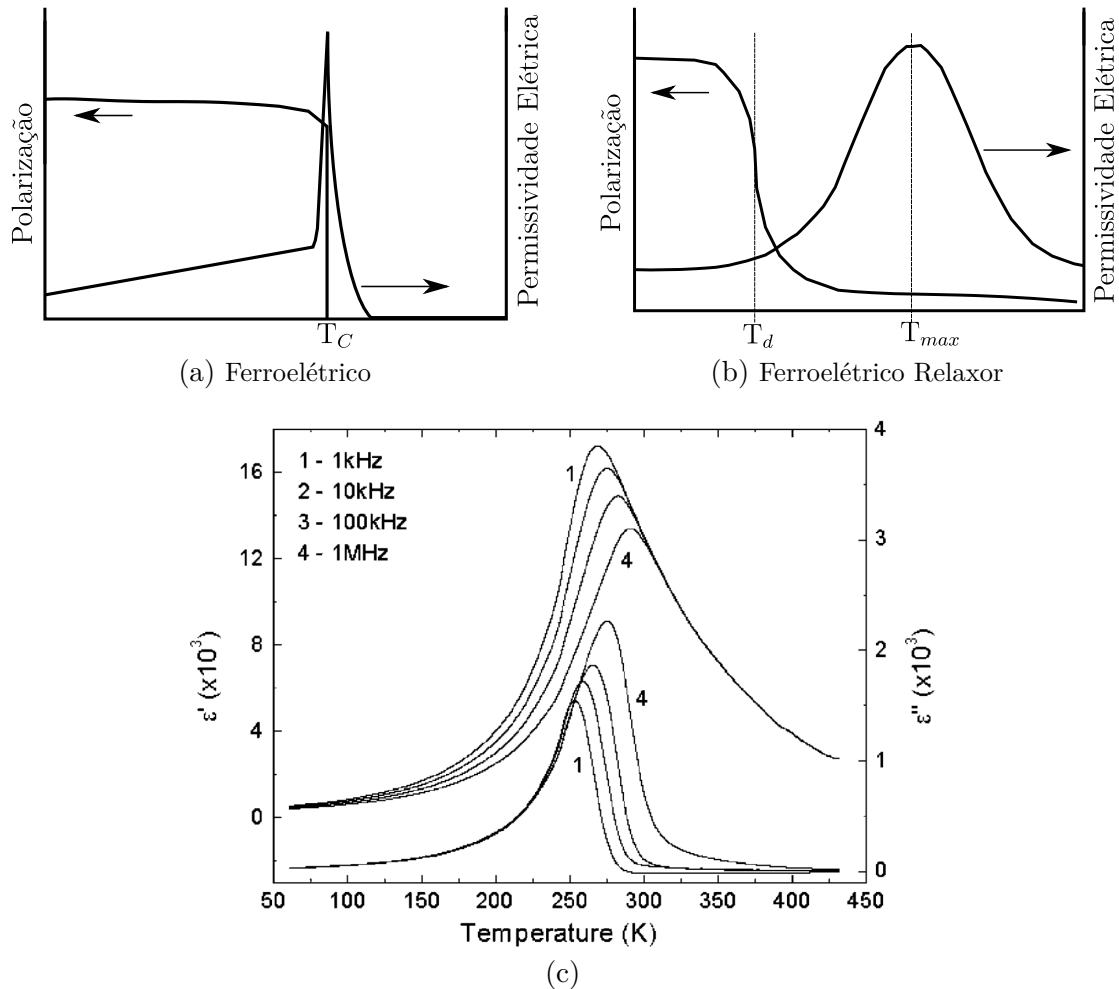


Figura 2.22 – Ilustrações da Polarização e da Permissividade Elétrica em função da temperatura para (a) os materiais ferroelétricos e (b) para os materiais ferroelétricos relaxores. (c) Partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência para o ferroelétrico relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_6$ [61].

- não ocorre mais o ordenamento das regiões polares de longo alcance, mas de curto alcance;
- os relaxores são caracterizados por picos longos da permissividade dielétrica dependente da temperatura, enquanto que nos FE são estreitos;
- são caracterizados por uma forte dispersão das frequências;
- para cada frequência aplicada, os máximos da permissividade elétrica ocorrem em diferentes temperaturas;
- a relação de Curie-Weiss não se aplica mais para esses materiais.

Logo, os máximos para ϵ' nos sistemas relaxores não estão relacionados com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, como ocorrem nos materiais FE e os picos alargados e a dispersão das frequências são devido ao retardamento das dinâmicas e congelamento das regiões polares.

Um outro diferencial importante dos FER está nas curvas da polarização em função do campo elétrico. Com o aumento da temperatura a resposta histerética decai lentamente e não-linear, ou seja, a polarização espontânea não é totalmente perdida nas temperaturas acima de T_C , mas decai mais gradualmente para zero [63], como apresentado na Figura 2.23.

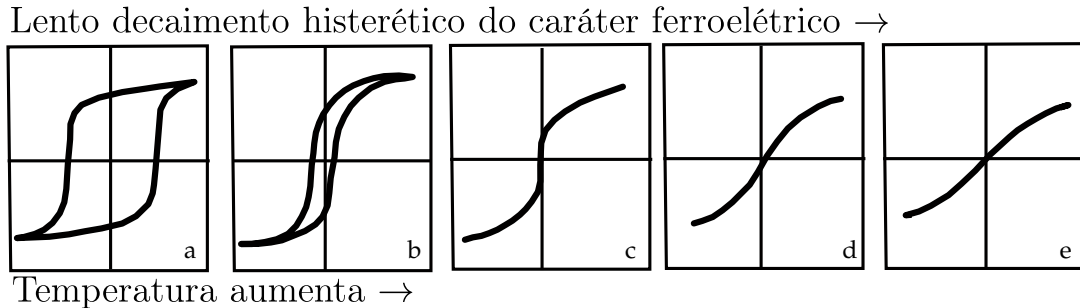


Figura 2.23 – Comportamento histerético do $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ com o aumento da temperatura [63].

Vários modelos foram propostos para explicar o comportamento dielétrico dos FER, tais como o modelo das micro-regiões não-homogêneo [64,65], modelo de transição do domínio micro-macro [66], modelo do superparaelétrico [63], modelo *dipolar glass* [67], modelo ordem-desordem [65], entre outros. Apesar de existirem vários modelos, é fortemente aceito a ideia que a polarização está associada com o comportamento das micro-regiões polares no material, diferenciando basicamente em cada modelo o surgimento e/ou como essas nano-regiões polares interagem entre si.

O processo que causa a relaxação nos materiais FER está associado com os movimentos térmicos das regiões polares. Muitos modelos fazem uso da relação de Vogel-Fulcher ou alteração dela para caracterizar o pico da constante dielétrica. Na medida que começa a resfriar o material FER, o tempo de relaxação das regiões polares aumenta e consequentemente as interações entre as regiões polares, dificultando algumas regiões polares a se orientar sob um campo elétrico externo aplicado. Essas regiões polares congeladas não possuem o ordenamento de longo alcance.

2.5 Materiais Multiferroicos e Magnetoelétricos

As propriedades ferroicas vistas nas seções 2.3 e 2.4 a respeito dos ordenamentos magnéticos e ferroelétricos respectivamente, podem coexistir em um cristal dentro de um determinado intervalo de temperatura. Materiais com essas duas ou mais propriedades ferroicas são conhecidos como multiferroicos.

Dentre os multiferroicos existe uma classe de materiais conhecida como magnetoelétricos (ME). Foi primeiramente mencionada por Pierre Curie no ano de 1894, sendo descrita teoricamente somente por volta de 1957 por Dzyaloshinskii, e em 1960 experimentalmente por Astrov, sendo ambos os estudos realizados no material Cr_2O_3 [62]. Materiais ME permitem a possibilidade de manipulação do estado ferromagnético ou antiferromagnético via um campo elétrico e a estrutura ferroelétrica via interações magnéticas [68], como apresentado na Figura 2.24.

A situação mais favorável para a existência do efeito ME acontece em materiais multiferroicos, entretanto, a ocorrência é rara devido à alta dependência com as simetrias,

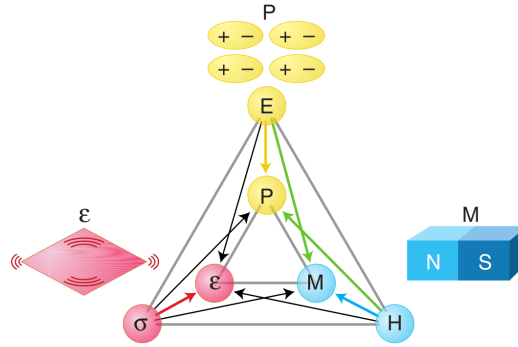


Figura 2.24 – Diagrama esquemático dos materiais multiferroicos. A ilustração apresenta o campo elétrico \mathbf{E} induzindo a polarização \mathbf{P} , magnetização \mathbf{M} ou “strain” ε ; o campo magnético \mathbf{H} induzindo a magnetização \mathbf{M} , a polarização \mathbf{P} ou “strain” ε ; e uma pressão ou tensão mecânica σ induzindo o “strain” ε , a polarização \mathbf{P} ou a magnetização \mathbf{M} [68].

limitando o acoplamento linear dos termos da polarização e da magnetização [62], como está esquematizado na Figura 2.25. A magnetização (\mathbf{M}) e o campo magnético (\mathbf{H}), por exemplo, são vetores axiais que são invariantes quanto à inversão espacial, mas mudam de sinal com a quebra da simetria na reversão temporal:

$$\begin{aligned}\mathbf{M}(-t) &= -\mathbf{M}(t) \\ \mathbf{M}(-r) &= \mathbf{M}(r),\end{aligned}$$

por outro lado, a polarização (\mathbf{P}) e o campo elétrico (\mathbf{E}) é um vetor que é invariante na reversão temporal, mas mudam de sinal quando ocorre a quebra de simetria na inversão das coordenadas espaciais:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(-t) &= \mathbf{P}(t) \\ \mathbf{P}(-r) &= -\mathbf{P}(r).\end{aligned}$$

Outro empecilho que dificulta o efeito ME são as dificuldades da coexistência dos ordenamentos elétrico e magnéticos em materiais monofásicos. Pois, a princípio, uma das exigências para ocorrer o ordenamento ferroelétrico é a condição das camadas dos orbitais dos metais de transição “ d ” e/ou das terras-raras “ f ” estarem vazias, para que não ocorram os deslocamentos dos cátions. Já a condição para apresentar um ordenamento magnético são requeridos que as camadas dos orbitais “ d ” e/ou “ f ” sejam parcialmente preenchidas, de tal forma que a distribuição dos elétrons resulte numa magnetização nos orbitais [68].

Termodinamicamente, o efeito magnetoelétrico em um cristal monofásico pode ser descrito pela teoria de Landau via a energia livre F do sistema em termos do campo magnético \mathbf{H} e do campo elétrico \mathbf{E} :

$$\begin{aligned}F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 &= P_j E_i + M_i H_j - \frac{1}{2} \varepsilon_0 (\chi_e)_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 (\chi_m)_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j \\ &\quad - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k + \dots\end{aligned}\quad (2.70)$$

sendo ε_0 e μ_0 as permeabilidades elétrica e magnética no vácuo respectivamente. Os tensores $(\chi_e)_{ij}$ e $(\chi_m)_{ij}$ são as susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente. O tensor α_{ij} descreve o coeficiente linear do efeito ME, correspondendo a indução da polarização pelo campo magnético ou uma magnetização pelo campo elétrico. As componentes β_{ijk} e γ_{ijk} são tensores do efeito ME quadráticos, introduzido por Ascher [70].

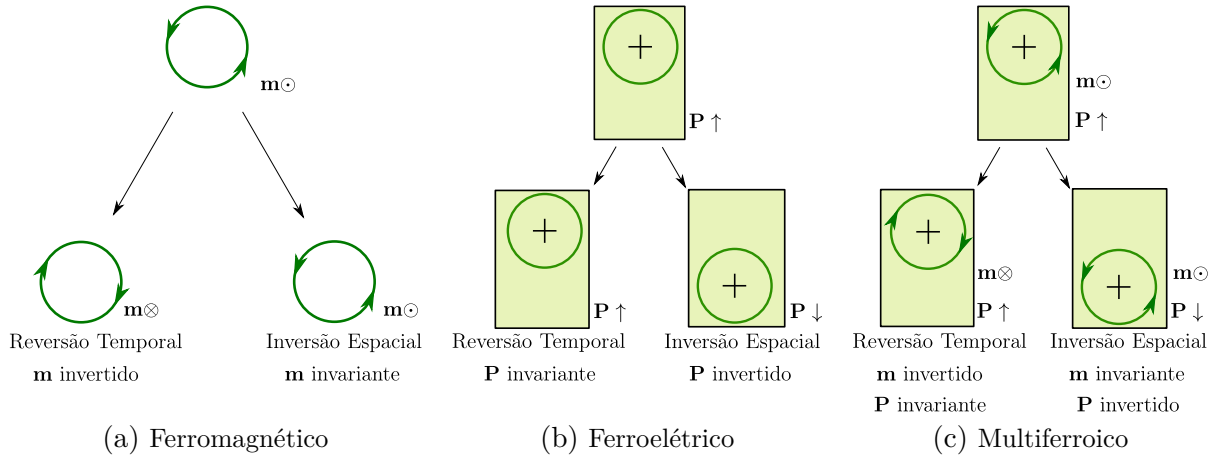


Figura 2.25 – Simetrias de reversão temporal e inversão espacial em materiais ferroico. (a) Ordenamento magnético: invariante na inversão espacial, mas há quebra de simetria na reversão temporal. (b) Ordenamento polar: invariante na reversão temporal, mas há quebra de simetria na inversão espacial. (c) Multiferroicos que apresentam ferromagnetismo e ferroeletricidade não possuem nenhuma das simetrias. Figura adaptada da referência [69].

O efeito ME pode ser facilmente estabelecido em função de $P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ ou $M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ se diferenciarmos a Equação (2.70) em função de E_i e igualando $E_i = 0$ ficará:

$$\begin{aligned} P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= \frac{\partial F}{\partial E} \\ &= \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k \cdots \end{aligned} \quad (2.71)$$

e de forma análoga para a parte magnética, temos:

$$\begin{aligned} M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= \frac{\partial F}{\partial H} \\ &= \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k \cdots \end{aligned} \quad (2.72)$$

sendo o coeficiente α_{ij} não nulo quando as inversões das simetrias do tempo e espaço forem quebradas. Para os materiais monofásicos, o coeficiente linear ME possui um limite máximo dado por:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 (\chi_\varepsilon)_{ij} (\chi_m)_{ij}. \quad (2.73)$$

Infelizmente, a maioria dos materiais monofásicos possuem baixos valores da permeabilidades elétrica e magnética, levando a um baixo valor do acoplamento linear. No entanto, essa restrição não se aplica aos coeficientes de ordem superiores, de tal forma, que esses termos possam dominar a resposta ME de certos materiais [62, 69, 71].

Alguns mecanismos conhecidos que apresentam essas quebras de simetrias viabilizando os materiais serem multiferroicos são:

- *Lone Pairs* (Pares de elétrons isolados): o composto BiFeO_3 apresenta a ferroeletricidade devido aos pares de elétrons isolados dos íons de Bi^{3+} dos orbitais “6s” e a presença desses elétrons resulta em uma alta polarizabilidade quando submetidos a um campo elétrico, pois tem sua distribuição de cargas deslocada, causando a

ferroeletricidade, enquanto o ordenamento magnético são devido as camadas semi-preenchidas dos orbitas “d” dos íons de Fe^{3+} [72]. Representado na Figura 2.26a.

- Ferroelétricos Geométricos: para o material YMnO_3 , ambos os íons $\text{Y}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ não possuem pares isolados, mas ocorre uma hibridização entre o íon de Y^{3+} com o oxigênio fazendo-o deslocar-se pela rede de tal forma que os íons de Mn^{3+} saem do centro do poliedro formado por MnO_5 [73]. Representado na Figura 2.26b.
- Ordenamento de carga: O Fe_3O_4 é um material ferrimagnético e possui a ferroeletricidade induzida pelo ordenamento de longo alcance das cargas dos íons de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pela rede cristalina [74]. Representado na Figura 2.26c.

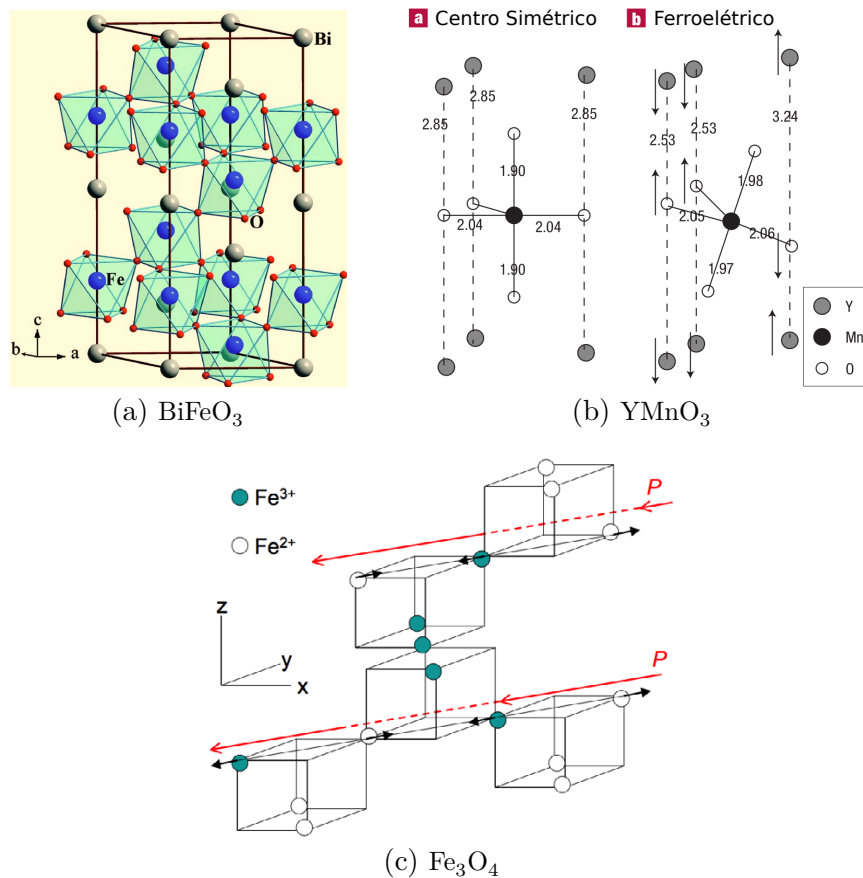


Figura 2.26 – Alguns exemplos de compostos conhecidos que apresentam as quebras de simetrias espaciais e temporal. (a) Estrutura cristalina do BiFeO_3 com a simetria ferroelétrica $R3c$. Os octaedros FeO_6 distorcidos, mais os átomos de Bi fora do meio dos octaedros devido a presença dos pares isolados de elétrons da camada “6s” [72]. (b) Esquema do poliedro MnO_5 com as camadas de Y acima e abaixo. Estão apresentadas para a estrutura com a simetria centrada, e com a simetria deslocada, sendo as setas os deslocamentos que ocorreu em relação a simetria centrada [73]. (c) Ilustração da possível origem da ferroeletricidade no Fe_3O_4 . simultaneamente, existem alternância entre as ligações longas e curtas entre Fe–Fe. Deslocamentos dos íons dos Fe estão ilustrados pelas setas pretas. A polarização resultante está indicada pelas longas setas vermelhas [74].

O acoplamento ME pode ocorrer da forma direta, como apresentada pelas Equações (2.71) e (2.72), ou de forma indireta, que ocorrem pelos termos quadráticos não lineares P^2M^2 , via deformação por meio dos coeficientes da eletrostrição e magnetoestrição e que será o tema da próxima seção.

2.5.1 Acoplamento Magnetoelétrico Não-Linear

Certos materiais relaxores ferroelétricos que possuem frustração magnética do tipo *spin glass*, por exemplo, são chamados de bi-relaxores. Do ponto de vista mesoscópico, os bi-relaxores são caracterizados pela existência de nanoregiões polares (NRP) e de nanoregiões magnéticas (NRM), como apresentado na Figura 2.27. O surgimento dessas regiões deve-se ao resultado de uma forte flutuação composicional. Os materiais que apresentam estas nanoregiões não possuem um ordenamento de longo alcance, e as simetrias de inversão espacial e reversão temporal não são quebradas de forma que a ocorrência do efeito ME linear não é permitido [62].

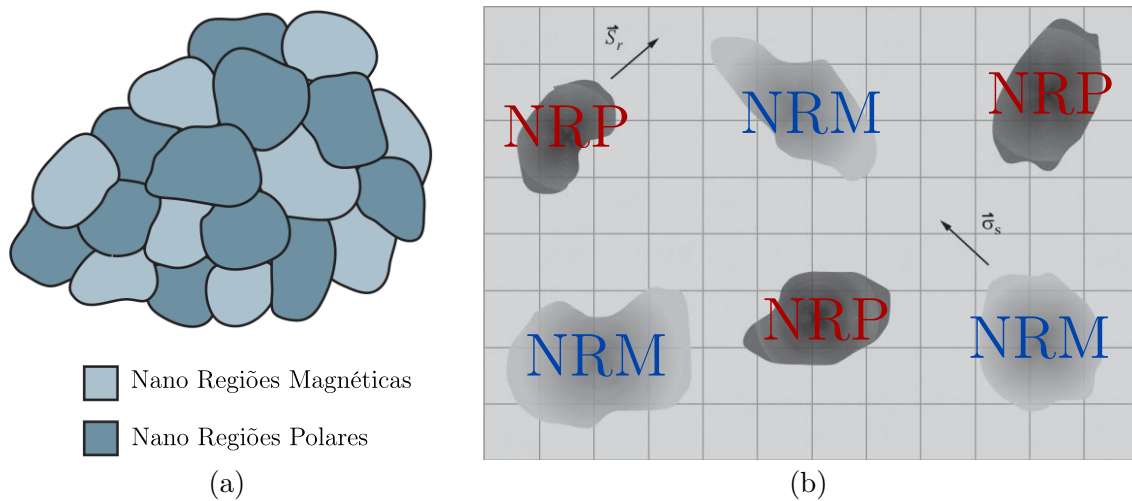


Figura 2.27 – Diagrama esquemático das nano regiões polares e magnéticas do ponto de vista (a) de Scott e Eerenstein (Figura adaptada da referência [69]) e do ponto de vista (b) do Blinc (Figura adaptada da referência [62]).

Mas o acoplamento ME indireto de ordens superiores entre os parâmetros elétricos e magnéticos são permitidos devido à efeitos de deformação, de modo que as interações das NRP-NRP e NRM-NRM podem dar origem a um acoplamento indireto de ordem superior entre os graus de liberdade elétrico e magnético. A deformação mediante as interações NRP-NRM é determinada pelos coeficientes da eletrostrição⁸ e magnetoestrição⁹, que são relacionados com as deformações derivadas dos parâmetros de interações NPR-NPR e NPM-NPM resultando num efeito ME de quarta ordem [62, 69, 75].

Reescrevendo a Equação (2.70), excluindo os termos ME linear, o efeito magnetoelétrico em um cristal monofásico pode ser descrito pela teoria de Landau via a energia livre F do sistema em termos da magnetização \mathbf{M} e da polarização elétrica \mathbf{P} , considerando

⁸Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo elétrico aplicado.

⁹Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo magnético aplicado.

$E_i = \varepsilon_0(\chi_e)_{ij}P_j$ e $H_j = M_i/(\chi_m)_{ij}$, temos:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 &= P_j E_i + M_i H_j - \frac{1}{2\varepsilon_0}(\chi_e^{-1})_{ij}P_i P_j - \frac{\mu_0}{2}(\chi_m^{-1})_{ij}M_i M_j \\ &+ \frac{1}{4}b_e P^4 + \frac{1}{4}b_m M^4 + \dots \end{aligned} \quad (2.74)$$

Assumindo que podemos expandir os termos linearmente χ_e^{-1} e χ_m^{-1} em função da tensão mecânica de X [11, 62, 76], temos:

$$\chi^{-1} = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots \quad (2.75)$$

Substituindo na Equação (2.74) e adicionando a componente da força elástica, fica igual a:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 &= -\frac{1}{2\varepsilon_0}(a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots)P_i^2 - \frac{\mu_0}{2}(a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots)M_j^2 \\ &+ \frac{1}{4}b_e P^4 + \frac{1}{4}b_m M^4 + \dots + P_j E_i + M_i H_j + \frac{1}{2}C_{kl}^{-1}X_k X_l. \end{aligned} \quad (2.76)$$

O efeito ME não-linear é induzido via eletrostrição e magnetostrição, $u_k = Q_{e,ki}P_i^2$ e $u_l = Q_{m,lj}M_j^2$, sendo $Q_{e,ki}$ e $Q_{m,lj}$ os coeficientes eletrostritivo e magnetostritivo, respectivamente. Esses coeficientes estão relacionados com o inverso dos tensores das susceptibilidades através da relação de Maxwell $Q_{ki} = -(1/2)(\partial\chi_i^{-1}/\partial X_k)_T$, onde a tensão mecânica X_k está relacionada com o *strain* através da constante elástica $X_k = C_{kl}u_l$ [11, 62, 76]. Minimizando a Equação (2.76), $\partial F(\mathbf{E}, \mathbf{H})/\partial X = 0$, surge um novo termo $\approx P^2 M^2$:

$$F_1 = -\frac{1}{2}\lambda_{ij}P_i^2 M_j^2, \quad (2.77)$$

onde a constante de acoplamento ME não-linear é igual a:

$$\lambda_{ij} = 2C_{kl}Q_{e,ki}Q_{m,lj}. \quad (2.78)$$

O campo elétrico local é obtido pela condição de equilíbrio $\partial(F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) + F_1)/\partial P_i = 0$, levando ao campo elétrico $E_i = \chi_{e,i}^{-1}P_i(1 - \chi_{e,i}\lambda_{ij}M_j^2)$. De forma que cada NRP adquire uma contribuição adicional que pode ser interpretado como a contribuição da tensão mecânica, a qual é induzida pelo campo magnético via magnetostrição [62].

2.6 Revisão Bibliográfica sobre o AlFeO₃

A fase AlFeO₃ (AFO) foi apresentada por Richardson, Ball e Rigby em um congresso internacional sobre cerâmica em Paris no ano de 1952. A descoberta dessa fase ocorreu durante estudos a respeito das reações entre o óxido ferroso (FeO) e os refratários de aluminossilicato (Al₂SiO₅) [77–79]. Pesquisas realizadas mais tarde (1965) por R. R. Dayal *et al.* [78] mostraram que a estrutura do AFO assemelhava-se com a estrutura do GaFeO₃ devido os parâmetros de rede e da densidade encontrados.

O composto GaFeO₃ apresenta propriedades piezoelétricas, magnetoelétricas e ferromagnéticas [80], logo a fase AFO ganhou mais notoriedade por ser um isoestrutural do GaFeO₃.

O diagrama de fases para a formação da fase AFO foi realizado por A. Muan [81] em 1958 e está representado na Figura 2.28 pela região preenchida em azul. Os eixos das

abscissas mostram as concentrações entre os óxidos de ferro e de alumínio e os eixos das ordenadas a temperatura. Para obtenção da fase $AlFeO_3$ são necessários tratamento térmico em temperaturas elevadas (aproximadamente num intervalo de 1330–1500 °C) e com fluxo de oxigênio (O_2), de forma que com uma pressão parcial de 100% do fluxo (Figura 2.28a) ou até 20% (Figura 2.28b) é obtida a fase $AlFeO_3$, como se observa na área preenchida das figuras, sendo que com a diminuição do fluxo, observa-se uma diminuição das chances de se obter o composto. Reduzindo ainda mais esse fluxo (Figuras 2.28c e 2.28d) já não é possível observar a formação da fase em nenhum intervalo de temperatura ou das concentrações dos precursores.

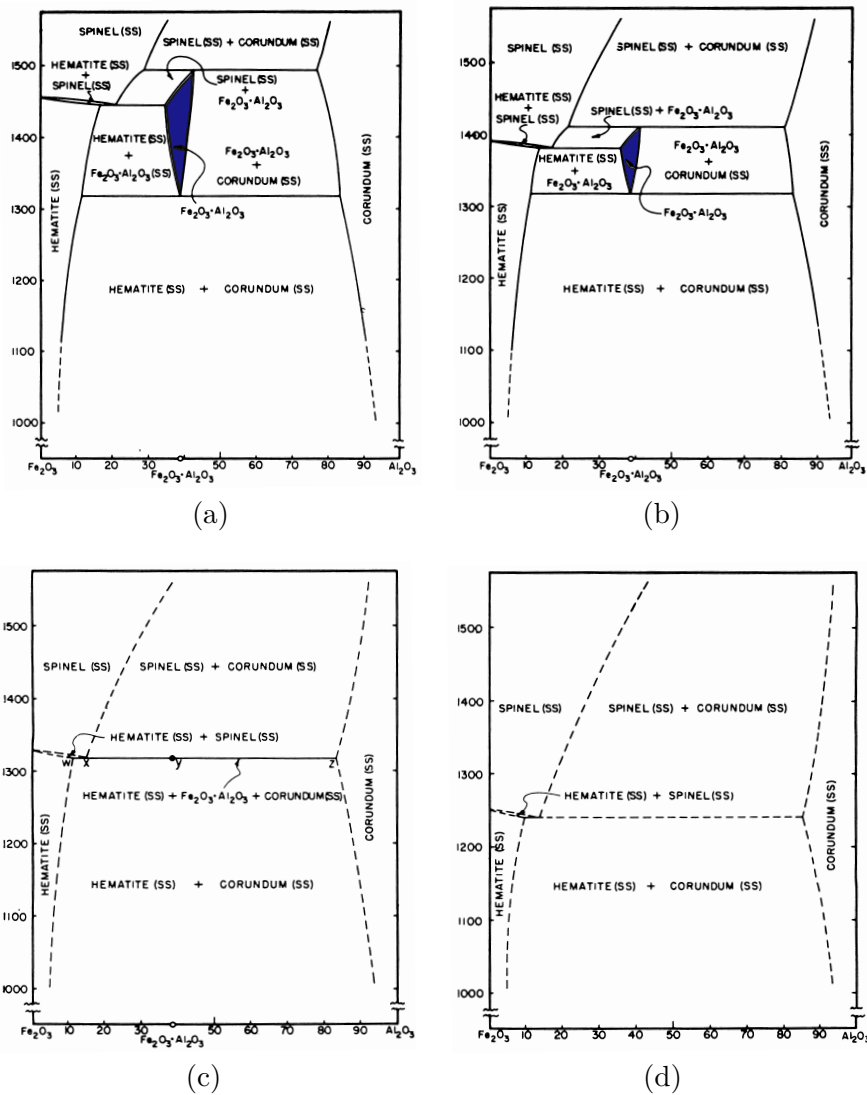


Figura 2.28 – Sistema $Fe_2O_3-Al_2O_3$; efeitos da pressão parcial de O_2 nos diagramas de equilíbrio. (a), (b), (c) e (d) referem-se a uma pressão parcial de O_2 de 1; 0,2; 0,03 e $< 0,03$ atmosferas, respectivamente, sendo a parte preenchida indica a condição ideal para a formação da fase $AlFeO_3$. Figura adaptada da referência [81].

¹⁰De acordo com diagrama de fases, a proporção dos óxidos de ferro e de alumínio deveriam ser em torno de 2:3, mas a proporção usada neste trabalhos e em outras referências utilizam a proporção de 1:1.

Estudos sobre a magnetização foram realizados em 1967 por M. Schieber *et al.* [82], que aplicaram um campo externo de 140 kOe numa temperatura de aproximadamente 4 K, mas não foi possível alcançar a saturação e concluíram ser um material que possui uma alta anisotropia magnética. Ainda nesse período, J. M. Trooster e A. Dymanus [83] indicaram que a fase AFO apresenta um comportamento de um superparamagnético, pois a temperatura de transição do espectro de Mössbauer ocorre por volta de 220 K e mesmo assim há magnetização a temperatura ambiente. Em 1984, K. J. D. Mackenzie e I. Brown [54] mostraram, via medidas de espectroscopia Mössbauer, que o AFO possui uma estrutura desordenada.

Em 1996, através do trabalho publicado por F. Bouree *et al.* [16], uma análise estrutural foi feita utilizando o método de Rietveld e utilizando dados iniciais do composto isoestrutural GaFeO₃ eles obtiveram um excelente ajuste comprovando que o AFO também tem uma simetria ortorrômbica e, além disso, mostraram que não ocorre nenhuma mudança estrutural entre 30 K e a temperatura ambiente, em ambos os casos o AFO permanece tendo a mesma simetria, somente com pequenas variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas. Na Tabela 2.3 são apresentados os principais dados obtidos por eles.

Tabela 2.3 – Dados cristalográficos encontrados por Bouree *et al.* da fase AlFeO₃ por difração de nêutrons [16].

Dados Cristalográficos do AlFeO ₃						
Simetria	Ortorrômbico	Posições Atômicas / Ocupação				
		Sítio	x/a	y/b	z/c	Occ
Grupo espacial	$Pna2_1$					
a	4,9839(1) Å	Fe1/Al	0,1850	0,1518	0,5827	0,777/0,223
b	8,5544(2) Å	Fe2/Al	0,6731	0,0334	0,7982	0,764/0,236
c	9,2413(2) Å	Al1/Fe	0,1729	0,1528	0,000	0,905/0,095
α, β e γ	90°	Al2/Fe	0,8155	0,1600	0,3035	0,660/0,340
Volume	394 Å ³	O1	0,9822	0,3230	0,4211	
Densidade Aparente	4,411 g/m ³	O2	0,5101	0,4911	0,4294	
T _N	280 K	O3	0,6581	1,0019	0,4294	
		O4	0,1555	0,1629	0,2005	
		O5	0,8451	0,1683	0,1948	
		O6	0,5089	0,1727	0,6727	

A Figura 2.29 apresenta a estrutura cristalina do AFO que é composta por quatro sítios sendo dois de íons de ferro e dois de íons alumínio. Três deles (Fe1, Fe2 e Al2) apresentam um ambiente octaédrico, onde o íon está cercado por seis ânions de O²⁻ e o outro sítio, Al1, é representado pelo ambiente tetraédrico, sendo cercado por quatro ânions de O²⁻.

As propriedades magnéticas são devidas a configuração do íon de ferro (Fe³⁺ = [Ar] 3d⁵), e devido à propriedade de supertroca via o oxigênio, os sítios Fe1 e Fe2 apresentam momentos magnéticos em sentidos contrários, apresentando um comportamento antiferromagnético. Mas, como foi dito anteriormente e mostrado pelo refinamento por F. Bouree *et al.* [16] (ver Tabela 2.3), o composto AFO possui uma estrutura desordenada. Isso influencia muito nas propriedades magnéticas do material, pois os íons de ferro podem

ocupar os sítios de alumínio e *vice-versa*. Desta forma, o momento magnético resultante em cada sítio será diferente, portanto, a estrutura magnética é ferrimagnética.

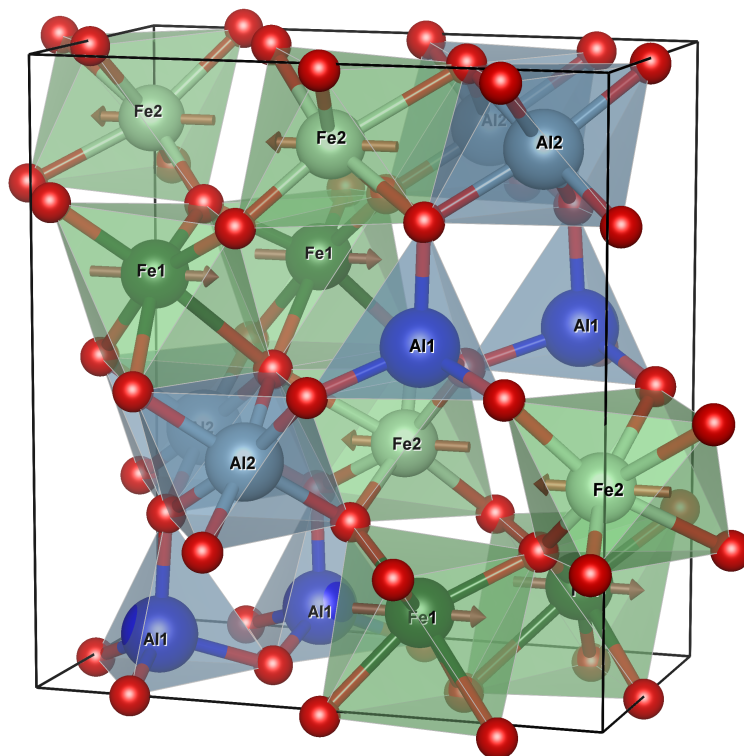


Figura 2.29 – Estrutura ortorrômbica do AlFeO_3 . Os quatro diferentes sítios estão representados com as cores verde para os sítios Fe1 e Fe2 e azul para os sítios Al1 e Al2. Os momentos magnéticos apresentados para os sítios de ferro são meramente ilustrativos, somente para mostrar que esse sistema possui uma configuração antiferromagnética.

A estrutura desordenada, aliada a dificuldade de obter a fase AFO, sem fases secundárias, pode ser um dos motivos para que na literatura encontrem-se valores muito discrepantes da temperatura de transição da fase ferrimagnética para a paramagnética, podendo ser encontrada de 200 K até 300 K [16, 17, 55, 56, 84–89].

O efeito piezoelétrico no AFO é originado pelas ligações dos átomos localizados nos sítios tetraédricos, essas ligações ocorrem quase que paralelamente ao eixo c e uma pressão aplicada ao longo desse eixo causa uma compressão alterando os ângulos em relação ao eixo polar, deslocando os íons e dessa forma induzindo uma polarização [16].

Sobre o comportamento ferroelétrico não existem muitos registros publicados na literatura devido a alta condutividade da cerâmica de AFO, o que dificulta a obtenção de uma histerese ferroelétrica. Os trabalhos publicados que apresentam dados ferroelétricos são os de G. M. Santos *et al.* [17], apresentado na Figura 2.30¹¹, e de A. Shireen *et al.* [84], mas ambos não obtiveram a saturação da curva.

A condutividade pode ser vista nas medidas dielétricas juntamente com o comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor, que pode ser observado na Figura 2.31a. Há uma clara dispersão das frequências e na medida que há o aumento da frequência, o pico de máximo da permissividade elétrica ocorre em temperaturas diferentes e maiores, mas com o máximo da permissividade elétrica menor. Foi realizado um estudo utilizando

¹¹Este resultado está nesta seção por já ter sido apresentado na dissertação de mestrado.

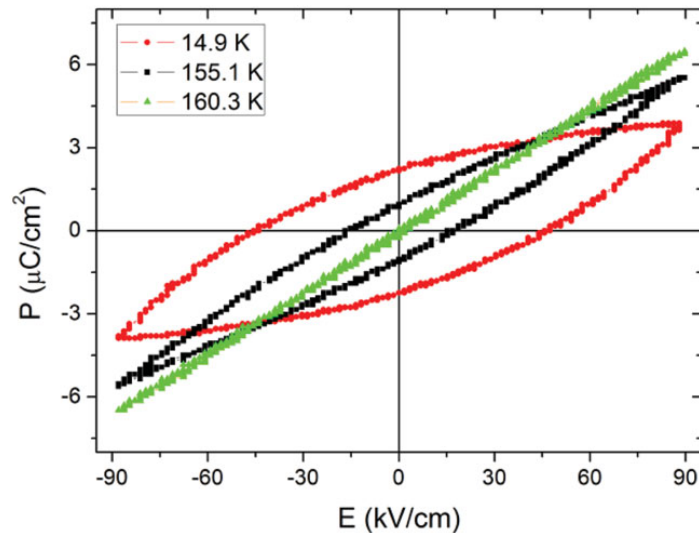


Figura 2.30 – Histerese ferroelétrica em função da temperatura para a cerâmica de $AlFe_{0,98}Nb_{0,02}O_3$. Resultado publicado na referência [17].

a relação de Arrhenius para estudar o comportamento relaxor, via processos termicamente ativados, obtendo um valor para a frequência de vibração dos íons $\nu_o = 0,4 \times 10^{12}$ Hz e com energia de ativação $E_a = 0,3$ eV, valores típicos para processos de relaxação associados a vacâncias de oxigênio [55, 56].

Na Figura 2.31b é apresentada a medida da polarização em função da temperatura juntamente com a medida piroelétrica feita por R. Saha *et al.* [89] que encontraram um pico na medida piroelétrica ocorrendo em 103 K. Foi observado também a ocorrência de uma pequena alteração na polarização, quando esta estava sob efeito de um campo magnético aplicado.

No campo teórico, simulações via *Density Functional Theory* (DFT) foram feitas para o sistema AFO utilizando estruturas magnéticas ferromagnética e antiferromagnética e com as estruturas ordenadas e desordenadas. O comportamento mais estável foi obtido para o sistema antiferromagnético desordenado, concordando com os resultados experimentais [85, 90].

A Figura 2.32 apresenta a densidade de estado (DOS) calculado via DFT, tanto para um sistema ordenado como desordenado e em ambos as densidades de estados são diferentes para as densidades positivas e negativas, podendo dessa forma existir uma magnetização resultante e provando, através de simulações, que o AFO possui um ordenamento ferrimagnético.

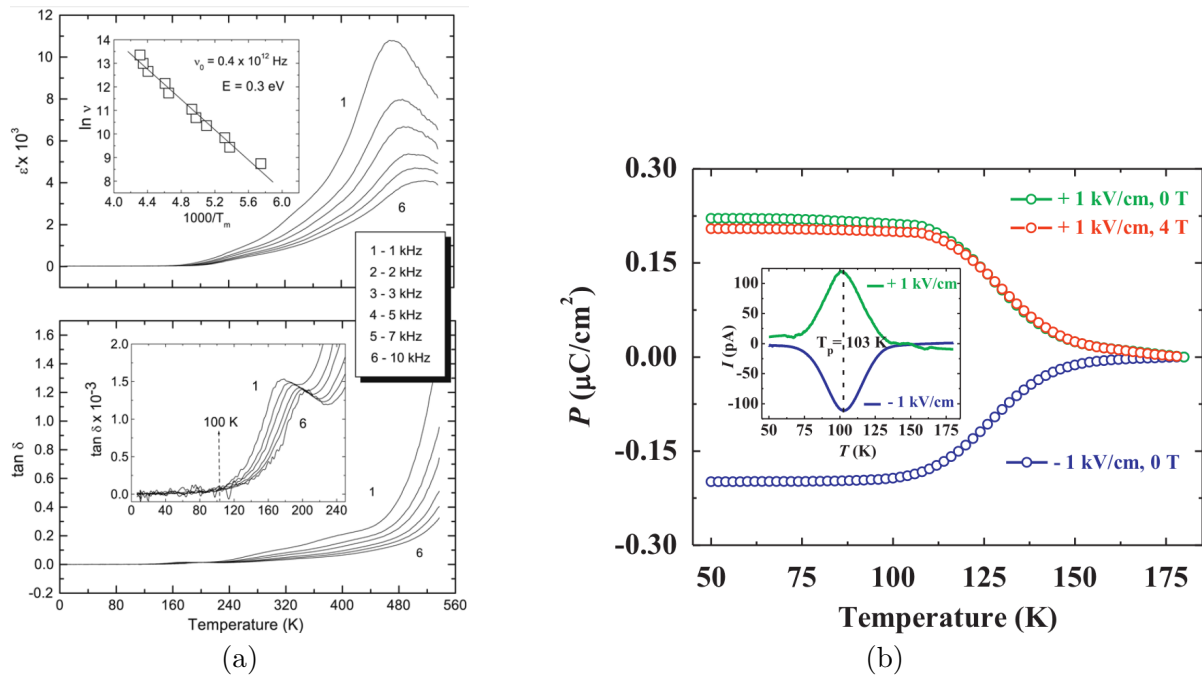


Figura 2.31 – (a) Dependência da temperatura e frequência da constante dielétrica (cima) e fator de dissipação (abaixo) da cerâmica AlFeO_3 . Inserção: (cima) Comportamento de Arrhenius do fator de dissipação, (abaixo) dependência da frequência do fator dissipação na região de temperatura da transição da fase magnética [56]. (b) Variação da polarização (P) em função da temperatura para o AlFeO_3 . Inserção: Medida piroelétrica do composto AlFeO_3 [89].

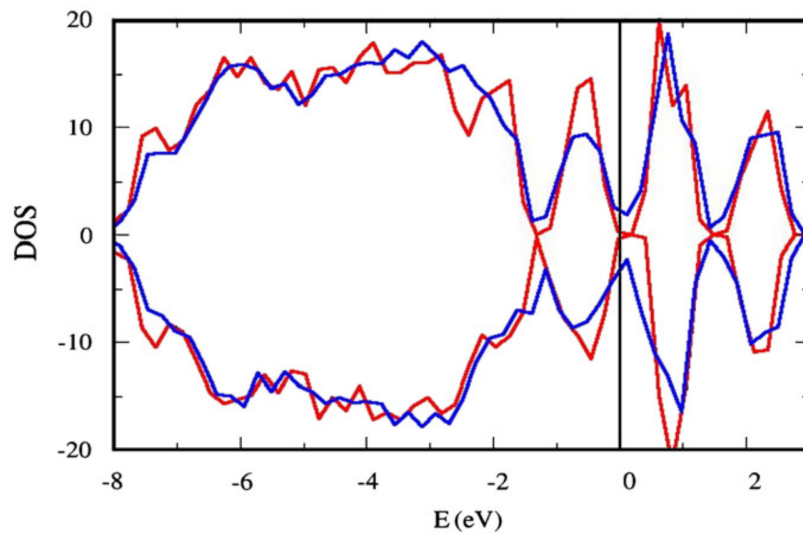


Figura 2.32 – Comparação das densidades de estados para uma estrutura ordenada (vermelho) e para a estrutura desordenada (azul) do composto AlFeO_3 [85].

Métodos experimentais e Teóricos Utilizados

Várias técnicas experimentais e *softwares*¹ foram utilizados neste trabalho, desde a preparação das amostras, até as caracterizações estruturais, microestruturais, ferroelétricas, dielétricas, magnéticas e magnetoelétricas. Neste capítulo, discutiremos brevemente as técnicas utilizadas desde a fabricação das cerâmicas até as caracterizações realizadas.

3.1 Moinho de altas energias

Esta técnica foi desenvolvida por volta de 1966, por John Benjamin e colegas do laboratório de pesquisa “*International Nickel Company*”. A moagem permite o processamento de materiais homogêneos a partir da mistura de pós precursores. Hoje em dia existem vários tipos de moinhos para se produzir pós fundidos mecanicamente, sendo eles o moinho do tipo *shaker* (SPEX), moinho de bolas planetário, *attritor*, entre outros [91]. Neste trabalho foi utilizado o moinho de bolas planetário (Figura 3.1), que é abordado a seguir.

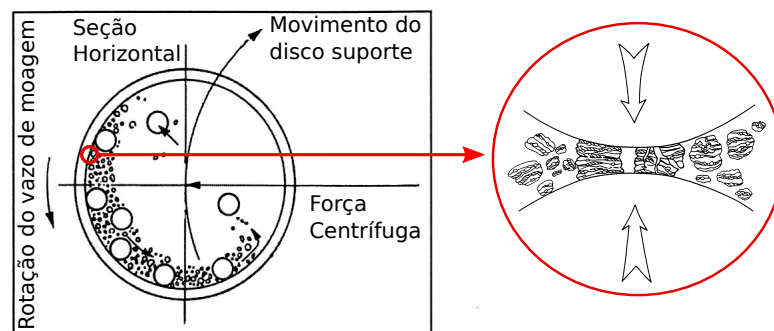


Figura 3.1 – Efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído, das esferas movendo-se livremente no interior do vaso de moagem e colidindo contra a parede interna. Figura adaptada da referência [91].

O moinho de bolas planetário recebe esse nome por causa do movimento do vaso de moagem ser muito similar ao de um planeta, fazendo o movimento de translação num disco de suporte que fica girando, e o movimento de rotação no próprio eixo. O material a ser moído é colocado no vaso de moagem juntamente com esferas de alta dureza e confeccionadas, de preferência, com o mesmo material do vaso [92].

¹Todos os *softwares* usados neste trabalho possuem licença gratuita.

Quando o moinho começa a girar surge uma força centrífuga que aparece tanto por causa do movimento de rotação no próprio eixo como também devido à rotação no disco. Como essas rotações são em sentidos contrários a força centrífuga atuará alternativamente em ambos os sentidos. Com isso, as esferas de moagem tenderão a se mover inicialmente na parede interna do vaso e na sequência, “decolando” livremente no interior do vaso de moagem e colidindo com as paredes internas. Portanto, as esferas causam um efeito de fricção no material a cada impacto e nesse processo repetitivo de impactos, a transferência de energia que há entre as esferas e o material possibilita a nanoestruturação do material submetida a moagem [91,92].

3.2 Sinterização

A sinterização é uma técnica básica de tratamento térmico para o processamento de corpos cerâmicos. Por meio desta técnica busca-se uma consolidação sob o efeito da temperatura, ou seja, a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas. Na sequência esses grãos começam a soldarem uns nos outros criando um sólido coesivo mecanicamente. Simultaneamente ocorre uma organização da microestrutura (tamanho e forma dos grãos, taxa e natureza da porosidade, entre outros.) [93].

Muitas mudanças nas propriedades do material ocorrem no processo de sinterização, sendo elas o aumento da resistência mecânica, da densidade, da condutividade térmica, entre outras. A Figura 3.2 mostra graficamente como o processo de sinterização ajuda na densificação. Nesta figura podemos ver que ocorre uma contração das partículas envolvidas. Inicialmente a distância entre os dois diâmetros das partículas é L_0 . Depois de certo tempo esta distância sofre uma redução de ΔL , levando a uma nova distância entre as partículas [93].

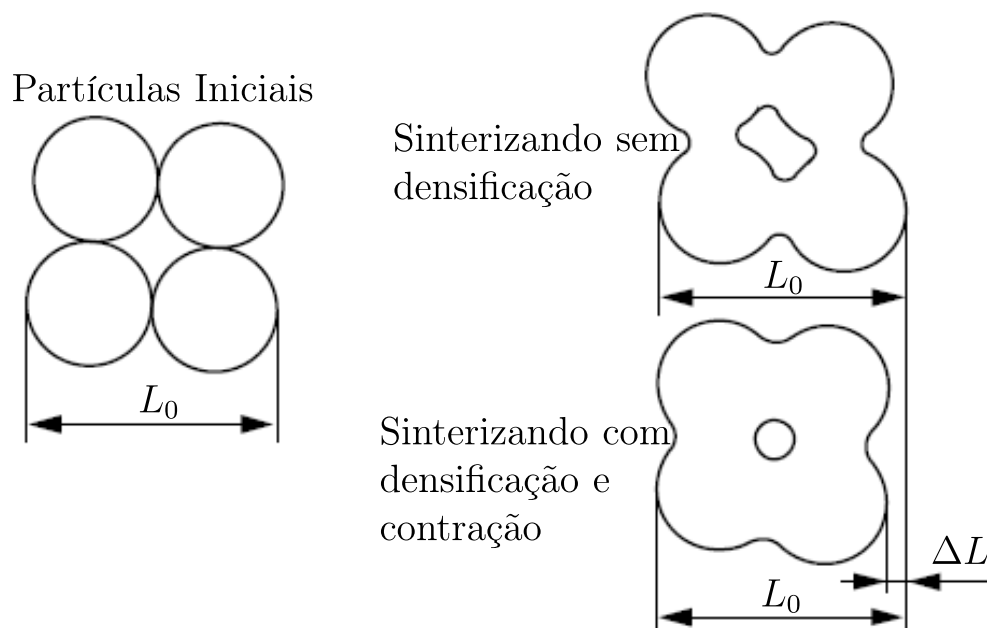


Figura 3.2 – Sinterização de quatro partículas. Um dos objetivos da sinterização é a densificação do material. Neste processo a redução da porosidade implica numa contração: $L_{Final} = L_0 - \Delta L$. Figura adaptada da referência [93].

Portanto, o processo de sinterização trata-se de um processo não-linear e tem sua fase final caracterizada pelo crescimento de grãos e pelo surgimento de poros fechados e isolados dos contornos de grão.

O processo de sinterização utilizado neste trabalho para a produção dos corpos cerâmicos foi a sinterização convencional. Neste processo utilizamos fornos resistivos com controle da atmosfera. As amostras (neste trabalho em forma de cilindro) foram submetidas a uma variação controlada da temperatura com taxas constantes de aquecimento. Ou seja, partindo da temperatura ambiente, as amostras são aquecidas até a temperatura desejada, permanecendo nesta temperatura por um tempo determinado e depois é resfriada obedecendo a inercia térmica do forno utilizado.

3.3 Cálculo da Densidade Relativa

A densidade relativa nos informa quão densa está a amostra, relacionando a compressão e empacotamento dos átomos e moléculas. Esta densidade é obtida fazendo a razão entre a densidade aparente (ρ_A) e a densidade teórica (ρ_T) [94]:

$$\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T}. \quad (3.1)$$

A densidade aparente é obtida utilizando-se o método de Arquimedes, que relaciona o peso da amostra imerso em um determinado líquido de densidade conhecida (neste trabalho foi utilizado água destilada) com o peso desta mesma amostra em atmosfera livre. A expressão para tal densidade é escrita como sendo:

$$\rho_A = \rho_l \frac{m_s}{m_s - m_i}, \quad (3.2)$$

sendo ρ_l a densidade do líquido utilizado; m_s é a massa da amostra na atmosfera livre; e m_i é a massa da amostra imersa no líquido [94].

A densidade teórica é a densidade da célula unitária do cristal, ou seja, a razão entre a massa dos átomos que constituem a célula unitária e o volume da célula. O volume da célula unitária é obtido por meio dos parâmetros de rede fornecidos pelo resultado do refinamento estrutural da amostra e a massa da célula unitária pode ser encontrada como sendo:

$$m_c = \frac{N \cdot M}{N_a}, \quad (3.3)$$

sendo m_c a massa da célula unitária; N o número de átomos da célula unitária; M a massa atômica total; e N_a é a constante de Avogrado. De forma que a densidade teórica pode ser escrita como:

$$\rho_T = \frac{m_c}{V}, \quad (3.4)$$

sendo V o volume da célula unitária, que para o caso da célula com simetria ortorrômbica é basicamente a multiplicação dos parâmetros de rede, $V = a \times b \times c$.

3.4 Refinamento Estrutural

3.4.1 Método de Rietveld

Este é um método que nos possibilita extrair informações detalhadas das estruturas cristalinas de amostras por meio do ajuste de um difratograma. Para a realização do

refinamento estrutural foi utilizado o *software* RIETAN-FP [95].

Neste método os refinamentos são implementados por meio do método dos mínimos quadrados. As iterações são realizadas até se obter uma boa concordância entre todo o padrão de difração experimental e o padrão calculado. A função de ajuste considera simultaneamente os modelos da estrutura cristalina, efeitos óticos da difração, fatores instrumentais e outras características experimentais que podem ser modeladas [96].

O padrão de difração de um material cristalino pode ser pensado como uma coleção de perfis de reflexões individuais, dos quais cada um desses perfis guarda consigo dados sobre as alturas, posições e largura dos picos. A área total de cada pico é proporcional à intensidade de Bragg, I_i ; onde i representa os índices de Miller. I_i é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_{k,j}|^2$, que será discutido ainda nesta seção.

Como dito anteriormente, o objetivo do método é minimizar a função residual dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (I_i^{Exp} - I_i^{Calc})^2, \quad w_i = \frac{1}{I_i^{Exp}} \quad (3.5)$$

onde I_i^{Exp} é a intensidade que foi obtida pelo difratômetro de raios X e I_i^{Calc} é a intensidade calculada e que é igual a:

$$I_i^{Calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (3.6)$$

Analisando os elementos da Equação (3.6) temos [96]:

- bkg_i : é a contribuição do *background* na intensidade, sendo ela uma consequência de fatores como: fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas, espalhamento de raios X no ar, entre outros;
- $S_F \sum_{j=1}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2}$: este fator soma as contribuições de cada fase existente na amostra, sendo S_F a intensidade do feixe; f_j fração do volume da fase; V_j^2 volume da célula da fase;
- L_k : Fator de *Lorentz* que leva em conta o espalhamento do feixe por um elétron e fatores trigonométricos, onde o efeito global destes fatores é decrescer a intensidade das reflexões que ocorrem em ângulos intermediários;
- $F_{k,j}$: expressa até que ponto a interferência das ondas espalhadas a partir de íons idênticos na base pode diminuir a intensidade do pico de *Bragg* associado ao vetor \mathbf{G} da rede recíproca. Quando $F_{k,j} = 0$ significa dizer que não há nenhuma reflexão para as coordenadas que levaram a esse valor. A intensidade desses picos é dada por $|F_{k,j}|^2$;
- A_j : é o fator de absorção, que normalmente é considerado constante para a geometria do instrumento, mais usado nos difratômetro de raios X ;
- $P_{k,j}$: fator da orientação preferencial, que surge quando há uma grande tendência dos cristalitos da amostra se orientarem em uma direção ou em algumas direções. Essas orientações podem causar distorções sistemáticas nas intensidades refletidas. O refinamento tenta modelar essas distorções;

- $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$: é uma função de perfil de reflexão. Está é a função matemática que definirá adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de *Bragg*. A partir do ajuste do perfil das reflexões de *Bragg* serão obtidas informações importantes contidas em um padrão de difração. Por exemplo: altura de picos de reflexão, posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. A função utilizada neste trabalho é uma convolução das funções Gaussiana e Lorentziana conhecida como a função Pseudo-Voigt modificada [97].

A qualidade do refinamento é medida pelos seguintes fatores:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{Exp} - I_i^{Calc})^2}{\sum_i w_i (I_i^{Exp})^2}}, \quad (3.7)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (I_i^{Exp})^2}}, \quad (3.8)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad \chi^2 = S^2 \quad (3.9)$$

o resíduo R_{wp} considera o erro associado a cada valor da intensidade. R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , sendo o N o número de pontos experimentais efetivamente utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados. S é chamado de “*goodness of fit - GOF*” e o quadrado de S é o fator que mede a diferença entre os pontos experimentais e a curva teórica (χ^2). Ao final do refinamento, quanto mais próximo de 1 o χ^2 estiver, mostram o quão bom está o refinamento [96].

3.4.2 Método da Máxima Entropia

Muitos dados obtidos por meio da difração de raios X podem ser tratados utilizando a transformada de Fourier das quantidades físicas de interesse. O inverso da transformada é normalmente calculada por ser relativamente simples e rápido, mas como os dados podem, nunca na prática, ser obtidos para todo o intervalo da variável da transformada e além de está sujeitos aos erros experimentais, outras alternativas para suprir essas lacunas foi o uso do método de análises baseado na ideia da máxima entropia [98].

O Método da Máxima Entropia (MEM - *maximum-entropy method*) lida com a distribuição da densidade eletrônica em alta resolução a partir de um número limitado de dados² da difração de raios X. O MEM pode ser interpretado como sendo a “imagem dos dados dos difratogramas” como se o MEM o fosse uma lente de imagem virtual que ajusta a imagem por meio de métodos computacionais [99, 100], como ilustrado na Figura 3.3.

O MEM é uma aproximação versátil para estimar um modelo a partir de uma limitada quantidade de informações fazendo uma maximização da entropia da informação sob restrições consistentes com quantidades físicas observadas.

Existem algumas variações do formalismo do MEM, e este trabalho segue o formalismo de Collins [20] baseado na expressão de Jaynes para a entropia de informação (S), e é dado como:

$$S = - \sum_{j=1}^{N_p} \rho_j \ln \left(\frac{\rho_j}{\tau_j} \right), \quad \rho_j = \frac{\rho_j^*}{\sum_{j=1}^N \rho_j^*}. \quad (3.10)$$

²O MEM serve também para as análises por difrações de nêutrons.

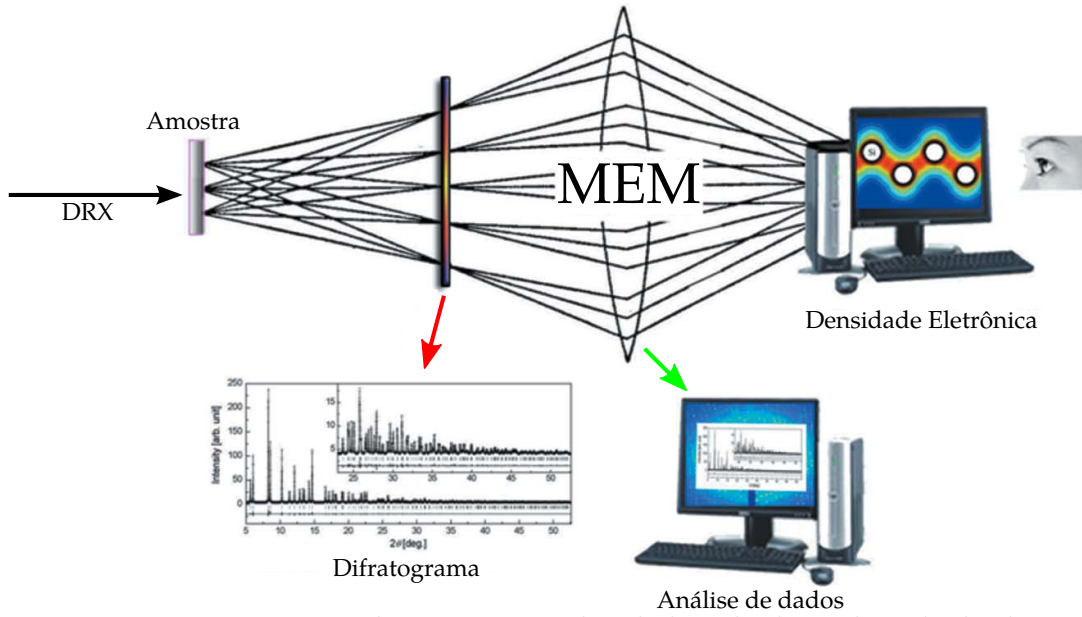


Figura 3.3 – Esquema do tratamento dos dados obtidos pelo método de Rietveld para a reconstrução da densidade eletrônica de alta resolução. Figura adaptada da referência [99].

onde na análise do MEM pela difração de raios X a densidade eletrônica é representada por *pixels*, que ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c são N_a , N_b e N_c , e $N_p = N_a \cdot N_b \cdot N_c$ é o número total de *pixels* no interior da célula unitária, ρ_j representa a densidade eletrônica normalizada na posição \mathbf{r}_j , ρ_j^* é a densidade na direção \mathbf{r}_j e τ_j é a densidade normalizada em \mathbf{r}_j derivada da informação prévia [100]. A entropia é maximizada sob a restrição C pelo método de multiplicadores de Lagrange indeterminado, de tal forma que pode-se definir a função de Lagrange (Q) como:

$$Q = S - \lambda C - \mu \left(\sum_{j=1}^{N_p} \rho_j - 1 \right), \quad (3.11)$$

onde Q é maximizada por meio de iterações computacionais em relação a ρ e os dois multiplicadores de Lagrange, sendo que:

$$\rho_j > 0, \quad (3.12)$$

evitando os *pixels* da densidade eletrônica apresentarem valores negativos. A restrição C é dada por:

$$C = \frac{1}{M_F} \sum_{K=1}^{M_F} \left[\frac{|F(\mathbf{h}_K) - F_o(\mathbf{h}_K)|}{\sigma(|F_o(\mathbf{h}_K)|)} \right]^2, \quad (3.13)$$

onde M_F é o número total de reflexões de fases conhecidas $F(\mathbf{h}_K)$ é o fator de estrutura calculado para as reflexões \mathbf{h}_K , $F_o(\mathbf{h}_K)$ é o fator de estrutura observado e $\sigma(|F_o(\mathbf{h}_K)|)$ é o desvio padrão estimado do fator de estrutura observado. A restrição de normalização das densidade eletrônica, contendo o número total de elétrons na célula unitária, é dada por:

$$\sum_{j=1}^{N_p} \rho_j = 1. \quad (3.14)$$

Para a otimização, neste trabalho foi utilizado o algoritmo de memória limitada Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [101] (L-BFGS) implementado pelo *software* Dysnomia [102], de forma que a convergência é alcançada quando:

$$\sum_{j=1}^{N_p} \rho_j \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_j} \right)^2 < \varepsilon, \quad (3.15)$$

onde ε é um valor pequeno, o qual, por padrão é definido como sendo 2×10^{-4} .

Portanto, o MEM consiste em procurar a distribuição de probabilidade que maximiza a entropia da informação. Sua aplicação na cristalografia está aliada ao método de Rietveld que oferece um estudo mais preciso nas posições dos átomos que compõem a estrutura cristalina, servindo de base ao modelo para o MEM com parâmetros estruturais bem ajustados [99].

A Figura 3.4 é um esquema do procedimento do MEM aliado com Método de Rietveld no tratamento dos dados de DRX para o refinamento da estrutura cristalina e na obtenção das densidades eletrônicas de alta resolução no interior da cela unitária, e quando a condição apresentada na Equação (3.15) é satisfeita, são então geradas as densidades eletrônicas.

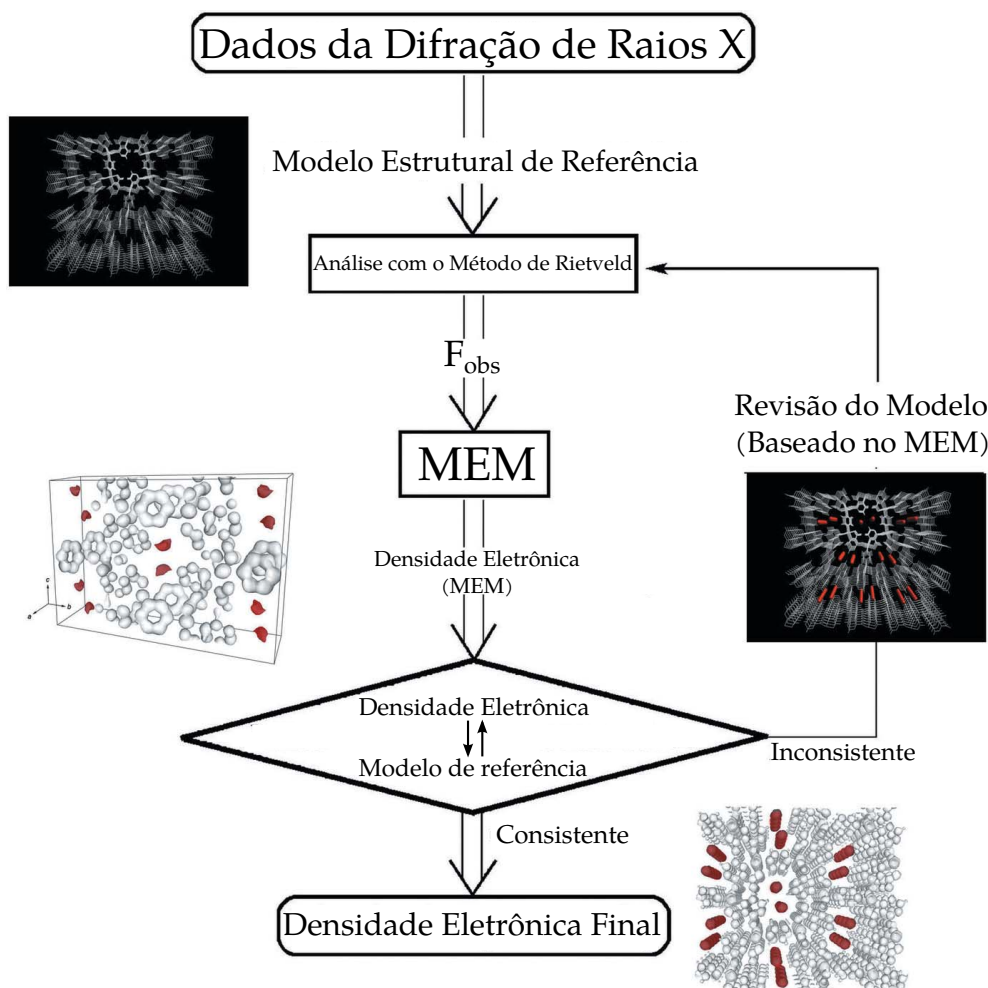


Figura 3.4 – Procedimento com MEM aliado ao método de Rietveld para obtenção dos mapas de densidade eletrônica de alta resolução. Figura adaptada da referência [99].

3.5 Caracterização Dielétrica

Esta é uma técnica utilizada para caracterizar o comportamento dos materiais iônicos, semicondutores, dielétricos e dispositivos eletrônicos. A técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico (neste trabalho foi utilizado uma tensão alternada e com frequência variável) e observar a resposta resultante. Quando um campo alternado é aplicado num dielétrico, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação, de forma que os dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia, denominado como relaxação dielétrica. A grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade dielétrica que é dada por [103]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3.16)$$

sendo a parte real ε' a permissividade relativa, e a parte imaginária ε'' é o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia (ou tangente de perda), sob a forma de calor, pode ser descrita pela expressão:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (3.17)$$

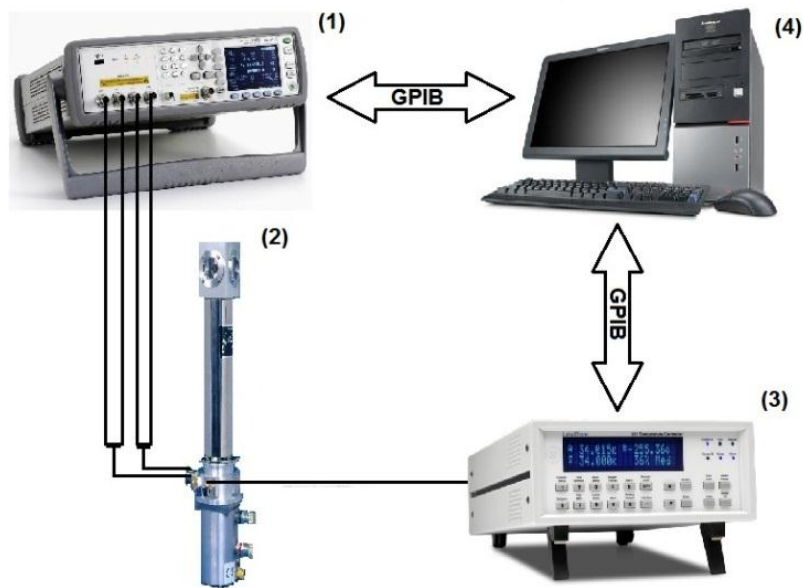


Figura 3.5 – Representação esquemática para as medidas da permissividade elétrica. (1) Analisador de impedância modelo LCR-meter Agilent E4980A, (2) Criostato (Janis CCS-400H/204), (3) controlador de temperatura LakeShore 331 e (4) um computador para a leitura e registro dos dados.

Um esquema de como a caracterização dielétrica foi realizada está na Figura 3.5. A amostra fica dentro do criostato e o analisador de impedância mede a admitância complexa

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = G(\omega) + iB(\omega) \quad (3.18)$$

onde G é a condutância e B a susceptância para cada valor da frequência que é variada de 20 Hz até 2 MHz para vários pontos da temperatura entre 100 K e 500 K. O computador é utilizado para fazer a integração dos equipamentos, fazer as leituras e registrar os dados.

Estes dados podem ser convertidos em permissividade elétrica utilizando-se a relação de admitância de um capacitor com uma capacitância geométrica C_o [104]:

$$Y^* = i\omega\varepsilon^*C_o = i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')C_o = i\omega\varepsilon'C_o + \omega\varepsilon''C_o, \quad (3.19)$$

sendo $\omega = 2\pi f$ a frequência angular, $C_o = \frac{\varepsilon_o A}{l}$, ε_o a permissividade no vácuo, l a espessura da amostra, e A a área do eletrodo depositado na amostra. Isolando as permissividades real e imaginária, temos:

$$\varepsilon' = \frac{Bl}{\omega A \varepsilon_o}, \quad (3.20)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gl}{\omega A \varepsilon_o}, \quad (3.21)$$

como durante a medida os valores de B e G são encontrados, é sabido o valor da área, espessura e frequência utilizada, podemos encontrar os valores das permissividades. A impedância é representada como um número complexo de forma:

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (3.22)$$

e utilizando a relação:

$$Z^* = (\mu\varepsilon^*)^{-1}; \quad \mu = i\omega C_o \quad (3.23)$$

podemos encontrar os valores da parte real e imaginária da impedância [104].

3.6 Caracterizações Magnéticas

O magnetômetro utilizado neste trabalho foi o “*Superconducting Quantum Interference Device*” (SQUID) tem se tornado nos últimos anos um dos principais métodos para medidas de magnetização e fluxo magnético muito pequenos, podendo alcançar uma sensibilidade para variações de momento magnético de até 10^{-7} emu [105]. Neste trabalho, este equipamento foi utilizado com a finalidade de se determinar a magnetização em função da temperatura utilizando o protocolo “*Zero Field Cooling*” (ZFC) e “*Field Cooling*” (FC), susceptibilidade magnéticas e das curvas de histerese magnéticas.

O princípio de funcionamento deste equipamento consiste no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica [106].

Um esquema de um magnetômetro SQUID pode ser visto na Figura 3.6. Ele possui um ímã supercondutor que gera um campo magnético da mesma forma que as bobinas de um eletroímã, um gradiômetro que filtra o fluxo magnético da amostra, um SQUID, uma bobina de cancelamento e um sistema de resfriamento [106].

3.7 Medida do Efeito Magnetoelétrico Linear e Não-Linear

O efeito magnetoelétrico é definido de forma geral como sendo o fenômeno da indução de uma polarização elétrica através da aplicação de um campo magnético externo. O efeito inverso também ocorre, ou seja, um efeito de magnetização pode ser induzido através da

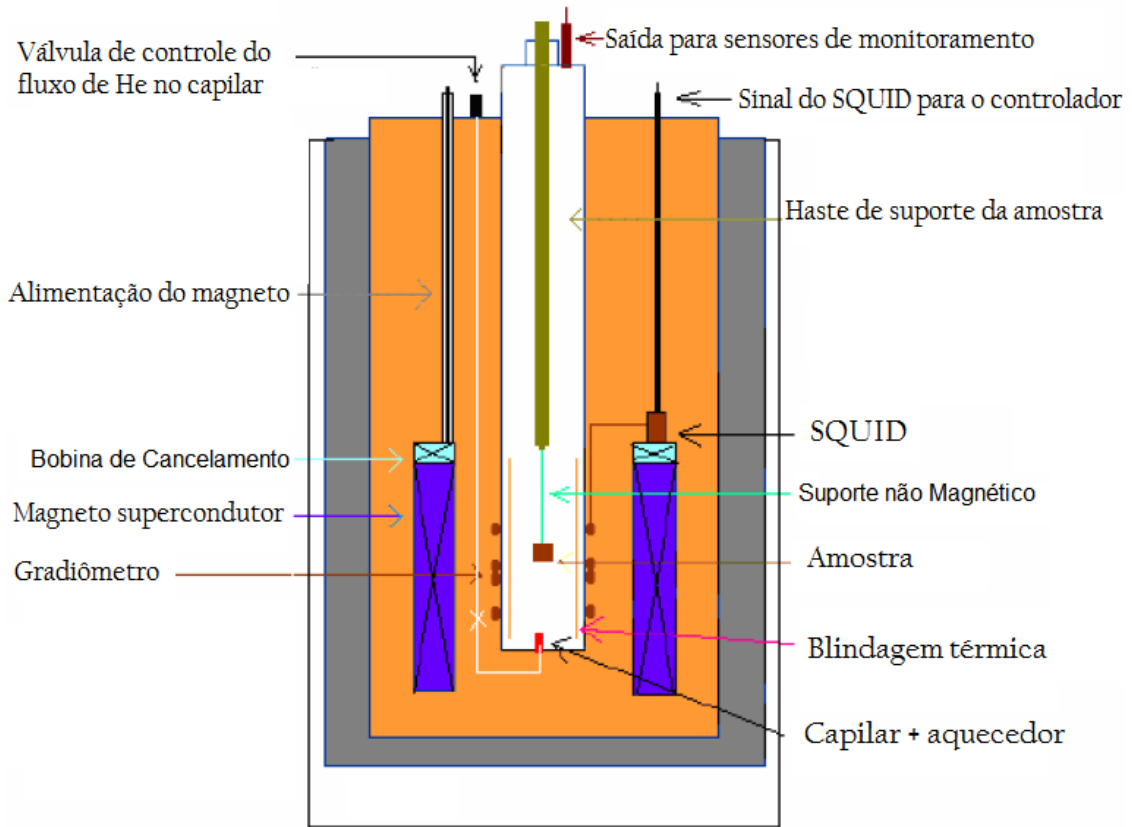


Figura 3.6 – Esquema de um magnetômetro SQUID [106].

aplicação de um campo elétrico externo. As contribuições para o efeito magnetoelétrico são derivadas da energia livre de Gibbs dos materiais:

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 = & P_i E_i + M_i H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 (\chi_e)_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 (\chi_m)_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k + \dots
 \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde P_i e M_i são a polarização e a magnetização espontâneas, ϵ_0 e μ_0 são a permissividade e a permeabilidade no vácuo e ϵ_{ij} e μ_{ij} são a permissividade elétrica e a susceptibilidade magnética, respectivamente.

A diferenciação da energia livre de Gibbs no leva à polarização elétrica

$$P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (3.25)$$

e à magnetização

$$M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (3.26)$$

O tensor α representa o efeito magnetoelétrico linear. Os efeitos não lineares são representados pelos tensores β e γ .

A Figura 3.7 mostra o arranjo experimental que será utilizado para as medidas dos coeficientes magnetoelétrico elétrico linear e não-linear em função do campo magnético DC aplicado.

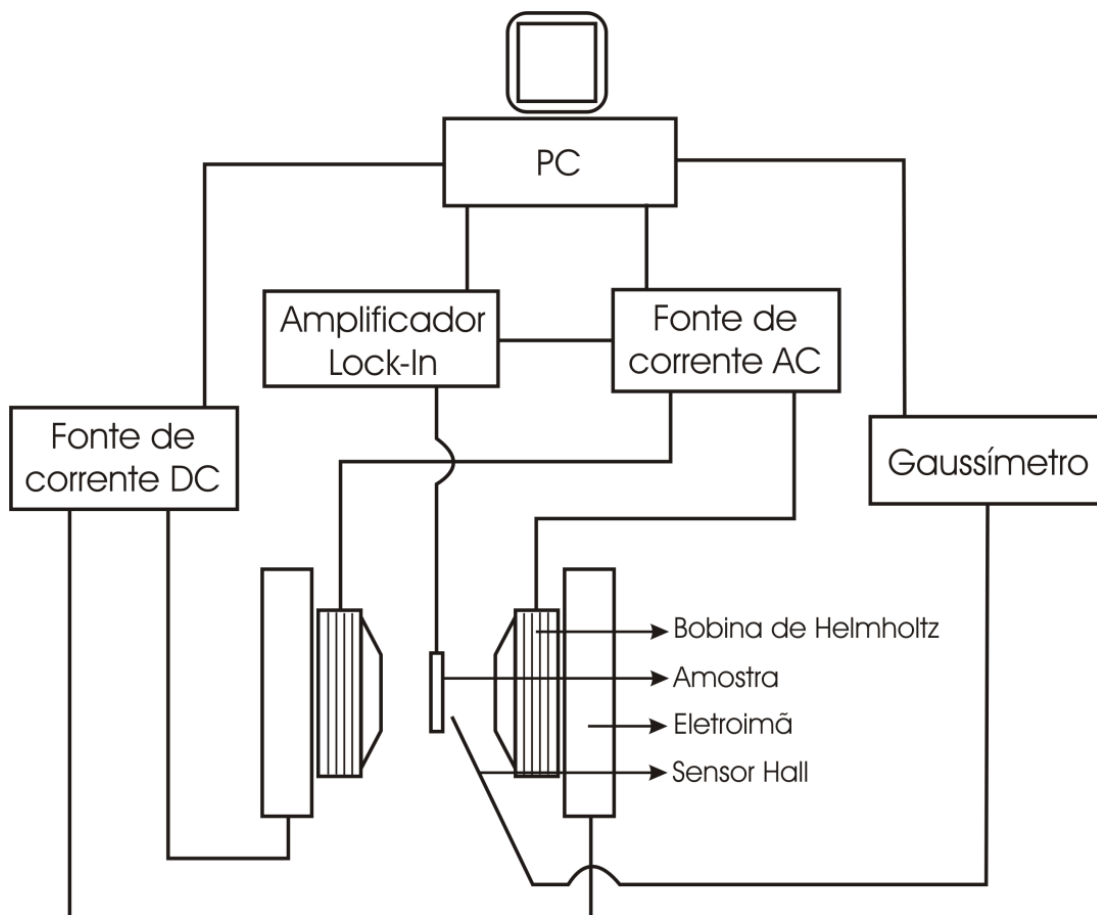


Figura 3.7 – Diagrama de blocos da configuração experimental para caracterização magnetoelétrica. A fonte de corrente DC fornece uma corrente elétrica contínua ao eletroímã para a produção de um campo magnético contínuo, enquanto que a fonte de corrente AC fornece uma corrente elétrica oscilante as bobinas de Helmholtz para a produção de um campo magnético oscilante. Ambos os campos são monitorados por um sensor Hall e a resposta ME é medida com um amplificador Lock-In. Os dados são registrados automaticamente por um computador [107].

Procedimentos Experimentais e Teóricos

Para as análises da fase AlFeO_3 , foram utilizados neste trabalho recursos experimentais, desde a fabricação dos corpos cerâmicos até as caracterizações magnéticas, dielétricas e magnetoelétricas. Para os recursos teóricos, foi utilizado a teoria do funcional da densidade (DFT) a fim de complementar as análises e também serão apresentados nesta seção quais foram as condições usadas para as realizações das simulações.

4.1 Processamento dos corpos cerâmicos

Os precursores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possuem uma simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $R\text{-}3c$. Em ambos os sistemas os sítios catiônicos pertencem a um ambiente de oxigênio octaédrica, como apresentada na Figura 4.1. Ao formar a fase AlFeO_3 , durante a sinterização, o novo sistema passa a ter 3 sítios catiônicos com ambiente de oxigênios octaedrais e um tetraedral.

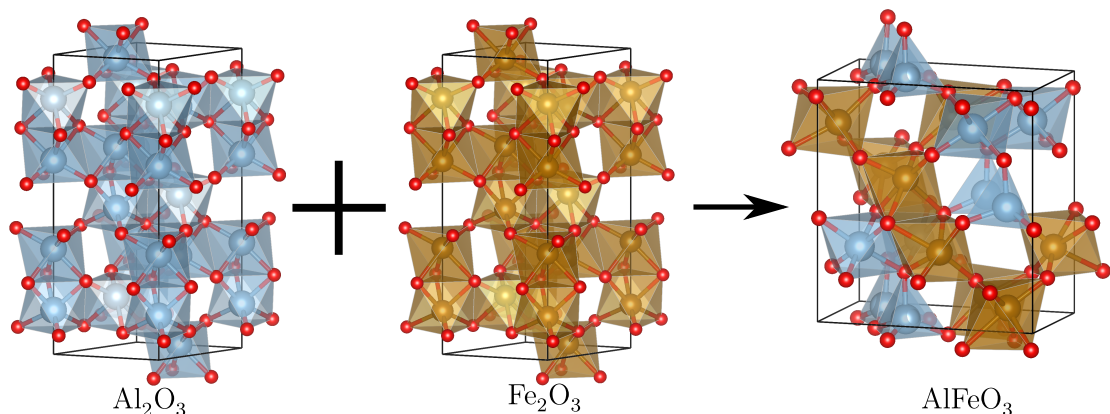
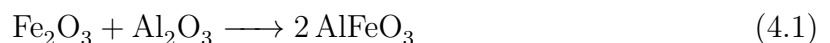


Figura 4.1 – Diagrama dos cristais dos precursores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Após a sinterização forma a fase AlFeO_3 .

Os pós utilizados nas análises e na fabricação dos corpos cerâmicos de AlFeO_3 (AFO) foram processados a partir de pós de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*Alfa Aesar*, 99,9%) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Aldrich*, 99,7%). Eles foram misturados estequiometricamente segundo a equação:



A pesagem das massas dos pós de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada numa balança analítica de precisão e em seguida os pós foram depositados em um vaso de moagem para

serem misturados/moídos em um moinho de altas energias (*Retsch PM 100*). O vaso de moagem e as esferas utilizadas foram ambas de zircônio, com razão entre a massa da amostra e a massa das esferas de 1:17. Os pós foram submetidos ao processo de moagem durante 1 hora a uma velocidade de 300 RPM¹.

Com os pós moídos, as amostras foram conformadas a frio em formato de cilindros com 5 mm de diâmetro e 15 mm de espessura, moldadas em uma prensa uniaxial a frio e posteriormente prensadas isostaticamente com uma pressão de 120 MPa por 30 minutos.

Após o processo de prensagem as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. De acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura 2.28a a temperatura deve ser entre 1325 a 1500 °C. Realizados vários testes de temperatura e tempo de sinterização, a configuração que foi possível a obtenção da fase AlFeO_3 de forma pura foi a configuração composto por uma rampa de aquecimento igual a 10 °C/min partindo da temperatura ambiente até 1450 °C, permanecendo por 6 horas nessa temperatura e finalizando com o resfriamento conforme a inércia térmica do forno.

Mais duas diferentes composições foram realizadas para a obtenção do composto AFO. Foram feitos dopagens de 2 at.% dos pós de Nb_2O_5 (*Alfa Aesar*, 99,9%) para a formação do $\text{AlFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ (AFONb) e dos pós de MnO_2 (*Aldrich*, 99,9%) para a formação do $\text{AlFe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_3$ (AFOMn). A síntese desses compostos foram realizados nas mesmas condições do AFO descritas acima.

A substituição dos íons de Fe^{3+} pelos íons de Nb^{5+} e Mn^{4+} foram realizadas para que houvesse uma melhora na parte elétrica e magnética, respectivamente.

4.2 Caracterizações das cerâmicas AlFeO_3

4.2.1 Caracterizações Estruturais

O estudo da estrutura cristalina das amostras a base de AlFeO_3 foram realizadas por difração de raios X (*Shimadzu XRD 7000*; radiação de Cu-K_α) seguido do refinamento estrutural pelo método Rietveld. Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$ com passo de $0,01^\circ$ para todas as amostras deste trabalho. Para a realização das medidas, foram utilizados pós macerados ao invés do *bulk* para evitar a direção preferencial nos difratogramas.

Para a realização do refinamento estrutural via método de Rietveld, foi utilizado o *software* RIETAN-2000 [95] com a função Pseudo-Voigt modificada [97] e para o refinamento do *background* foi utilizado o método dos mínimos quadrados via os polinômios de legendre. Foram inicialmente utilizados os dados cristalográficos encontrados por F. Bouree *et al.* [16] que foi apresentado na Tabela 2.3.

4.2.2 Caracterizações Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas com as amostras em pó em um *superconducting quantum interference device* (*SQUID - Quantum Design*)² para diferentes temperaturas, frequências e campos magnéticos AC e DC.

¹Estudos anteriores realizados pelo grupo mostraram que não haviam diferenças para a formação da fase AlFeO_3 tanto na razão massa:bola quanto na velocidade e tempo de moagem.

²As medidas foram realizadas pelo Dr. Adelino Aguiar Coelho no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp.

4.2.3 Caracterizações Elétricas e Dielétricas

Caracterização Dielétrica

Para a realização das caracterizações dielétricas as amostras foram polidas e em seguida atacadas termicamente³ a uma temperatura de 1000 °C por 5 minutos, a uma taxa de 5 °C/min. Ao serem resfriadas até a temperatura ambiente, foram depositadas sobre a superfícies, utilizando a técnica de “sputtering”, camadas condutoras de ouro, de forma a se comportarem semelhantes a um capacitor de placas paralelas.

As curvas das permissividades elétricas real e imaginária em função da temperatura foram realizadas com o auxílio de um analisador de impedância (*Precision LCR-Meter Agilent E4980A*) acoplado a um criostato (*Janis CCS-400H/204*), e um controlador de temperatura (*LakeShore 331 Temperature Controller*) que fez o controle do aquecimento/resfriamento a uma taxa de 1 K/min. As medidas foram realizadas em um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz à 2 MHz.

Caracterização Piroelétrica

Para a realização das medidas piroelétricas, as amostras inseridas num criostato (*Sumitomo Cryogenics*) foram previamente pre-polarizadas durante o resfriamento da temperatura ambiente até 100 K a uma taxa de 2 K/min com um campo elétrico aplicado de 100 V, com a utilização de uma fonte DC HP *4140B pA meter* e um controlador de temperatura *Lake Shore 331*. A corrente de despolarização piroelétrica foi então obtida aquecendo a amostra a uma taxa constante de 2 K/min de 100 a 260 K.

Caracterização da Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica foi obtida usando um eletrômetro *Keithley 6514*. Uma câmara de isolamento acústico, eletromagnética e com sistema antivibração foi utilizado para o isolamento da amostra e assim diminuir os ruídos externos no sinal de medida. Para a realização da medida foi fornecido durante a medida uma tensão de 1 V utilizando uma fonte de tensão.

4.2.4 Caracterizações Magnetoelétricas

Para a realização das medidas magnetoelétricas (ME) a amostra foi inicialmente pre-polarizada com um campo elétrico de 100 V. Para a obtenção do coeficiente de voltagem ME, aplicou-se na amostra ambos os campos magnéticos AC ($h_{ac} = 1-20$ Oe, com frequências 100 Hz – 10 kHz) e DC (H_{bias}). O campo h_{ac} foi gerado por uma corrente elétrica aplicada numa bobina de Helmholtz usando um gerador de funções digital 6-1/2 dígitos (*Fluke 8845A*). A bobina foi posta dentro de um criostato mantido sob vácuo. O campo H_{bias} foi gerado por um eletroímã DC e a intensidade do campo foi medida utilizando um gaussímetro *Walker Scientific Inc. MG-4D*. Os campos magnéticos foram aplicados paralelos entre eles e perpendiculares ao eixo da amostra. O controle do resfriamento e aquecimento foi feito pelo controlador de temperatura *LakeShore 331*. A resposta da voltagem ME foi obtida através de um amplificador *Lock-in* digital SR850 e medida em função da intensidade dos campos (h_{ac} e H_{bias}), frequência e temperatura.

³A intenção do ataque térmico é para diminuir a condutividade da amostra procurando fechar alguns poros da superfície. Como a temperatura de sinterização é 1450 °C, a temperatura usada para o ataque térmico não afetara na fase AlFeO₃ e nem criara uma segunda fase.

Primeiramente, antes de iniciar as medidas, as amostras foram submetidas a um alto campo ($H_{bias} = 3,5$ kOe) até a saída da tensão alcançar o equilíbrio. Em seguida, iniciaram-se as medidas diminuindo o campo H_{bias} de 3,5 kOe até -3,5 kOe e então retornando para $H_{bias} = 3,5$ kOe.

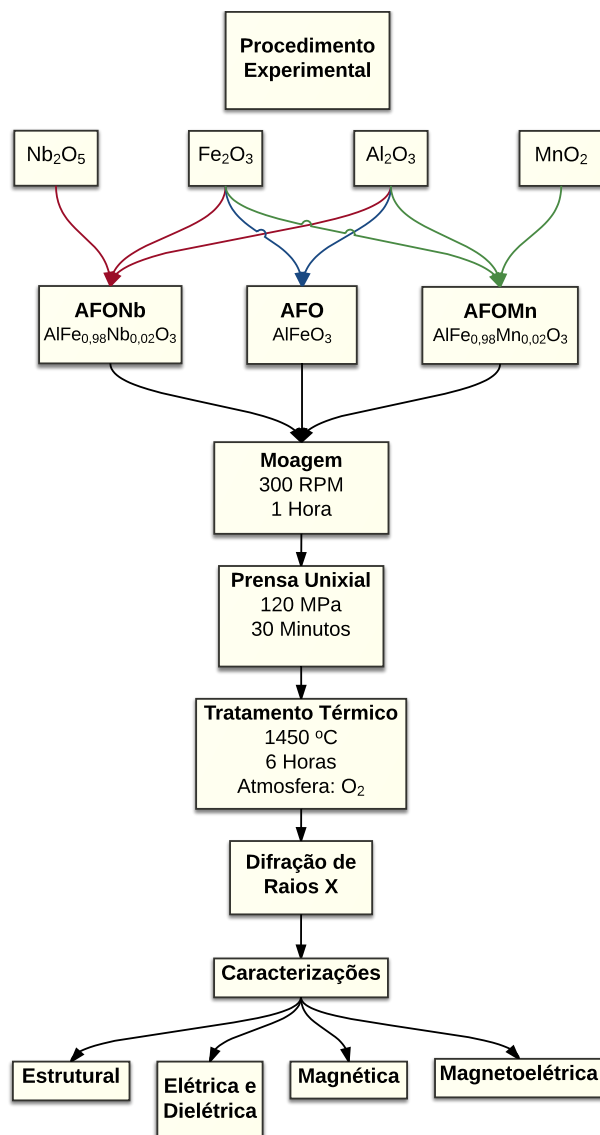


Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental.

4.3 Condições das Simulações

A fim de obter mais esclarecimentos sobre o complexo comportamento eletrônico da fase AlFeO_3 , cálculos *ab initio* foram realizados por meio do *software* SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [31]. O SIESTA é um código totalmente autoconsistente baseado na teoria do DFT e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos. As geometrias moleculares e as estruturas eletrônicas foram obtidas realizando cálculos de primeiros princípios com a aproximação do gradiente generalizado

(GGA) utilizando a implementação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [47] incluindo a polarização dos *spins*.

Foi utilizada uma energia de corte (*Mesh CutOff*⁴) de 500 Ry para as bases do plano de ondas. Nas integrações sobre as zonas de *Brillouin* para o cristal ortorrômbico foi utilizado um *grid* de $3 \times 3 \times 3$ pontos **k**. Esses parâmetros foram suficientes para resultar numa boa convergência da energia total. Os testes realizados para otimização e confiabilidade das simulações estão no Apêndice A. Os pseudopotenciais usados nas simulações foram desenvolvidos por Rivero *et al.* [50] devido estarem otimizados e possuem a estrutura de bandas dos átomos de ferro e alumínio muito similar com as estruturas de bandas do sistema com todos os elétrons [109].

Durante as simulações algumas características tais como o ordenamento antiferromagnético entre os sítios Fe1 e Fe2, ausência de defeitos na estrutura, significando que não há vacâncias no sistema ou desordem estrutural entre os íons de Fe³⁺ e Al³⁺ foram considerados.

No SIESTA é preciso especificar todos os elétrons pertencentes na célula unitária, de forma que para a realização da simulação da amostra AFO, foram explicitados os 40 átomos. Mas para a realização das simulações das amostras AFOMn e AFONb foi preciso utilizar uma supercélula afim de que fosse possível adicionar 2% de Mn e Nb nos respectivos sistemas, sendo que essas substituições somente ocorreram no sítio Fe1. Para essas amostras foram utilizadas 6 células unitárias, totalizando 240 átomos, o que eleva bastante o custo computacional. Devido a isso foi necessário a diminuição do *Mesh CutOff* para 300 Ry e utilizando um *grid* de $1 \times 1 \times 1$ de pontos **k**. Os dados cristalográficos usados nas simulações foram os obtidos pelo método de Rietveld.

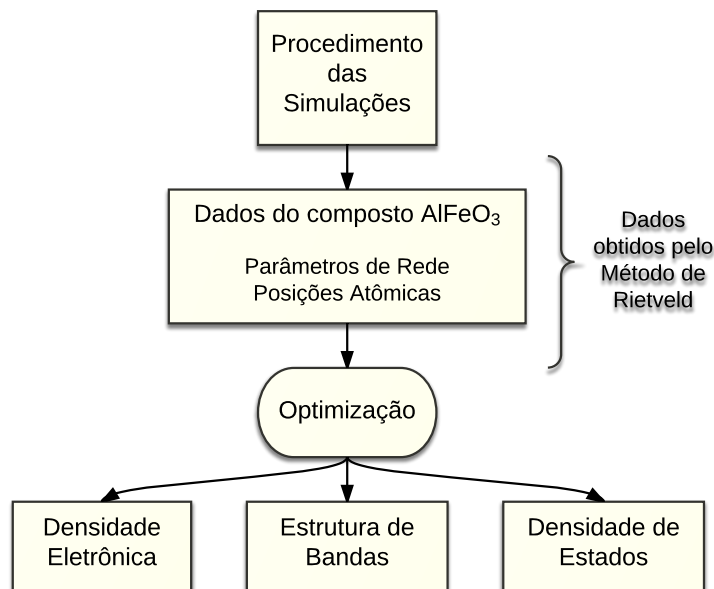


Figura 4.3 – Fluxograma do procedimento teórico.

⁴A energia de corte corresponde a qualidade da malha (*grid*) do espaço real, de forma que todas as ondas planas periódicas com energia cinética mais baixa que a energia de corte, pode ser representado no *grid* sem distorções. Quanto maior o valor para esse parâmetro uma melhora no *grid* no espaço real é obtida assim como resultados mais precisos [108].

Resultados e Discussão

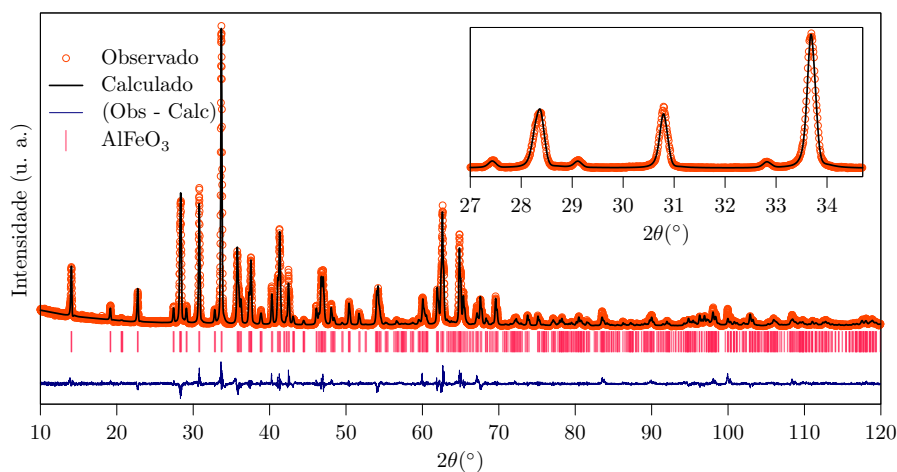
5.1 Análises Estruturais dos compostos baseados no AlFeO_3

A Figura 5.1a, juntamente com a Tabela 5.1, apresenta os resultados do refinamento estrutural da amostra AFO. É possível observar, pelo padrão de difração, que a fase AlFeO_3 foi formada e que não há presença de fases secundárias. Foi obtido um excelente ajuste para a amostra AFO, tendo $\chi^2 = 2,87$ e com pequenas variações nos parâmetros de rede e nas posições atômicas em relação aos dados apresentado na seção 2.6 na Tabela 2.3.

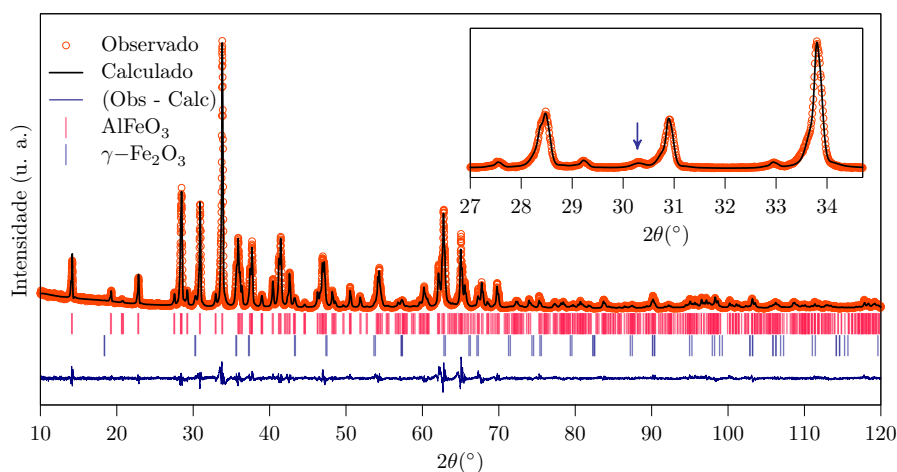
A Tabela 5.1 apresentam dados cristalográficos da amostra AFO. Durante o refinamento foram consideradas as desordens na estrutura entre os sítios catiônicos. Observamos que os sítios Fe1, Fe2, Al1 e Al2 são ocupados por aproximadamente 76%, 68%, 4% e 6% dos íons de Fe^{3+} , respectivamente, enquanto que para os íons de Al^{3+} temos para cada sítio uma quantidade de aproximadamente 16%, 18%, 89% e 94%, respectivamente.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede, posições atômicas, ocupações de sítios e os fatores de confiabilidade obtidos via refinamento pelo método de Rietveld para a amostra AFO.

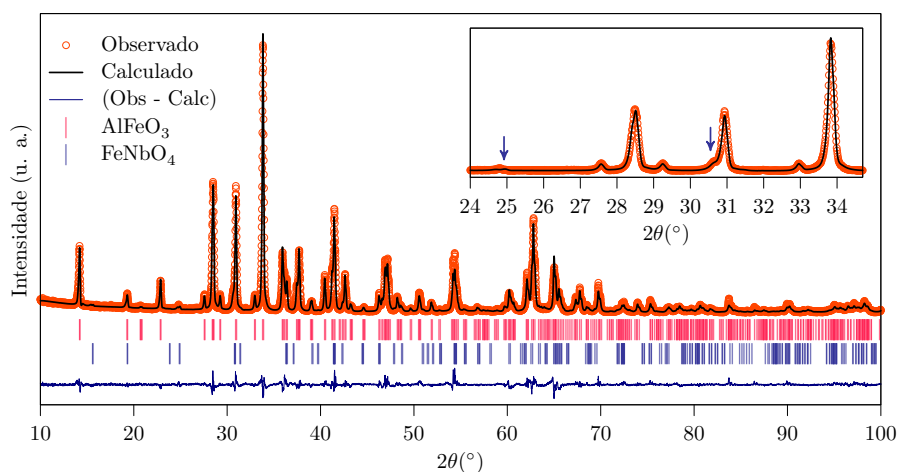
Dados Cristalográficos da amostra AFO						
Simetria	Ortorrômico	Posições Atômicas / Ocupação				
Grupo Espacial	$Pna2_1$	Sítio	x/a	y/b	z/c	Occ
a	4,9886(1) Å	Fe1/Al	0,1833(8)	0,1519(5)	0,5762(1)	0,7631(6)/0,1604(6)
b	8,5597(2) Å	Fe2/Al	0,6695(6)	0,0316(3)	0,7921(1)	0,6836(4)/0,1846(4)
c	9,2513(2) Å	Al1/Fe	0,1779(1)	0,1570(1)	0,0005(1)	0,8879(8)/0,0444(8)
Volume	395,35(1) Å ³	Al2/Fe	0,8130(9)	0,1630(5)	0,3008(1)	0,9456(7)/0,0662(7)
Densidade Aparente	4,135 g/m ³	O1	1,0082(3)	0,3244(2)	0,4455(2)	0,7587(1)
Densidade Relativa	93,98%	O2	0,4863(2)	0,4992(2)	0,4311(2)	0,8446(2)
Fatores de Confiabilidade		O3	0,6578(3)	1,0047(1)	0,2000(2)	1,0
R_p	16,0 %	O4	0,1780(3)	0,1650(2)	0,2000(2)	0,9120(2)
R_{wp}	18,0 %	O5	0,8549(3)	0,1681(1)	0,6756(2)	1,0
χ^2	2,87	O6	0,5167(1)	0,1761(1)	0,9510(5)	0,9800(1)



(a) AFO



(b) AFOMn



(c) AFONb

Figura 5.1 – Padrões de difração de raios X de pó refinados pelo método Rietveld para os compostos (a) AlFeO_3 , (b) AFOMn e (c) AFONb . Os gráficos inseridos mostram a ampliação no pico principal e as setas os picos das fases secundárias.

As análises estruturais dos compostos AFOMn e AFONb também foram realizadas a partir do refinamento pelo método de Rietveld. Em ambos compostos foram obtidos bons ajustes, com um $\chi^2 = 2,95$ e $\chi^2 = 4,35$ respectivamente. Na Figura 5.1b e 5.1c são apresentados os padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld para as amostras AFOMn e AFONb, respectivamente. Na Tabela 5.2 são apresentados os dados dos parâmetros de rede das amostras.

Tabela 5.2 – Principais dados obtidos pelo método Rietveld das amostras de AlFeO_3 , AFOMn e AFONb.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2
AlFeO_3	4,9886(1)	8,5597(2)	9,2513(2)	395,04(1)	2,87
AFOMn	4,9796(1)	8,5431(2)	9,2391(2)	393,04(2)	2,95
AFONb	4,9847(1)	8,5530(2)	9,2401(2)	393,94(2)	4,35

Para as amostras AFONb e AFOMn foi possível a obtenção da fase AlFeO_3 em ambas, mas com pequenas porcentagens de fases secundárias. A dificuldade da obtenção exclusiva da fase AlFeO_3 durante o processo de síntese já foi bastante discutida na literatura [16, 17, 55, 56, 84–89].

Para AFONb houve a formação de 4,47 ($\pm 0,11$)% do composto FeNbO_4 . Na tentativa de eliminar essa fase secundária foi preciso realizar outro tratamento térmico, na qual a amostra foi aquecida com a mesma configuração das outras amostras, ou seja, foi aquecida a 1450 °C por 6 horas, e ao invés de se reduzir a temperatura, foi aumentada para 1475 °C e permaneceu por mais 1 hora, para depois ser resfriada conforme a inércia térmica do forno. Outras configurações foram realizadas a fim de eliminar a fase secundária, mas essa foi a que apresentou um menor percentual da fase secundária.

Na tentativa de se verificar se houve alguma substituição de íons de Fe por íons de Nb, fizemos a comparação dos respectivos raios iônicos. O raio iônico, com o número de coordenação igual a VI para o $\text{Nb}^{5+} \approx 0,078$ nm enquanto o $\text{Fe}^{3+} \approx 0,069$ nm na configuração de *low spin* e de $\text{Fe}^{3+} \approx 0,078$ na configuração de *high spin* [110]. Pela Tabela 5.2 podemos verificar que com a adição dos íons de Nb^{5+} ao invés de um aumento dos parâmetros da rede, houve uma diminuição, significando que os íons de Nb^{5+} não foram substituídos nos sítios Fe1 ou Fe2 devido a formação da fase secundária FeNbO_4 .

Para a formação da cerâmica AFOMn, a fase secundária é devido ao surgimento do composto $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, apresentando 4,15 ($\pm 0,12$)%. Pela Tabela 5.2 podemos comparar que para a substituição dos íons de Mn^{4+} acarretou uma diminuição de todos os parâmetros de rede. Tendo em vista que o raio iônico do $\text{Mn}^{4+} \approx 0,067$ nm é menor que o $\text{Fe}^{3+} \approx 0,069$ nm, era de se esperar essa redução volumétrica do composto [110].

Utilizando o *software* VESTA [111] foi possível calcular os ângulos que há entre cada sítio catiônico conectados por um ânion de oxigênio, como apresentados na Figura 5.2.

Como já foi discutido na seção 2.6, a fase AlFeO_3 possui uma estrutura antiferromagnética e os ordenamentos magnéticos estão em sentidos opostos devido às interações de supertroca. Como podemos observar nas Figuras 5.2a à 5.2c, os ângulos entre os sítios catiônicos Fe1 e Fe2 podem ser próximos de 180°, quando o ânion intermediário é o O1.

Entretanto, a fase AlFeO_3 possui uma estrutura desordenada¹, tornando-se ferrimagnético devido aos íons de Fe^{3+} poderem ocupar ambos os sítios Al1 e Al2, e os íons de

¹Como discutido na seção [Revisão Bibliográfica sobre o \$\text{AlFeO}_3\$](#) .

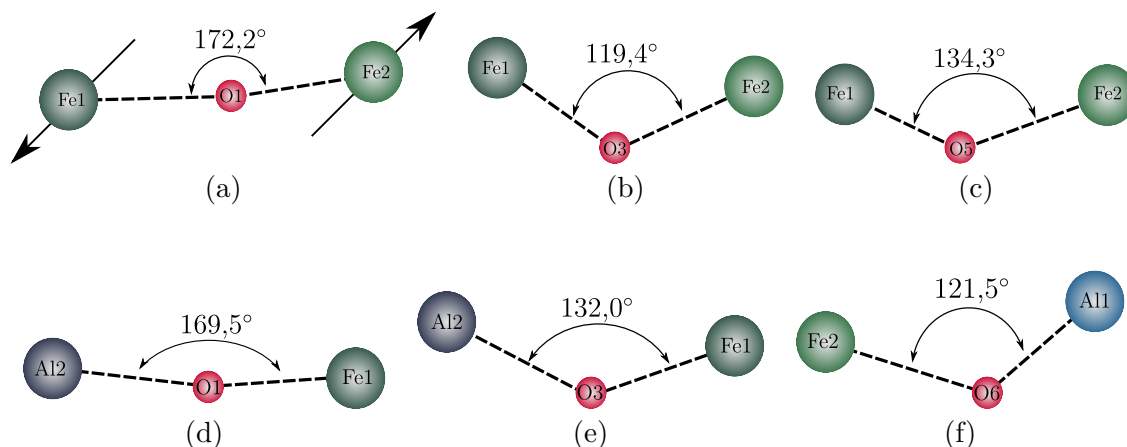


Figura 5.2 – Diagrama esquemático mostrando os ângulos entre os diferentes sítios de cátions por meio dos sítios de oxigênios do composto AlFeO_3 . (a) Momentos magnéticos em direções opostas nos sítios de Fe1 e Fe2 devido a interação antiferromagnética de supertroca, além de apresentar o ângulo entre os sítios de Fe1-O1-Fe2. Outros ângulos entre diferentes sítios estão apresentados em (b) Fe1-O3-Fe2, (c) Fe1-O5-Fe2, (d) Al2-O1-Fe1, (e) Al2-O3-Fe1 and (f) Al1-O6-Fe2.

Al^{3+} ocuparem os sítios de Fe1 e Fe2. Nas Figuras 5.2d à 5.2f, é possível notar que mesmo que o ferro esteja nos sítios dos alumínio, ainda será válida a interação de supertroca e dessa forma resultando uma magnetização resultante não nula.

5.1.1 Densidade Eletrônica

Os estudos do caráter químico das ligações e suas influências nas propriedades elétricas dos compostos AFO, AFOMn e AFONb, foram realizados a partir dos cálculos utilizando o MEM e o DFT. O comportamento da densidade eletrônica dos cátions em relação aos ânions vizinhos foram analisados para os quatro sítios presentes (Fe1, Fe2, Al1 e Al2).

Antes de classificarmos as ligações da fase AlFeO_3 , iremos observar o comportamento de uma ligação puramente iônica e outra essencialmente covalente. Para essas análises iremos utilizar dois materiais conhecidos: o Cloreto de Sódio (NaCl) para estudar as ligações iônicas e o Silício (Si) as ligações covalentes.

Para a realização dos estudos do caráter das ligações químicas, usaremos os recursos obtidos pelos gráficos das densidades eletrônicas em duas e em uma dimensão. Por meio das densidades eletrônicas em 2D, é possível identificar o caráter da ligação iônica quando observamos que não ocorre nenhuma superposição da linha de densidade ao redor de dois ou mais átomos, como representado na Figura 5.3a. Para as ligações covalentes, devido ao compartilhamento de elétrons, observam-se superposições das linhas de densidade ao redor de dois ou mais átomos envolvidos na ligação, como representado na Figura 5.3b.

Por meio da densidade 1D, a análise mostra como a densidade dos elétrons se comporta entre dois átomos. Numa ligação iônica, é de se esperar que o valor da densidade de cargas entre os átomos envolvidos tenda a zero, pois nessa ligação os elétrons tendem a ficar mais próximos aos átomos eletronegativos. Nas ligações covalentes, como os elétrons envolvidos na ligação tendem a ficar entre os átomos, a densidade entre os átomos não será nula.

Na Figura 5.3c, observamos que devido aos núcleos dos átomos, as densidades eletrô-

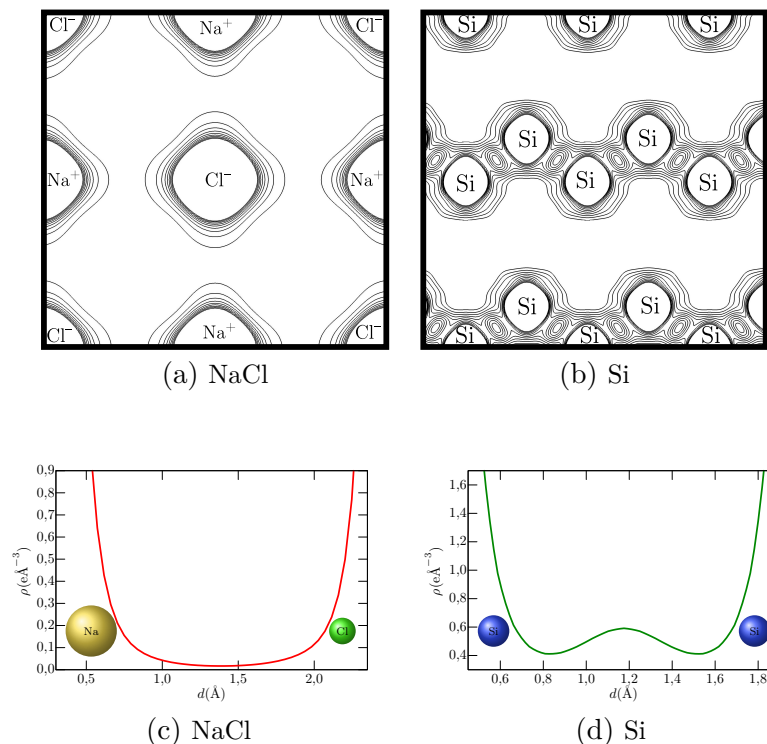


Figura 5.3 – Densidade eletrônica em uma dimensão para um composto que possuem ligações de caráter iônica (a) NaCl e outro que possuem uma ligação de caráter covalente (b) Si .

nicas nas proximidades dos íons são altas e na medida que nos afastamos desses átomos há uma tendência em diminuir a densidade, chegando próximo de zero no centro da ligação. Essa é uma típica característica de uma ligação que possui um caráter iônico, possuindo uma densidade eletrônica mínima praticamente nula. A Figura 5.3d apresenta uma ligação que possui um caráter covalente, diferente da ligação iônica, a ligação covalente tende a compartilhar elétrons entre os íons envolvidos na ligação de forma que é possível observar uma maior densidade de elétrons no centro da ligação, o que não ocorre na ligação iônica.

Como veremos adiante, as ligações da fase AlFeO_3 serão uma “mistura” dessas duas ligações. Neste trabalho, foram considerados ligações com caráter mais iônico quando o valor da densidade entre os íons fossem próximas de zero e possuindo um caráter covalente quando o valor a densidade entre as ligações for diferente de zero.

Os comportamentos das densidades eletrônicas dos cátions em relação aos ânions que os rodeiam foram analisados para cada sítio. Os mapas calculados pelo MEM foram desenhados em um intervalo de 0 a $10 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$ com passos de $0,65 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$. Os mapas calculados utilizando o DFT foram desenhados em um intervalo de 0 a $1,4 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$ com passos de $0,12 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$. Para o sítio Fe1, foram analisados nos planos (132) , $(\bar{1}31)$ e $(13\bar{3})$ para as amostras AFO, AFOMn e AFONb, respectivamente. Para o sítio Fe2, foram analisados nos planos $(\bar{1}3\bar{3})$, $(13\bar{3})$ e $(\bar{1}33)$ para as amostras AFO, AFOMn e AFONb, respectivamente. Para o sítio Al1, foram analisados nos planos $(1\bar{4}\bar{1})$, $(5\bar{1}3)$ e $(1\bar{4}\bar{1})$ para as amostras AFO, AFOMn e AFONb, respectivamente. Para o sítio Al2, foram analisados nos planos $(\bar{1}3\bar{3})$, $(13\bar{3})$ e (133) para as amostras AFO, AFOMn e AFONb, respectivamente. A escolha de diferentes planos entre as amostras ocorreu devido às

posições atômicas serem deslocadas entre si por causa das dopagens.

As Figuras 5.4 a 5.8 apresentam os resultados dos mapas 2D obtidos via MEM seguidos das densidades em uma dimensão. Na sequência são apresentados os mapas 2D obtidos via DFT seguidos das densidades em uma dimensão para as três amostras para cada sítio Fe1, Fe2, Al1 e Al2, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos via MEM e DFT para o sítio Fe1 (apresentado na Figura 5.4 para as três amostras estudadas), é possível observar similaridades entre elas. As amostras AFO e AFONb possuem uma densidade eletrônica mínima maior ocorrendo entre Fe1–O5, enquanto na amostra AFOMn ocorre entre Fe1–O3, e essas características se mantêm nas análises feitas por DFT.

As similaridades são mantidas nos sítios Fe2, comparando os dados obtidos via MEM e DFT para cada amostra, como podem ser vistas na Figura 5.5. Para as amostras AFO e AFONb, as ligações que possuem uma maior densidade eletrônica mínima ocorrem entre Fe2–O3, enquanto que para a amostra AFOMn ocorrem nas ligações Fe2–O4.

Para os sítios Al1 e Al2, mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7, as similaridades já não existem mais quando comparados os mapas obtidos via MEM e DFT. Essas divergências podem ser explicadas devido ao fato que para a realização das simulações não foram consideradas a estrutura desordenada entre os sítios, ou seja, os sítios Fe1 e Fe2 são ocupados somente por ferro, com exceção do sítio Fe1 para as amostras AFOMn e AFONb que possuem 98% de ferro e 2% de Mn e de Nb, respectivamente. O mesmo ocorre para os sítios Al1 e Al2, em todas as simulações esses sítios são ocupados exclusivamente por alumínio.

Devido a esse fato, podemos concluir que o caráter covalente observado nos mapas dos sítios Al1 e Al2, via MEM, ocorrem devido à desordem, ou seja, os íons de ferro são os responsáveis pelas ligações covalentes nesses sítios. A Figura 5.7c, mostra o mapa 2D de densidade eletrônica para o sítio Al2 da amostra AFONb obtido via MEM. A densidade entre o cátion e os ânions possui valores muito próximo de zero, apresentado um caráter mais iônico para todas as ligações.

Por meio das simulações é possível analisar como ocorrem as ligações entre os átomos dopantes nas amostras AFOMn e AFONb. Os íons de Mn^{2+} e Nb^{5+} foram substituídos no sítio Fe1. Nas Figuras 5.8a e 5.8b podemos observar as semelhanças que ocorrem no comportamento das ligações químicas entre os íons de ferro e os íons de Mn no sítio Fe1 com os íons de oxigênio, apresentando valores muito próximos para as densidades eletrônicas entre as ligações. O mesmo ocorre para a simulação de AFONb, Figuras 5.8e e 5.8f, também apresentando uma certa semelhança entre as densidades eletrônicas.

Na Tabela 5.3 estão listadas as distâncias entre cada cátion e seus ânions mais próximos para as amostras de AFO, AFOMn e AFONb, respectivamente. É possível visualizar por meios dos mapas das Figuras 5.4 a 5.8, juntamente com os valores obtidos das distâncias, que os cátions não estão no centro dos ambientes octaédrais e tetraédrais, produzindo comprimentos de ligações mais longos e mais curtos. Essa pode ser a razão da polarização elétrica na fase AlFeO_3 , pois o deslocamento dos átomos do centro do octaedro ou do tetraedro podem dar origem à polarização elétrica.

Com todos os resultados apresentados nas Figuras 5.4 a 5.8 e na Tabela 5.3 é possível fazer uma análise bem mais detalhada sobre o caráter das ligações químicas da fase AlFeO_3 . As ligações são anisotrópicas, configurando ligações curtas/longas e fortes/fracas. Os valores das densidades eletrônicas mínimas foram obtidos através dos menores valores obtidos nas curvas apresentadas nas Figuras 5.4 a 5.7 para cada ligação. Estes valores, juntamente com as distâncias entre cada íon foram obtidos utilizando-se o *software* VESTA.

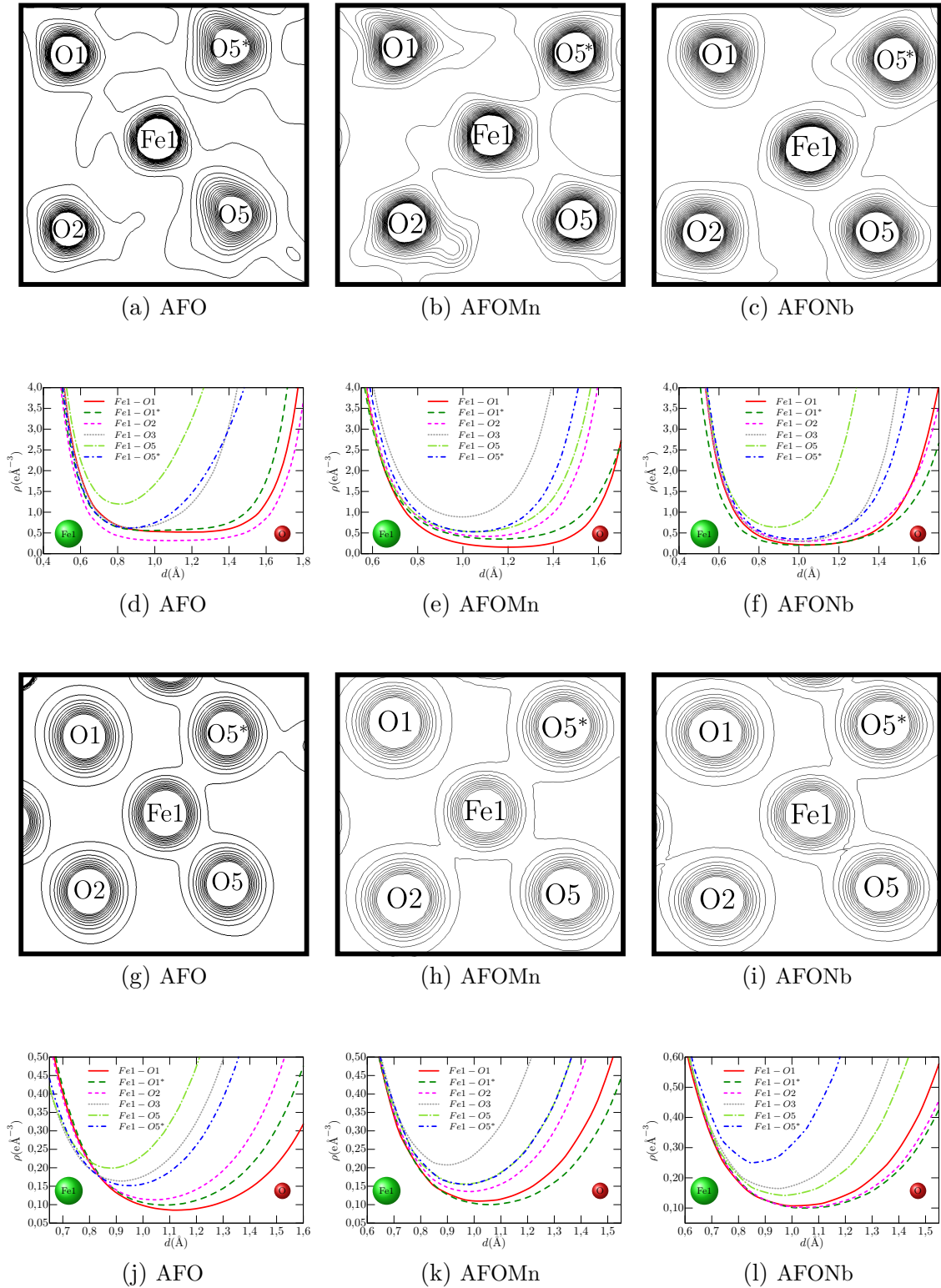


Figura 5.4 – Mapas 2D de distribuição da densidade eletrônica obtidos pelo MEM e DFT juntamente com a densidade eletrônica em uma dimensão para o sítio Fe1 para as amostras (a),(d), (g) e (j) AFO; (b),(e), (h) e (k) AFOMn; (c),(f), (i) e (l) AFONb, respectivamente.

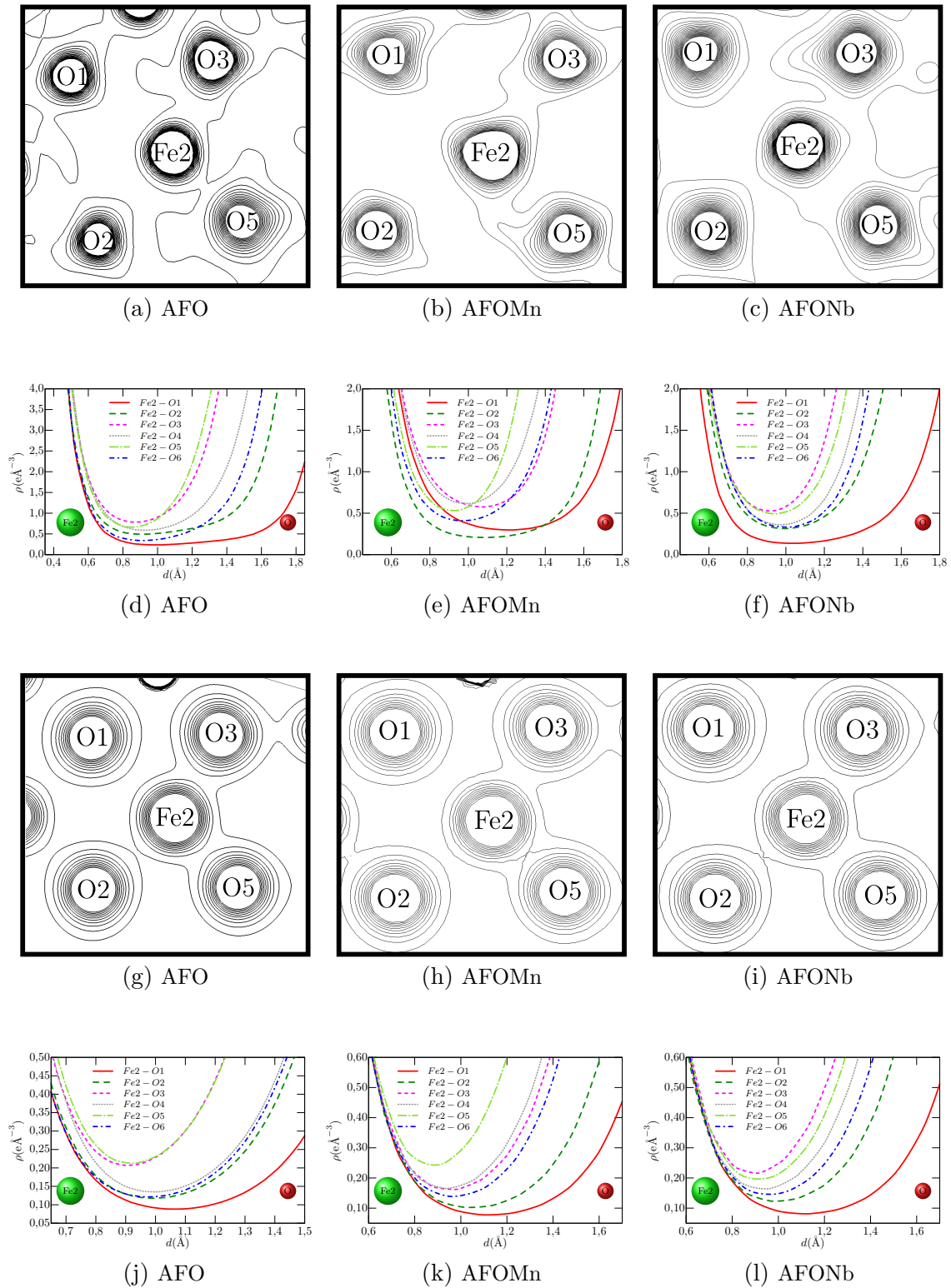


Figura 5.5 – Mapas 2D de distribuição da densidade eletrônica obtidos pelo MEM e DFT juntamente com a densidade eletrônica em uma dimensão para o sítio Fe2 para as amostras (a),(d), (g) e (j) AFO; (b),(e), (h) e (k) AFOMn; (c),(f), (i) e (l) AFONb, respectivamente.

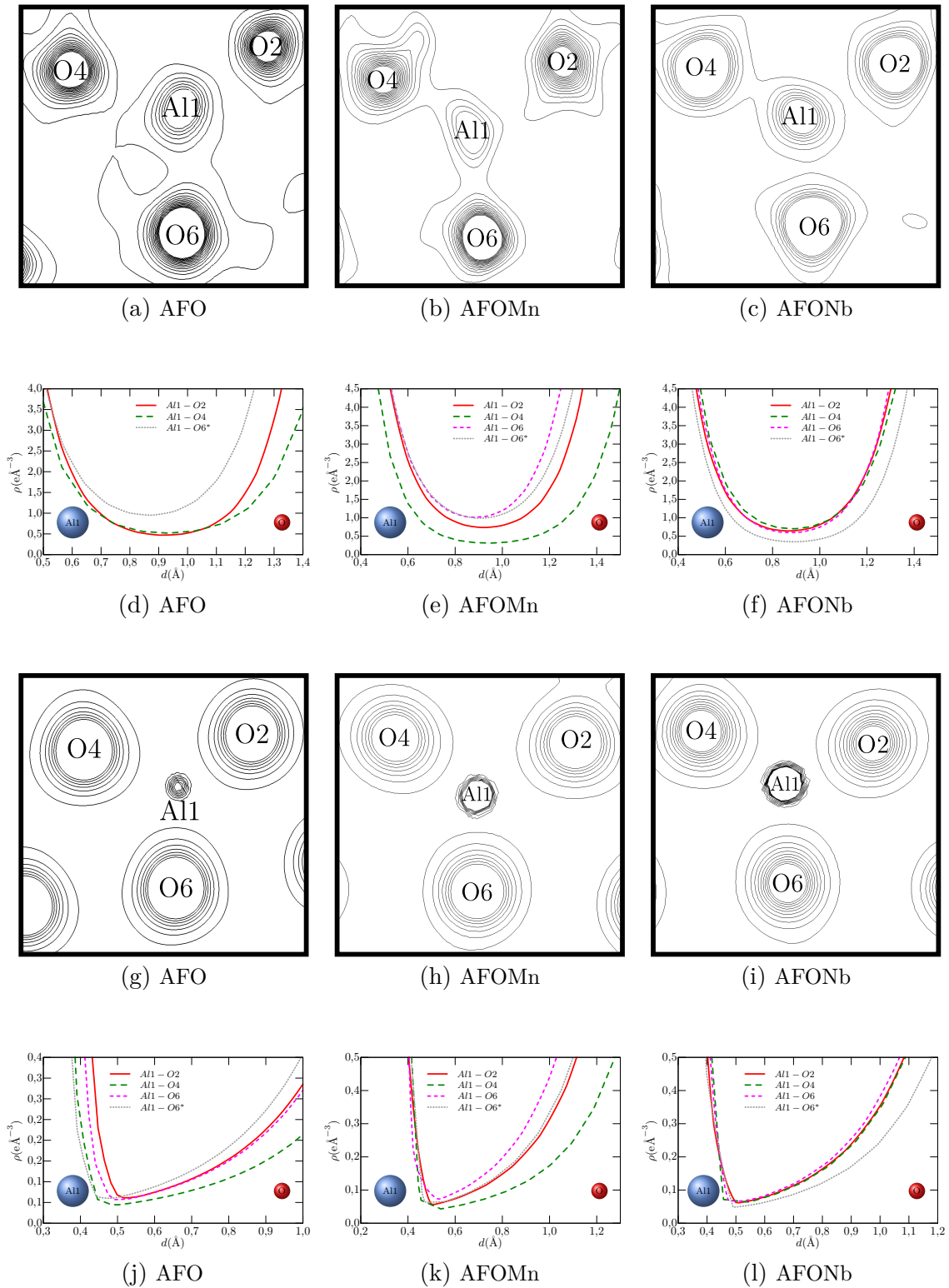


Figura 5.6 – Mapas 2D de distribuição da densidade eletrônica obtidos pelo MEM e DFT juntamente com a densidade eletrônica em uma dimensão para o sítio Al1 para as amostras (a),(d), (g) e (j) AFO; (b),(e), (h) e (k) AFOMn; (c),(f), (i) e (l) AFONb, respectivamente.

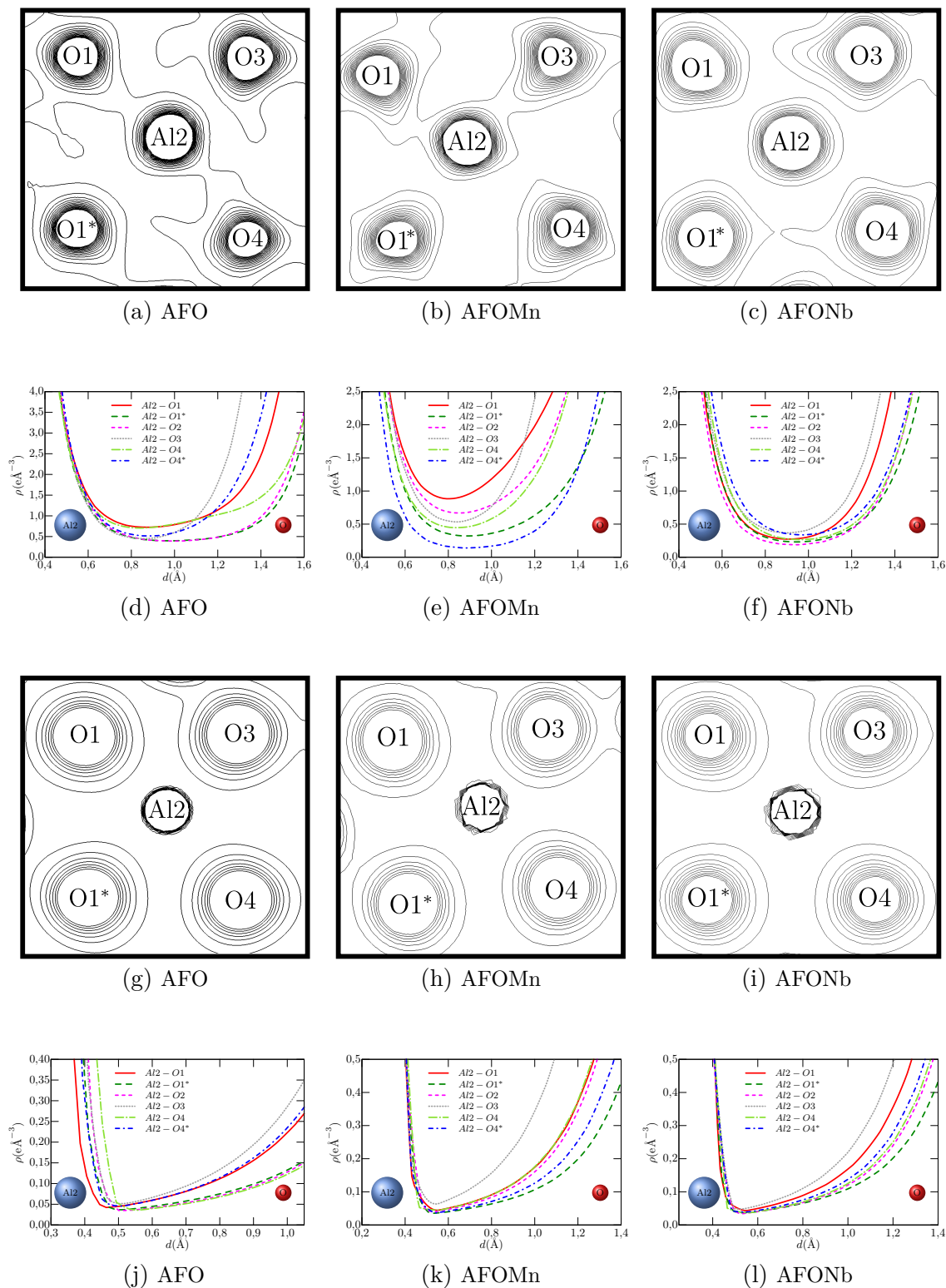


Figura 5.7 – Mapas 2D de distribuição da densidade eletrônica obtidos pelo MEM e DFT juntamente com a densidade eletrônica em uma dimensão para o sítio Al2 para as amostras (a),(d), (g) e (j) AFO; (b),(e), (h) e (k) AFOMn; (c),(f), (i) e (l) AFONb, respectivamente.

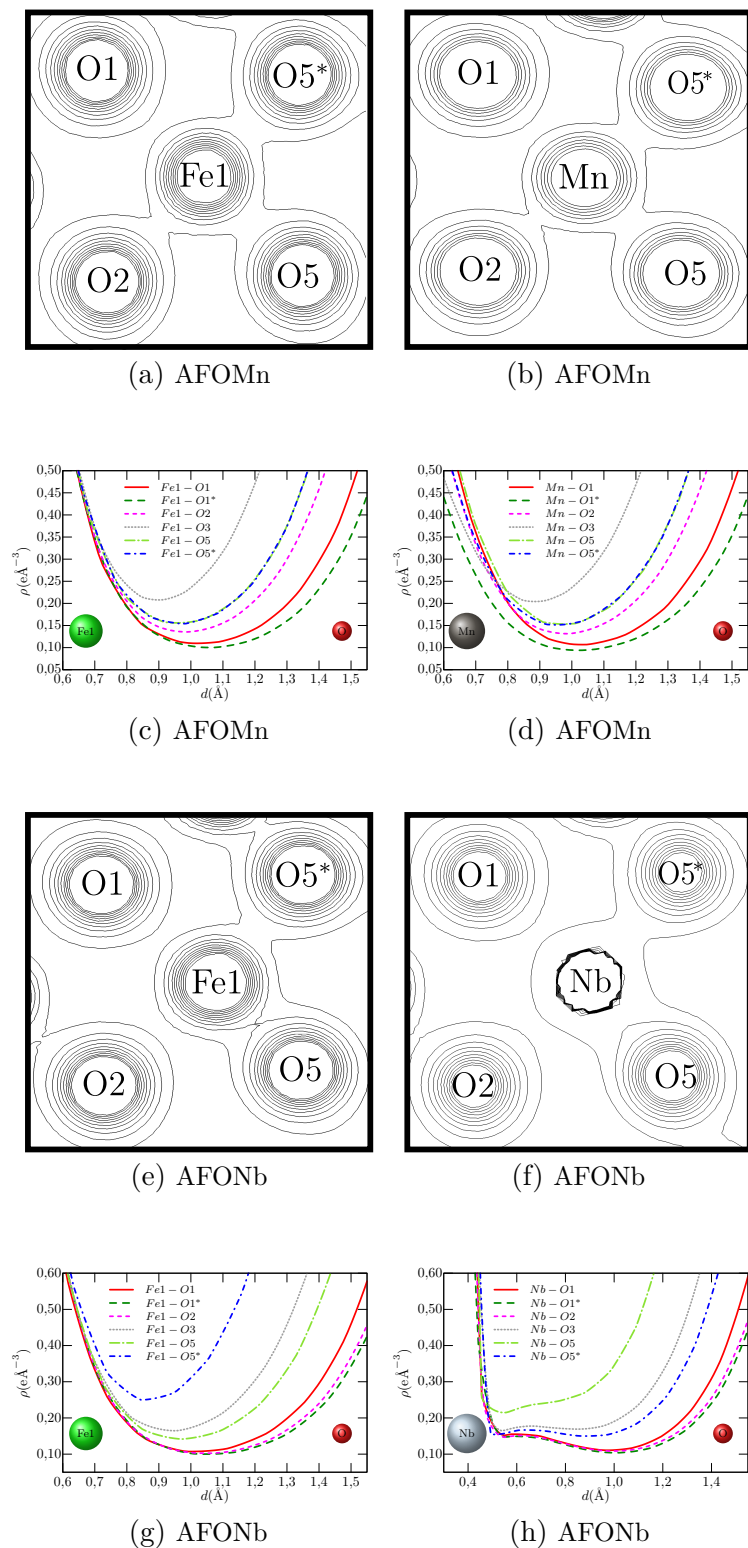


Figura 5.8 – Mapas 2D de distribuição da densidade eletrônica obtidos pelo DFT juntamente com a densidade eletrônica em uma dimensão para o sítio Fe1, mostrando a contribuição dos íons de Mn e Nb nas amostras AFOMn e AFONb, respectivamente.

Tabela 5.3 – Distância em Å entre os cátions e os ânions de oxigênio dos vértices dos sítios octaédricos Fe1, Fe2 e Al2 e dos sítios tetraédricos Al1, respectivamente com os valores da mínima densidade eletrônica em eÅ⁻³ entre cada ligação das amostras AFO, AFOMn e AFONb.

Distância/Densidade Eletrônica Mínima – AFO				
	Fe1	Fe2	Al1	Al2
O1	2,1325(3)/0,522	2,3564(4)/0,236	–	1,9339(3)/ 0,725
O1*	2,1907(3)/0,557	–	–	2,0576(3)/0,399
O2	2,1962(3)/0,317	2,1058(4)/0,492	1,7227(3)/0,466	2,0062(3)/0,391
O3	1,9527(3)/0,623	1,8490(3)/ 0,783	–	1,7920(3)/0,451
O4	–	1,9924(3)/0,589	1,8613(4)/0,521	2,0574(4)/0,704
O4*	–	–	–	1,8736(3)/0,515
O5	1,8607(3)/ 1,196	1,8368(3)/0,664	–	–
O5*	2,0376(3)/0,614	–	–	–
O6	–	2,0690(3)/0,338	1,7030(3)/ 0,991	–
O6*	–	–	1,7629(4)/0,953	–
Distância/Densidade Eletrônica Mínima – AFOMn				
	Fe1	Fe2	Al1	Al2
O1	2,1468(6)/0,158	2,3433(6)/0,297	–	1,9144(6)/ 0,883
O1*	2,2026(6)/0,358	–	–	2,0763(5)/0,322
O2	2,0528(5)/0,415	2,1939(6)/0,207	1,7693(5)/0,737	1,9345(5)/0,533
O3	1,8537(5)/ 0,886	1,9762(6)/0,574	–	1,7458(5)/0,237
O4	–	1,9488(6)/ 0,615	1,9182(8)/0,314	1,9139(6)/0,447
O4*	–	–	–	2,0092(6)/0,137
O5	1,9944(7)/0,526	1,7965(5)/0,530	–	–
O5*	1,9961(6)/0,528	–	–	–
O6	–	2,0172(5)/0,410	1,6861(5)/ 1,016	–
O6*	–	–	1,7522(7)/0,990	–
Distância/Densidade Eletrônica Mínima – AFONb				
	Fe1	Fe2	Al1	Al2
O1	2,1465(7)/0,211	2,3192(6)/0,136	–	1,9251(6)/0,274
O1*	2,2114(6)/0,203	–	–	2,0755(5)/0,231
O2	2,1984(6)/0,299	2,0923(7)/0,314	1,7369(5)/0,643	2,0188(5)/0,188
O3	1,9536(5)/0,298	1,8424(6)/ 0,526	–	1,8540(5)/ 0,367
O4	–	1,9445(6)/0,360	1,7421(7)/ 0,703	2,0086(7)/0,267
O4*	–	–	–	1,9848(6)/0,337
O5	1,7794(6)/ 0,638	1,8823(5)/0,491	–	–
O5*	2,0252(6)/0,353	–	–	–
O6	–	2,0009(5)/0,332	1,8249(7)/0,600	–
O6*	–	–	1,7206(5)/0,349	–

Para complementar as propriedades elétricas e magnéticas do sistema, calculamos as estruturas de banda ao longo dos eixos de alta simetria da zona de *Brillouin* da fase AlFeO₃ para os compostos AFO, AFOMn e AFONb.

As direções para a simetria ortorrômbica simples estão listadas na Tabela 5.4 e o caminho utilizado foi $\Gamma-X-S-Y-\Gamma-Z-U-R-T-Z$.

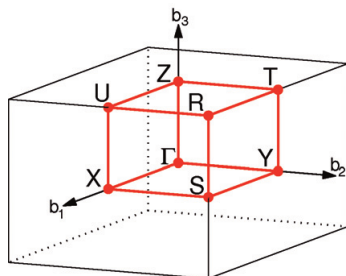


Figura 5.9 – Zona de Brillouin para a simetria ortorrômbica simples.

Tabela 5.4 – Pontos de alta simetria do sistema ortorrômbico simples [29].

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	Γ	1/2	0	1/2	U
1/2	1/2	1/2	R	1/2	0	0	X
1/2	1/2	0	S	0	1/2	0	Y
0	1/2	1/2	T	0	0	1/2	Z

Na Figura 5.10 são apresentadas as estruturas de banda para as três amostras. Algo comum a todas as amostras, as simulações foram feitas considerando-se a configuração de um sistema antiferromagnético, e mesmo assim ocorreu uma separação da polarização de *spin* na estrutura de banda, sendo possível identificar diferenças na contribuição dos *spin Up* e *spin Down*. Isto é devido à polarização existente no sistema, que leva a quebra da degenerescência entre os *spins* em torno do nível de fermi.

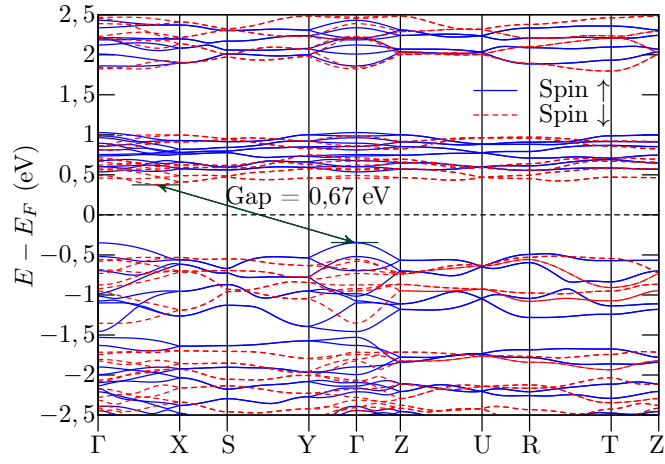
Para a amostra AFO, Figura 5.10a, o mínimo das energias da banda de condução está no caminho entre Γ e X, enquanto o máximo da banda de valência está no ponto Γ , significando que o *gap* de energia é indireto e essa diferença leva a um valor igual a 0,67 eV, que se enquadra dentro de um intervalo em que são classificados os materiais semicondutores. Isso ajuda a explicar o comportamento condutivo encontrado em medidas dielétricas já reportadas sobre o AFO [17, 55, 56, 84, 89].

Para a amostra AFOMn, Figura 5.10b, como no caso do AFO, existe um *gap* indireto de 0,75 eV. Entretanto ocorre uma mudança do caminho do máximo da banda de valência, que para esta amostra encontra-se no ponto X. Para a amostra AFONb, o processo é similar ao AFOMn, com um *gap* indireto de 0,54 eV.

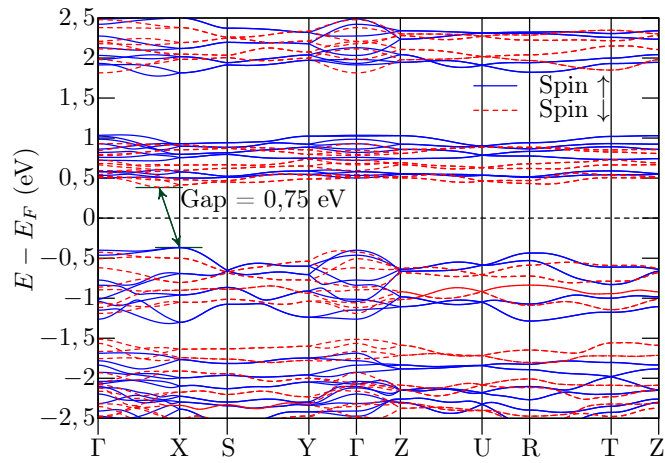
As análises das densidades de estados (DOS) estão apresentadas na Figura 5.11. Não houve nenhuma mudança significativa entre as amostras estudadas. É possível notar que os orbitais O(2p) são os que mais contribuem para as bandas de valência, junto com uma parcela do Fe(3d). Os orbitais “s” dos íons de Al³⁺, Fe³⁺ e O²⁻ mais o orbital Al(2p) têm pouca contribuição para a camada de valência. A banda de condução é predominante devido aos elétrons do Fe(3d).

Mesmo não considerando durante as simulações nenhum defeito no sistema e nenhuma desordem entre os íons de Fe³⁺/Al³⁺, as contribuições dos *spin up* e *spin down* são assimétricas, indicando uma polarização magnética, significando um sistema em que o ferromagnetismo é induzido. Os momentos magnéticos calculados para os sítios Fe1 e Fe2 foram de 3,53 e 3,59 μ_B . Valores muito similares aos já reportados por Saha *et al.* [85]. Para as amostras AFOMn e AFONb, para o sítio Fe1 os momentos calculados foram de 3,60 e 3,53 μ_B respectivamente, e para o sítio Fe2 foram de 3,56 μ_B para ambas.

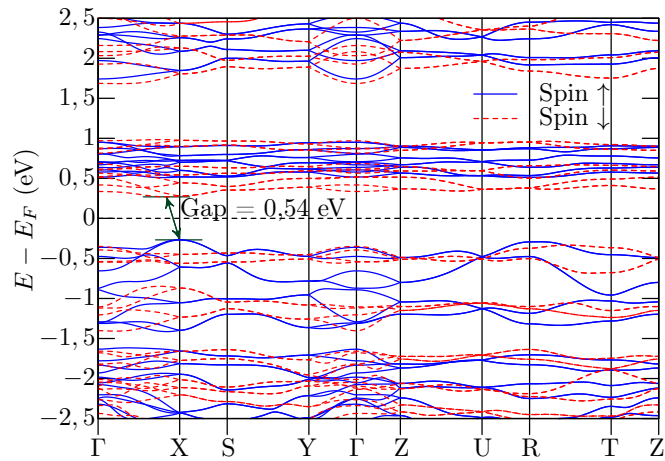
Em resumo, os cálculos via MEM e DFT mostraram que a fase AlFeO₃ possuem polarização ferroelétrica, devido ao deslocamento dos íons de ferro, e momento magnéticos em temperatura ambiente, significando que esse composto é multiferroico e como estes



(a) AFO: Gap = 0.67 eV



(b) AFOMn: Gap = 0.75 eV



(c) AFONb: Gap = 0.54 eV

Figura 5.10 – Estruturas de banda dos compostos (a) AFO, (b) AFOMn e (c) AFONb ao longo das principais direções de altas simetrias nas zonas de Brillouin. A energia de Fermi (E_F) foi considerada como sendo o zero da energia (normalização).

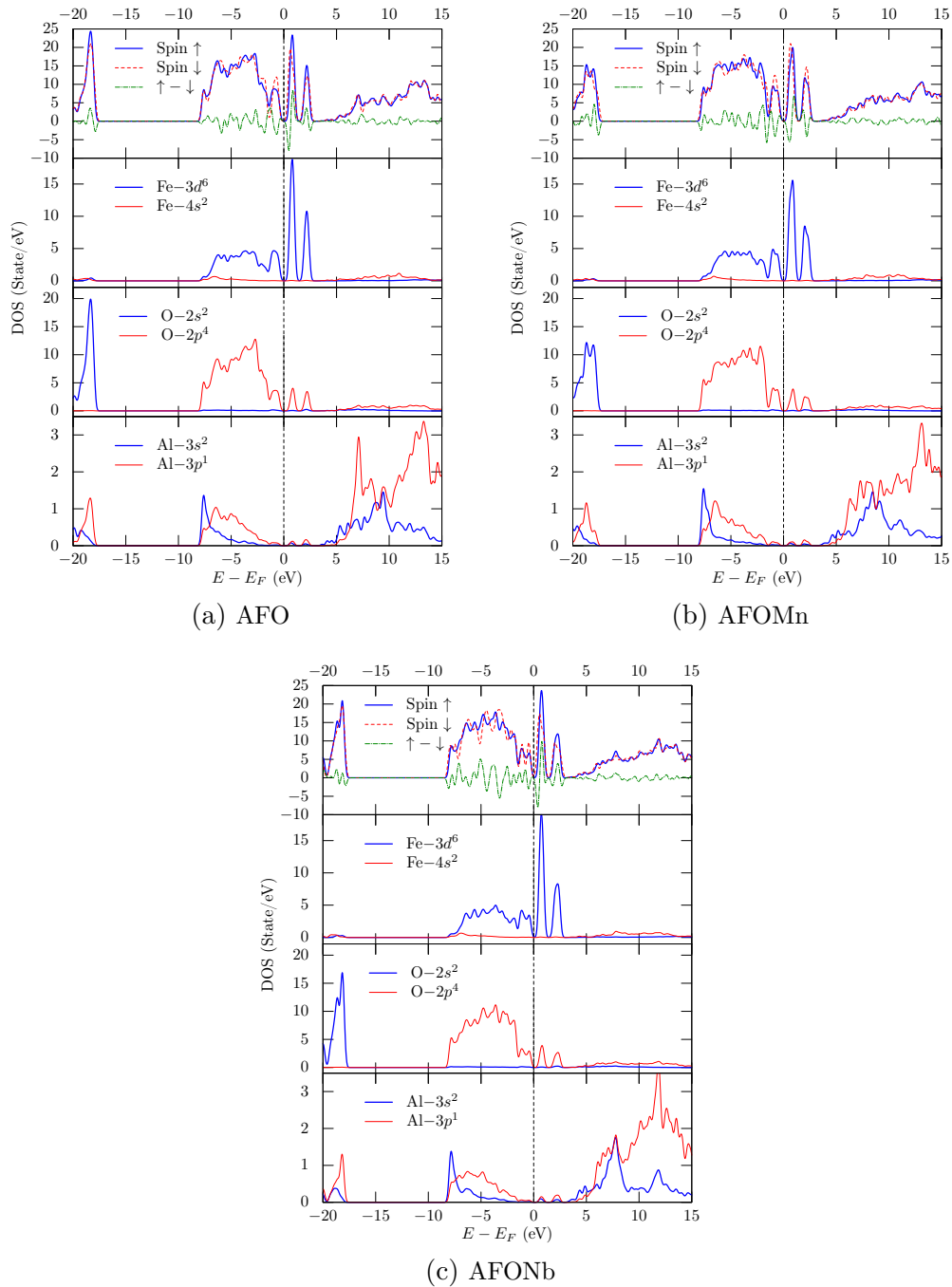


Figura 5.11 – Cálculos das densidades de estados (DOS) total e parcial dos compostos (a) AFO, (b) AFOMn e (c) AFONb. De cima para baixo: a densidade total (spin up, spin down, e a diferença entre eles) e a densidade parcial dos íons Fe, O e Al (somente spin up).

ordenamentos ocorrem em temperaturas muito próximas o AlFeO_3 pode ter o acoplamento magnetoeletrônico.

5.2 Caracterizações Magnéticas

As propriedades magnéticas da fase AlFeO_3 são adquiridas pelos cátions Fe^{3+} por possuírem a camada “3d” parcialmente preenchida. Mas antes de apresentarmos os dados dessa fase, iremos estudar os resultados obtidos para o precursor² $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, para que possamos garantir que as magnetizações encontradas nas amostras AFO, AFOMn e AFONb realmente advêm da fase AlFeO_3 , e não de fases secundárias ou precursores que possam ainda existir nelas.

O precursor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possui um ordenamento ferrimagnético a uma temperatura abaixo de $T_N = 950$ K e os *spins* estão alinhados de forma quase antiparalela sobre o plano basal *c*. Ao ser resfriado até uma temperatura próxima de $T_M \approx 250$ K, ocorre uma segunda transição magnética, conhecida como transição de Morin, e nessa fase todos os *spins* se orientam ao longo do eixo *c* e passam a ter um forte ordenamento antiferromagnético [112].

Na Figura 5.12a estão os resultados das medidas de histereses magnéticas do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, realizadas nas temperaturas ambiente, 100 K e 5 K. Como esperado, apresenta um fraco comportamento histerético somente para a medida realizada a temperatura ambiente, e as demais por já estarem abaixo da temperatura de transição de Morin, apresentam uma curva típica de um antiferromagnético.

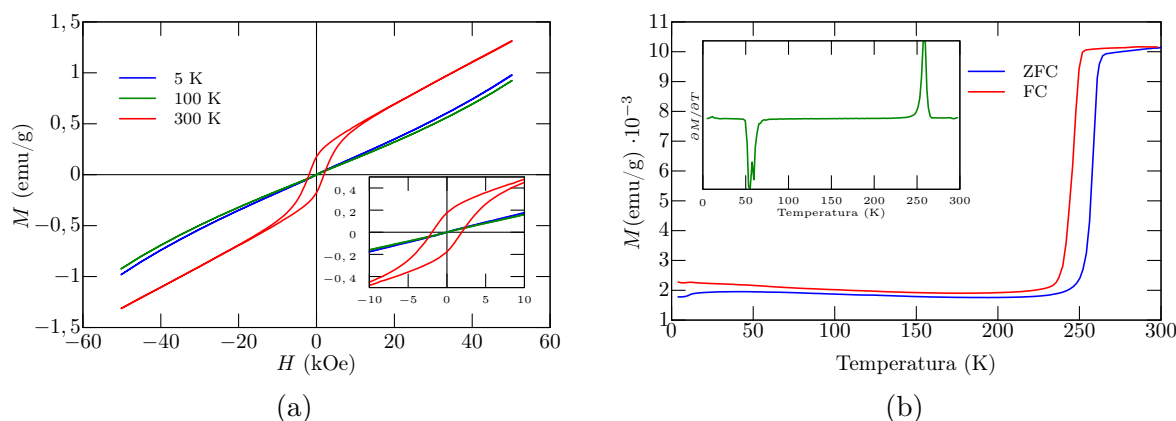


Figura 5.12 – (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura, $M(\mathbf{H})$ para o precursor Fe_2O_3 . (b) Magnetização dependente da temperatura para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC) e no gráfico inserido representa a derivada da curva ZFC.

A transição de Morin pode ser observada nas curvas da magnetização dependentes da temperatura mostradas na Figura 5.12b. As amostras foram resfriadas sem campo (ZFC - zero-field-cooled) e resfriadas com campo (FC - field-cooled) em função da temperatura com um campo $H = 100$ Oe. A medida foi realizada num intervalo de temperatura de 5 K até 300 K. Pela derivada da curva ZFC é possível ver que a transição de Morin ocorreu em torno de $T_M \approx 252$ K. Adicionalmente, ocorreu outra transição a mais baixa temperatura por volta de ≈ 50 K. As curvas ZFC e FC mostraram o mesmo comportamento por

²Não foi realizado medidas magnéticas no precursor $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por esse material não possuir propriedades ferromagnéticas, antiferromagnética ou ferrimagnética.

estarem num ordenamento antiferromagnético e o campo aplicado não ser suficiente para desalinhar os momentos.

Como na formação da fase AlFeO_3 ocorrem as desordens entre os sítios catiônicos entre o Fe^{3+} que possuem momentos magnéticos com o Al^{3+} que não possuem momentos magnéticos, a desordem estrutural favorece ao ordenamento ferrimagnético. A Figura 5.13 apresenta os resultados das medidas magnéticas à temperatura ambiente para os compostos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, AlFeO_3 e para dois precursores misturados e moídos ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sem a realização da sinterização. É possível notar como essa desordem entre os cátions resulta numa maior magnetização para a fase AlFeO_3 .

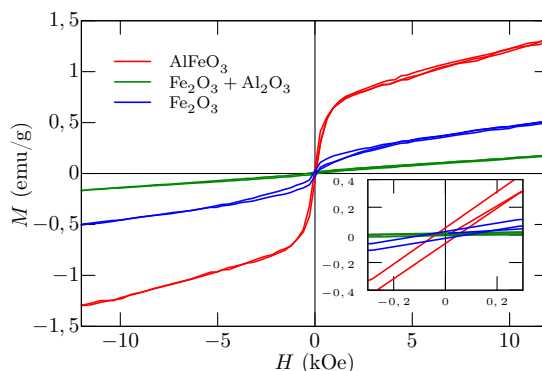


Figura 5.13 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$ da fase AlFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e somente os precursores moídos e misturados realizadas na temperatura ambiente.

A Figura 5.14 apresenta os resultados das medidas das magnetizações em função da temperatura para as amostras AFO, AFONb e AFOMn.

Para o amostra AFO, Figuras 5.14a e 5.14b, é possível observar que quando o campo aplicado é $H = 100$ Oe (Figura 5.14a), a magnetização passa a ter valores negativos e se torna constante para temperaturas inferiores a 50 K. Esse comportamento não foi observado quando o campo aplicado foi de $H = 200$ Oe (Figura 5.14b). Uma das hipóteses para a magnetização ter apresentado valores negativos, pode estar relacionada a uma forte indução da anisotropia unidirecional [82,113]. Independente do campo aplicado, a amostra AFO apresentou uma transição em 225 K, como pode ser visualizado nos gráficos inseridos, representando a derivadas das curvas de magnetização. A temperatura de transição e os valores da magnetização são similares ao encontrados por A. Shireen *et al.* [84], R. Saha *et al.* [85] e J. We *et al.* [86] para o composto AFO.

Para as amostras AFONb e AFOMn, Figuras 5.14c e 5.14d respectivamente, ficou claro que houve uma mudança na temperatura de transição e em ambas houve uma diminuição, ocorrendo aproximadamente em 193 K para AFONb e 180 K para AFOMn. Uma provável explicação para o decréscimo das temperaturas de transição pode estar relacionado com o aumento da concentração do Al na fase AlFeO_3 devido a diminuição do Fe, pois com a formação das fases secundárias, FeNbO_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para as amostras AFONb e AFOMn, respectivamente, a estequiometria para a formação da fase AlFeO_3 ficou comprometida [92].

Uma anomalia ocorreu em baixa temperatura para todas as amostras, para o AFO, com o campo de $H = 100$ Oe, é observado uma transição ocorrendo em torno de 70 a 80 K, sendo que essa anomalia ocorreu em temperatura diferente quando o campo aplicado foi de $H = 200$ Oe, ocorrendo em torno de 50 K. Para a amostra AFOMn por volta de

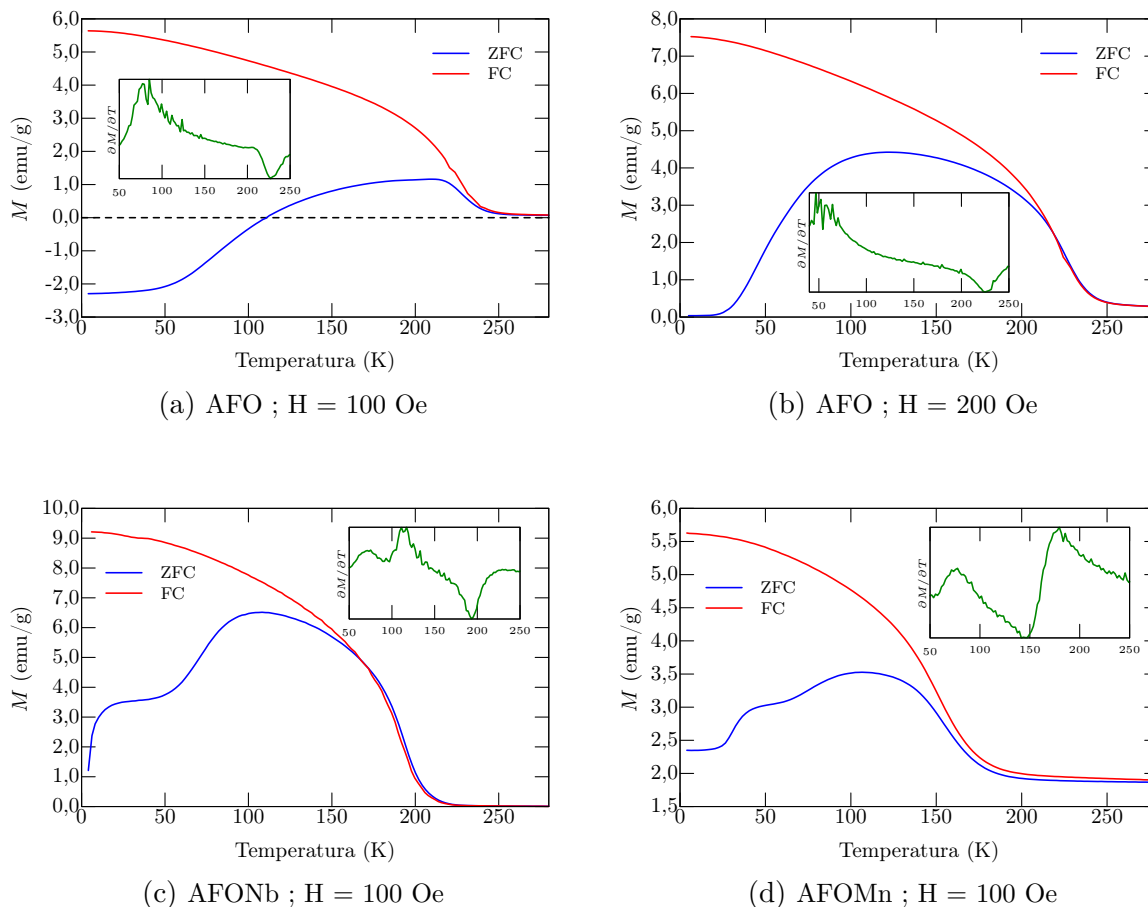


Figura 5.14 – Magnetização dependente da temperatura para o AFO sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC) com (a) $H = 100$ Oe, (b) $H = 200$ Oe; (c) para a amostra AFONb; (d) para a amostra AFOMn. Os gráficos inseridos são as derivadas das curvas ZFC.

75 K e para AFONb em torno de 115 K. Uma hipótese seria uma frustração magnética que pode estar sendo gerada, os momentos magnéticos ficam congelados, que sugere um comportamento típico de *spin glass*.

Nas Figuras 5.15 são apresentadas as curvas de magnetização em função do campo magnético nas temperaturas ambiente, 100 K e a 5 K. Para a amostra AFO (Figura 5.15a), obtivemos excelentes valores de magnetizações principalmente em baixa temperatura. Com um campo $H = 50$ kOe, foi possível obter as magnetizações nos valores de aproximadamente 15; 13,24; e 3,32 emu/g para a amostra com as temperaturas iguais a 5, 100 e 300 K, respectivamente. Os campos coercivos foram bem maiores também em baixa temperatura chegando a 2,64; 1,34 e a 0,16 kOe para as amostras nas temperaturas de 5, 100 e a 300 K.

Para a amostra AFONb (Figura 5.15b), com um campo $H = 50$ kOe, foi possível obter as magnetizações nos valores de aproximadamente 14,2 e 11,55 emu/g para a amostra com as temperaturas iguais a 5, 100 K, respectivamente. Os valores para os campos coercivos ocorreram em torno de 2; 1 kOe nas temperaturas de 5 e 100 K. Na temperatura ambiente apresentou um comportamento típico de um paramagnético.

Na amostra AFOMn (Figura 5.15c), observamos uma melhora bastante significativa

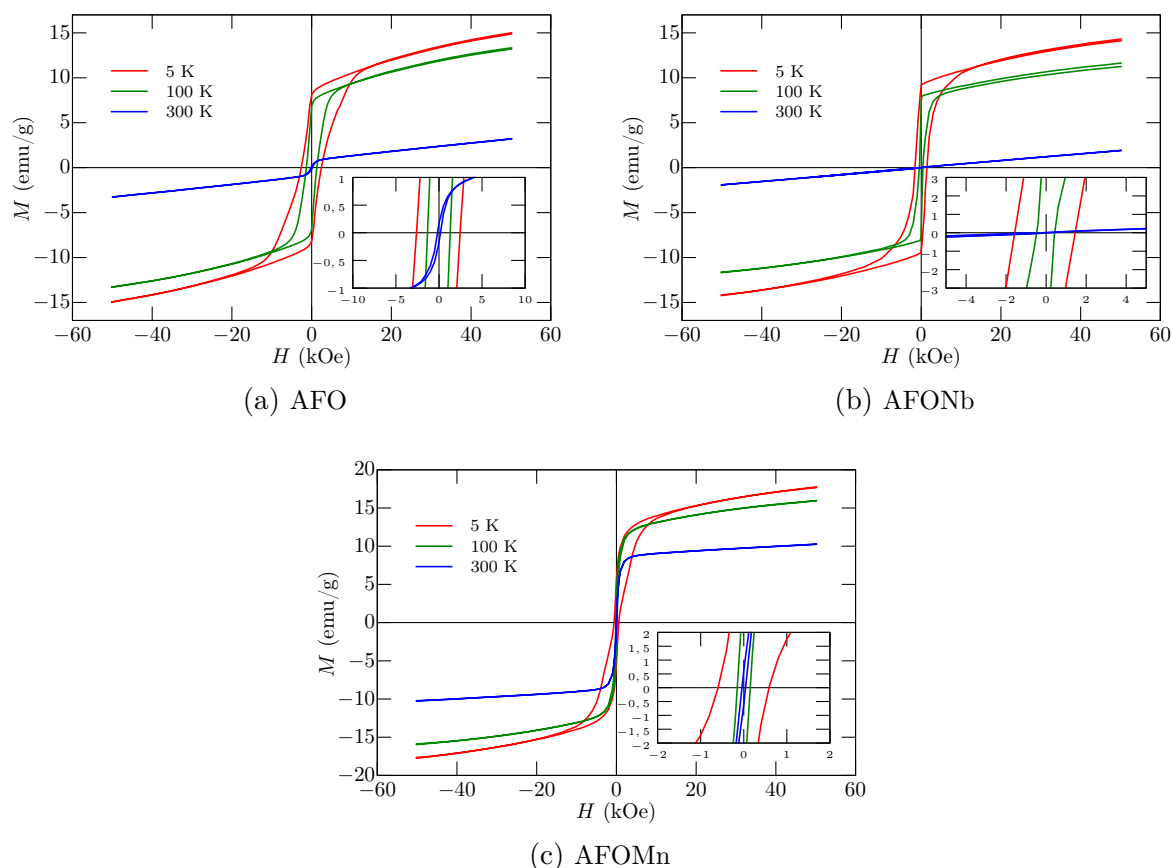


Figura 5.15 – Curvas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$ das amostras (a) $AlFeO_3$, (b) $AlFe_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ e (c) $AlFe_{0,98}Mn_{0,02}O_3$, realizadas nas temperaturas ambiente, 100 e 5 K.

da magnetização nas três temperaturas medidas. Com um campo $H = 50$ kOe, foi possível obter as magnetizações nos valores de aproximadamente 17,67; 15,8; e 10,2 emu/g para a amostra com as temperaturas iguais a 5, 100 e 300 K, respectivamente. Mas, houve uma queda brusca do campo coercivos das três amostras, ocorrendo em torno de 1; 0,25; 0,2 kOe nas temperaturas de 5, 100 e 300 K.

Nas Figuras 5.16 estão os resultados das medidas das susceptibilidade real ($\chi'(T)$) e imaginário ($\chi''(T)$) em função da temperatura para o AFO. As medidas utilizaram um campo $H_{AC} = 10$ Oe para as frequências de 100, 200, 300, 500, 700 e 1000 Hz. As medidas foram realizadas sem campo H_{DC} (Figuras 5.16a e 5.16b), e com campo $H_{DC} = 50$ Oe (Figuras 5.16c e 5.16d).

Os picos das susceptibilidades, tanto para as partes reais como as imaginárias, ocorreram na mesma temperatura, $T = 225$ K, a mesma temperatura de transição encontrada nas medidas da magnetização em função da temperatura (Figuras 5.14a e 5.14b).

Em torno de 100 K, uma dispersão das frequências começa a ser percebida e ficando mais evidente nos picos. Praticamente não houve um deslocamento dos máximos dos picos para as diferentes frequências aplicadas, somente uma diminuição dos valores das alturas dos picos para maiores frequências.

Em cada gráfico da Figura 5.16 foi inserido uma ampliação das curvas, mostrando o comportamento das susceptibilidades no intervalo de 20 a 200 K. É possível notar uma

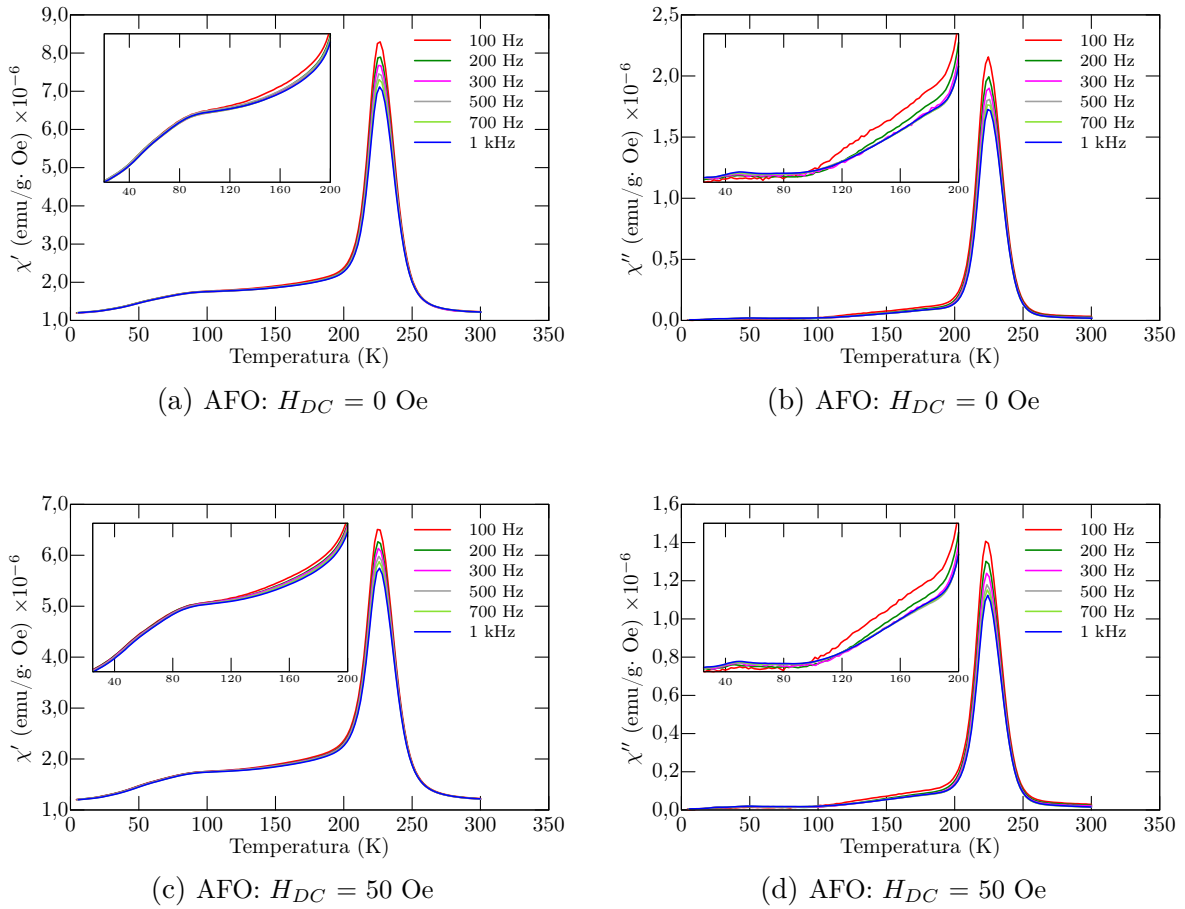


Figura 5.16 – Susceptibilidade magnética AC para a amostra AFO sem campo H_{DC} aplicado: (a) parte real (χ') e (b) imaginária (χ''); e com campo $H_{DC} = 50$ Oe aplicado: (c) parte real (χ') e (d) imaginária (χ'').

anomalia próxima a 80 K, temperatura que coincide com o segundo pico das derivadas das curvas ZFC-FC (Figuras 5.14a e 5.14b).

As diferenças entre as medidas com e sem campo H_{DC} estão somente nos valores das susceptibilidades, sem o campo, foram observados maiores valores.

Para uma melhor compreensão do sistema magnético do AFO, foi realizada uma análise utilizando as equações de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right); \quad \tau = \frac{1}{\nu}, \quad (5.1)$$

sendo τ_0 representando o tempo característico (ou frequência característica, para ν_0), E_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann. Essa relação é mais usada para descrever processos termicamente ativados, desconsiderando as interações. E para complementar, foi também utilizada uma relação modificada de Arrhenius, conhecida como Vogel-Fulcher (VF):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (5.2)$$

diferenciando somente pelo termo T_0 , representando a temperatura de *freezing* [114, 115].

Para a realização dos ajustes, foram utilizados os dados da parte real da susceptibilidade magnética, Figura 5.16a, obtendo-se o valor da temperatura que ocorre o máximo

para cada frequência em torno do pico que ocorre em torno de 200 a 250 K, e foi analisado também o pico que ocorre em baixa temperatura.

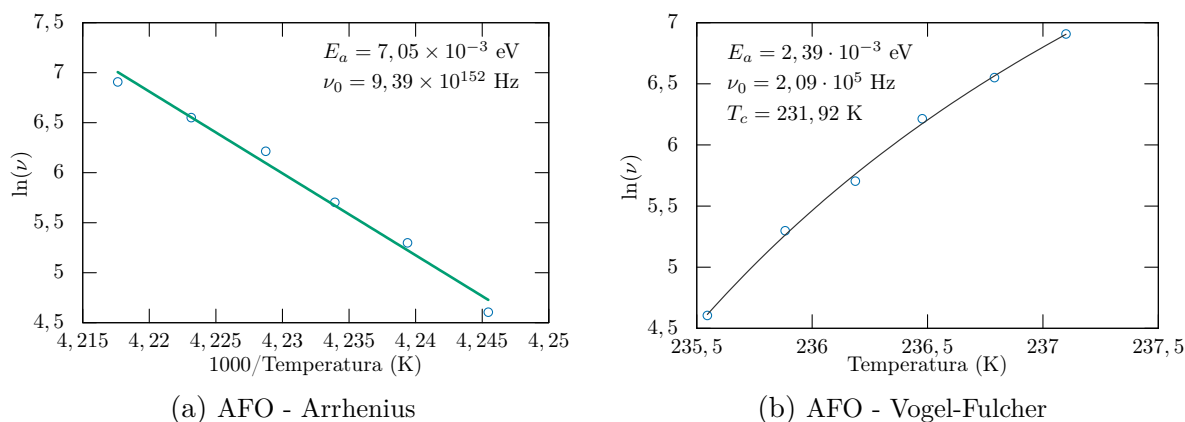


Figura 5.17 – (a) Ajuste pela relação de Arrhenius; (b) Ajuste pela relação de Vogel-Fulcher na região em torno de 225 K para a amostra AFO.

A Figura 5.17 apresenta os ajustes de Arrhenius e VF na região em torno de 225 K. Apesar da boa concordância entre os dados experimentais e a curva teórica o valor da frequência característica para o ajuste de Arrhenius apresentou um valor muito alto ($\approx 10^{152}$ Hz) não possuindo significado físico. Para o ajuste VF, apresentou uma frequência igual a $\nu_0 = 2,09 \times 10^5$ Hz, energia de ativação igual a 2,39 meV e com uma temperatura de freezing $T_0 = 231$ K.

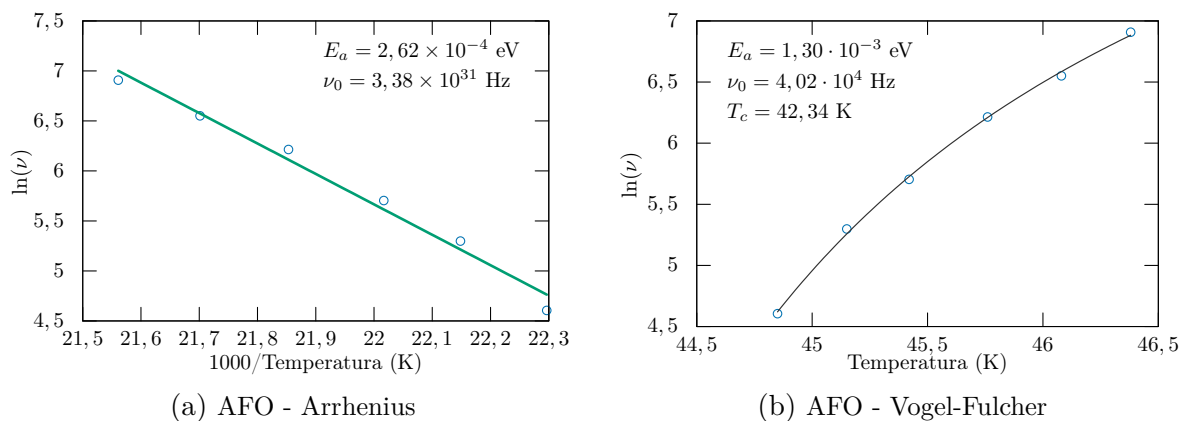


Figura 5.18 – (a) Ajuste pela relação de Arrhenius; (b) Ajuste pela relação de Vogel-Fulcher na região em torno de 80 K para a amostra AFO.

O mesmo estudo foi realizado para a anomalia que ocorre em torno de 80 K e os ajustes estão na Figura 5.18. Novamente, o ajuste utilizando a relação de Arrhenius apresentou uma frequência sem sentido físico. Para o ajuste com VF, a energia de ativação teve um valor de 1,30 meV com uma frequência característica de $4,02 \times 10^4$ Hz e com uma temperatura de *freezing* de 42 K.

Na Figura 5.19 está apresentada a medida de susceptibilidade magnética para as amostras AFONb que apresentou um comportamento muito parecido com a amostra AFO,

diferenciando basicamente no deslocamento do pico de transição, ocorrendo em torno de 193 K e como já apresentado no resultado da Figura 5.14c.

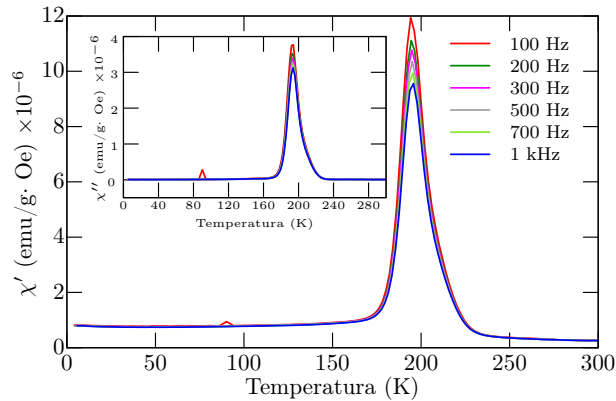


Figura 5.19 – Parte real (χ') da susceptibilidade magnética AC para a amostra AFONb. No gráfico inserido está a parte imaginária (χ'').

Também foram feitos estudos utilizando as equações de Arrhenius e VF, que estão apresentadas nas Figura 5.20a e 5.20b respectivamente, para o pico que surge em torno de 193 K. Apesar de obtermos bons ajustes, da mesma maneira que ocorre com a amostra AFO, para o ajuste utilizando Arrhenius não foi possível obter valores fisicamente aceitáveis para a frequência e para os ajustes utilizando o VF observamos um comportamento muito próximo a amostra AFO. Obtemos para o ajuste com VF, a energia de ativação teve um valor de 2,92 meV com uma frequência característica de $3,92 \times 10^5$ Hz e com uma temperatura de *freezing* em torno de 190 K.

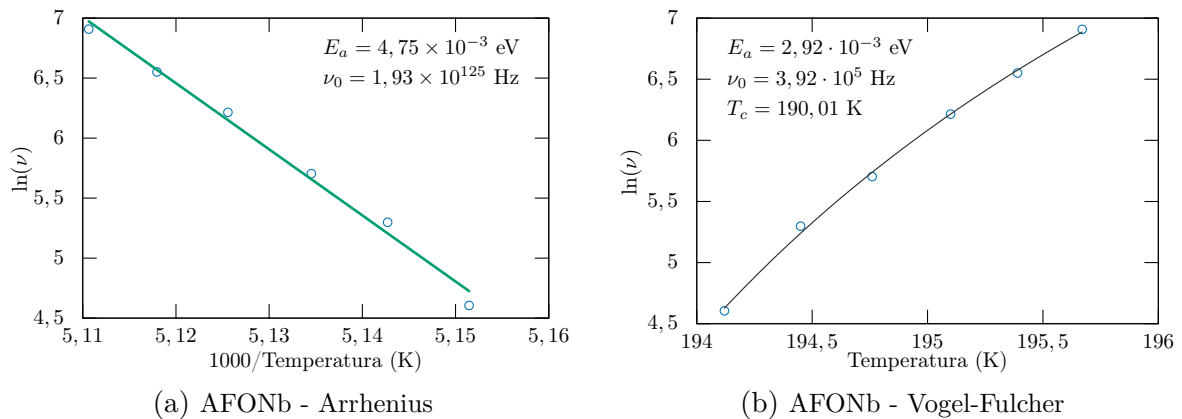


Figura 5.20 – (a) Ajuste pela relação de Arrhenius; (b) Ajuste pela relação de Vogel-Fulcher na região em torno de 193 K para a amostra AFONb.

Como ocorreu na nas medidas da magnetização em função do campo magnético, as medidas de susceptibilidade para a amostra AFOMn (Figura 5.21), obtiveram valores bem superiores as outras duas amostras aqui estudadas e a magnetização não tende a zero quando a temperatura alcança a temperatura ambiente. Nas parte imaginária é possível observar dois picos, que ocorrem em torno de 80 e 160 K. Como essa amostra possui γ -Fe₂O₃ na sua estrutura, mesmo que seja pouca quantidade, pode está contribuindo para a magnetização da amostra AFOMn.

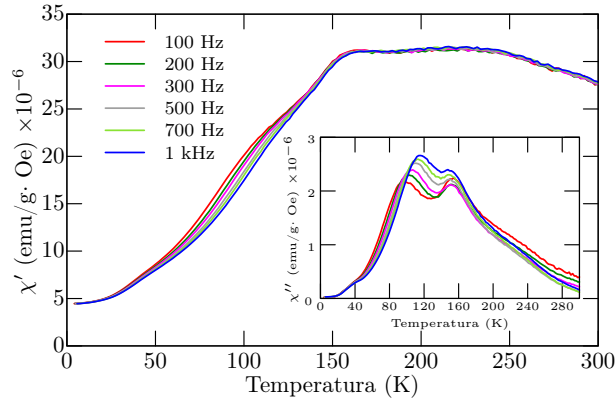


Figura 5.21 – Parte real (χ') da susceptibilidade magnética AC para a amostra AFOMn. No gráfico inserido está a parte imaginária (χ'').

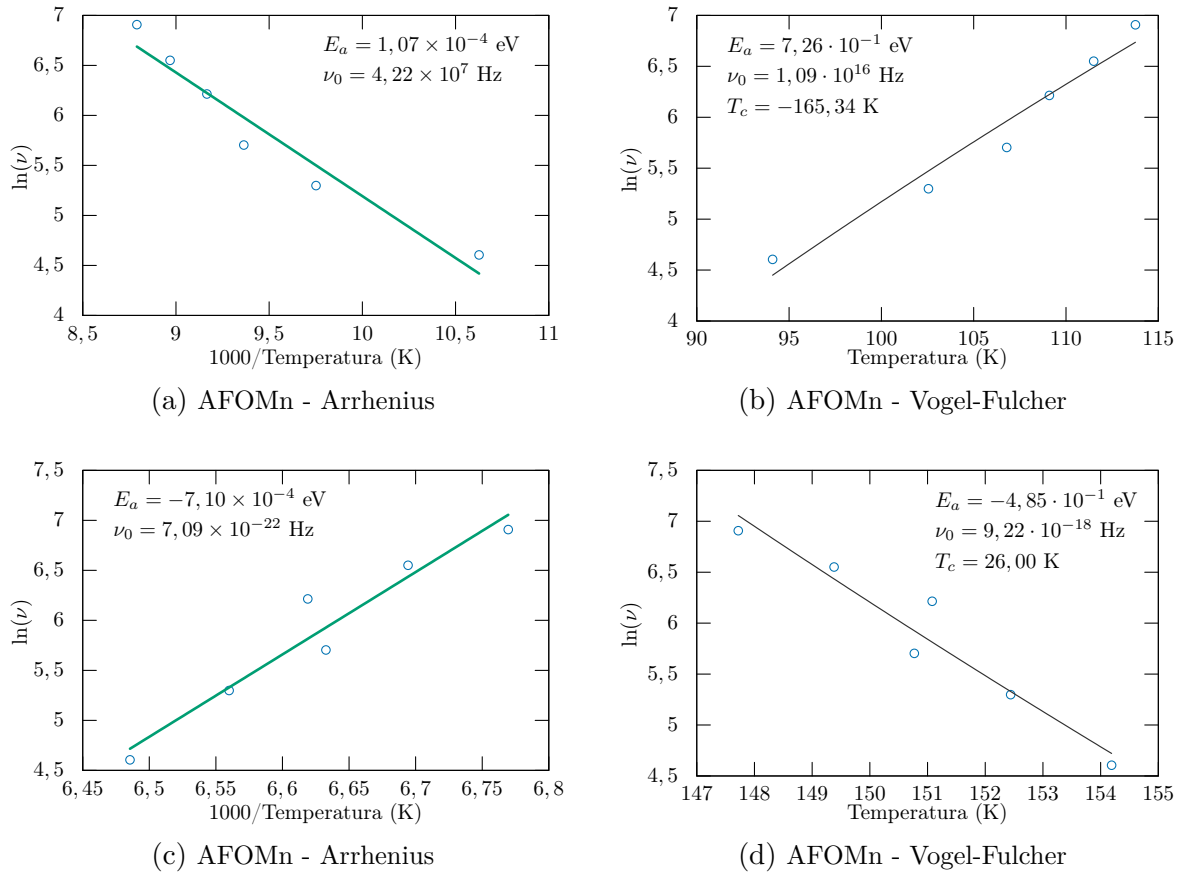


Figura 5.22 – (a) Ajuste pela relação de Arrhenius; (b) Ajuste pela relação de Vogel-Fulcher na região em torno de 90 K para a amostra AFOMn. (c) Ajuste pela relação de Arrhenius; (d) Ajuste pela relação de Vogel-Fulcher na região em torno de 150 K para a amostra AFOMn.

Os ajustes tanto por Arrhenius como VF apresentaram valores sem muita consistência, sendo necessário um estudo mais detalhado no futuro utilizando outras funções de ajustes que possam complementar as explicações desse fenômeno.

5.3 Caracterizações Elétricas e Dielétricas

Na Figura 5.23 constam as medidas da permissividades dielétricas e as tangentes de perda em função da temperatura e frequências, para as amostras AFO, AFONb e AFOMn.

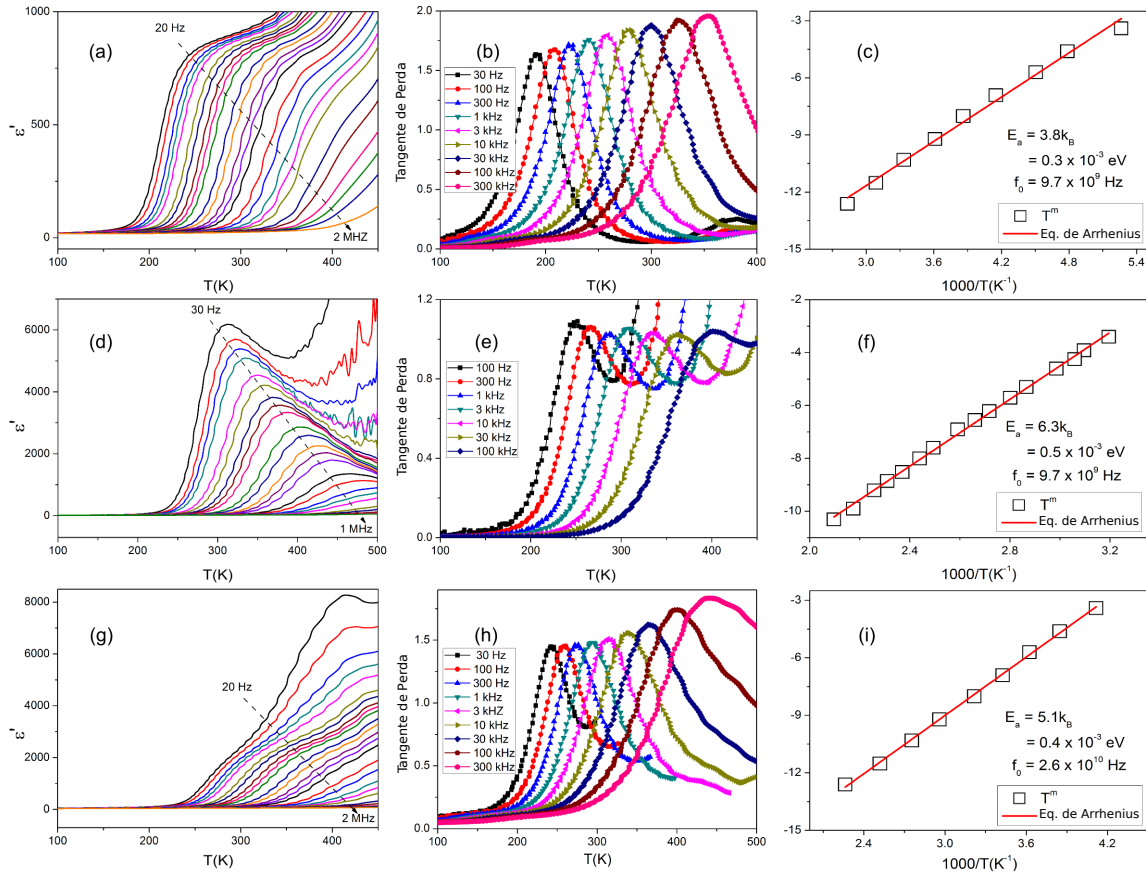


Figura 5.23 – (a),(d) e (g): Parte real da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura medidas em diferentes frequências para as amostras AFO, AFONb e AFOMn, respectivamente. (b),(e) e (h): Tangente de perda em função da temperatura medidas em diferentes frequências para as amostras de AFO, AFONb e AFOMn, respectivamente. (c),(f) e (i): Ajuste de Arrhenius de T^m em função do inverso da temperatura das amostras AFO, AFONb e AFOMn, respectivamente. Resultado publicado na referência [17].

Na temperatura ambiente, a permissividade dielétrica para a amostra AFO (Figura 5.23a) alcança valores próximos a 1000 (1 kHz). Para as amostras AFONb e AFOMn, um aumento significativo pode ser notada nos valores observados para a permissividade, chegando próximos a 6000 e a 8000 (1 kHz) para as amostras de AFONb e AFOMn, respectivamente.

Analisando as curvas das tangentes de perda, fica evidente a contribuição da condutividade em todas as amostras em temperaturas elevadas. Mas vale a pena destacar que abaixo de 200 K a tangente de perda decresce para valores menores que 1% para todas as amostras. Além disso, é possível identificar anomalias nas curvas dielétricas nas temperaturas de 230, 270 e 290 K para as amostras AFO, AFONb e AFOMn, respectivamente. Esse mesmo comportamento anômalo são observados nas medidas da tangente de perda, mas com uma mudança na temperatura de máximo. Comportamento semelhante

foi encontrado por Mukherjee *et al.* para o isoestrutural GaFeO_3 [116].

Analisando os espectros da tangente de perda, picos bem definidos apontam para anomalias aproximadamente em 190, 240 e 245 K para o AFO, AFONb e AFOMn, respectivamente. Ocorre um deslocamento dos picos das tangentes de perda para temperaturas superiores para as amostras AFONb e AFOMn, mas sem muita mudança nas intensidades. A dispersão observada nas medidas dielétricas muda com o aumento da temperatura assim como no aumento da frequência. Os valores do máximo da permissividade decrescem com o aumento da frequência, isso é mais evidente para a amostra AFONb (Figura 5.23d), sugerindo que são originadas por um processo de relaxação termicamente ativado [117].

As mudanças das temperaturas de máximo (T^m) para as diferentes frequências apresentam um comportamento típico de um relaxor. Para estudar esse comportamento, foram obtidos os dados dos valores de T^m para cada frequência estudada num intervalo de temperatura de 180 a 480 K para as amostras AFO, AFONb e AFOMn, e utilizando a Equação (5.1), foram obtidos os ajustes como podem ser vistas nas Figuras 5.23c, 5.23f e 5.23i para as amostras AFO, AFONb e AFOMn. A energia de ativação obtida para todas as amostras foram muito próximas, sendo o maior valor $E_a = 0,5$ meV, para a amostra AFONb. Valores muito próximos aos medidos para a amostra AFO para a relaxação magnética (Figura 5.17).

Na Figura 5.24 são apresentadas as curvas de resistividade elétrica das amostras AFO, AFONb e AFOMn obtidas em função do tempo em temperatura ambiente. As curvas de resistividade elétrica indicaram que as amostras possuem valores da resistividade muito baixo, principalmente para a amostra AFO que ficou em torno de 122 Ωm , enquanto que para as amostras AFONb e AFOMn ficaram em torno de 422 e 462 Ωm . Resistividades muito baixas dificultam as caracterizações elétricas e dielétricas por não suportarem altos campos devido a condutividade. Foi possível notar uma melhora na resistividade com as substituições dos íons de Nb^{5+} e Mn^{2+} , mas ainda é preciso buscar mais mecanismos que façam aumentar este parâmetro.

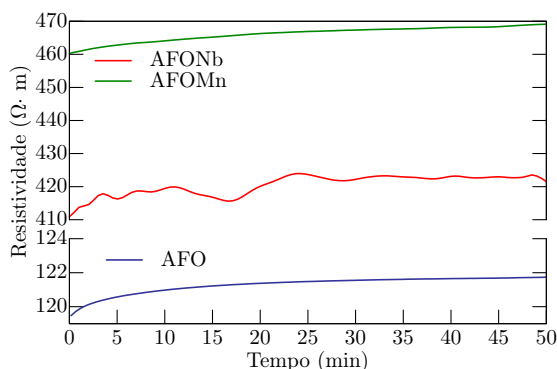


Figura 5.24 – Resistividade elétrica em função do tempo, obtida do composto AFO, AFONb e AFOMn.

A Figura 5.25 apresenta as medidas piroelétricas para as amostras³ AFO e AFONb. Em ambas figuras são mostrados, o coeficiente piroelétrico (p) e a polarização elétrica em função da temperatura.

³Daqui para frente não serão apresentados resultados das amostras AFOMn devido ao sinal dessas amostras serem muito fracas e não sendo possível dessa forma a realização das caracterizações piroelétricas e magnetoelétricas.

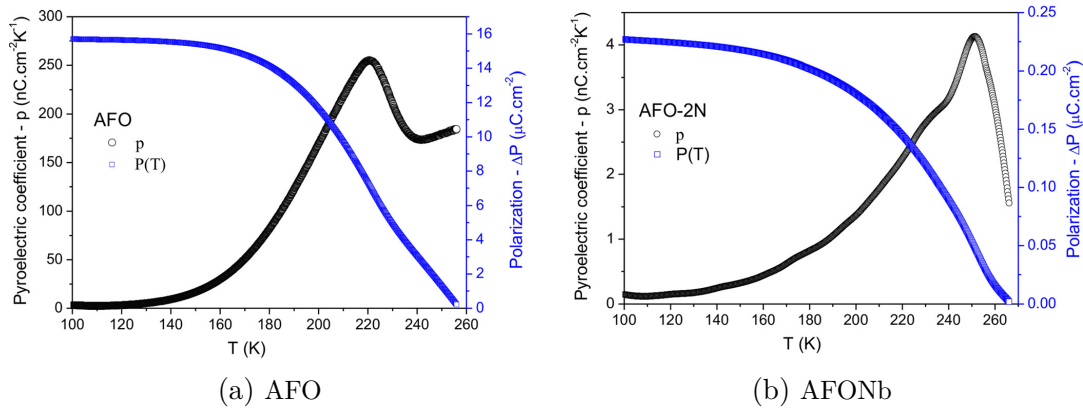


Figura 5.25 – Medida piroelétrica para as amostras (a) AFO e (b) AFONb. Em azul, a medida do coeficiente piroelétrico, p , e em preto, a polarização, ambas em função da temperatura. Resultado publicado na referência [13].

A dependência do coeficiente piroelétrico com a temperatura foi obtida usando a relação:

$$p = \frac{i}{sb}, \quad (5.3)$$

onde p é o coeficiente piroelétrico, i é a corrente de despolarização, s representa a área do eletrodo, e $b = dT/dt$ é a taxa de aquecimento. A polarização elétrica ΔP foi calculada usando a relação:

$$\Delta P = \int pdT. \quad (5.4)$$

Picos podem ser vistos nas curvas dos coeficientes piroelétricos em 220 e 253 K para as amostras AFO e AFONb, respectivamente. Estes picos são devidos a despolarização e são um indicativo da mudança de estado (estado de *freezing*) em ambas as amostras. Na temperatura de 160 K, o coeficiente piroelétrico foi encontrado com os valores de $p = 30 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ e uma polarização igual a $\Delta P = 15 \mu\text{C cm}^{-2}$ para a amostra AFO. Na mesma temperatura, para a amostra AFONb, encontramos para o coeficiente piroelétrico os valores de $p = 3,8 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ e uma polarização igual a $\Delta P = 0,4 \mu\text{C cm}^{-2}$. O valor encontrado para o AFO é muito maior que o reportado por Saha *et al.* [89] tanto para a fase AlFeO_3 quanto para a fase isoestrutural GaFeO_3 , enquanto para a amostra AFONb os valores foram bastante similares aos reportados. Essa diferença de polarização pode estar relacionada a qualidade das amostras.

A medida de polarização reforça a ideia do comportamento típico relaxor, por apresentar uma transição de fase difusa, pelo fato da polarização não cair de forma rápida a zero na temperatura de transição, e ainda existir polarização acima da temperatura de transição.

Os resultados apresentados até agora sugerem uma forte correlação entre os domínios magnéticos e ferroelétricos nos composto a base de AlFeO_3 . Para o AFO, as temperaturas de transição magnética e ferroelétrica são próximas, ambas ocorrem a transição em torno de $\approx 220 \text{ K}$. Para a amostra AFONb houve uma mudança na temperatura de transição em relação ao AFO, mudando para uma temperatura próximas de 240 K. Como apresenta uma temperatura de transição magnética em torno de 193 K, abaixo dessa temperatura o AFONb apresenta um comportamento multiferroico, além dos picos das medidas dielétricas ocorrem nas temperaturas próxima da transição magnética, sugerindo

um acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas. Mas, para esclarecer melhor esse acoplamento, estudos magnetoelétricos foram realizados e serão apresentados a seguir.

5.4 Caracterizações Magnetoelétricas

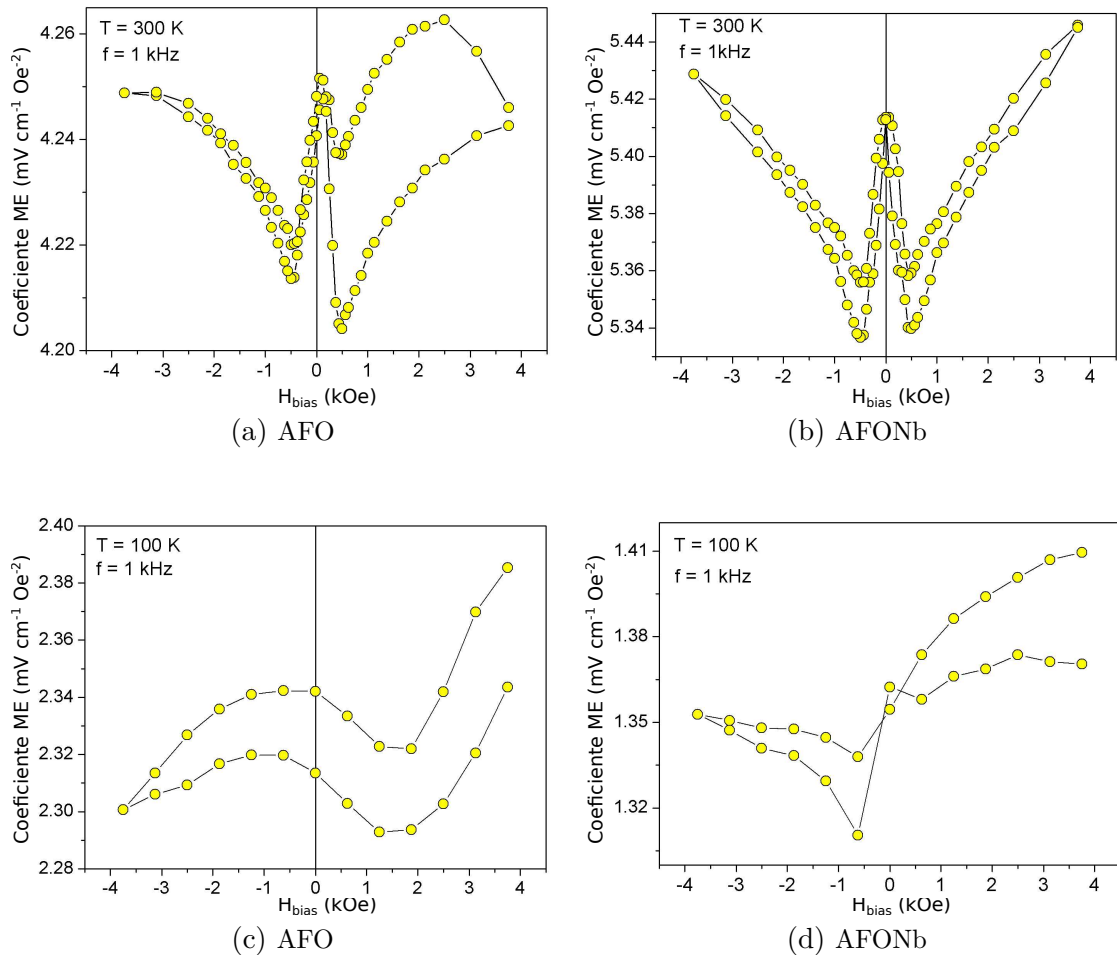


Figura 5.26 – Coeficiente ME em função do campo H_{bias} em temperatura ambiente para as amostras (a) AFO e (b) AFONb; e a 100 K para (c) AFO e (d) AFONb. Resultado publicado na referência [13].

Os resultados do coeficiente ME em função do campo H_{bias} das amostras AFO e AFONb podem ser vistas nas Figuras 5.26a e 5.26b, respectivamente.

Em ambas as amostras, foi possível obter um comportamento histerético, provavelmente devido ao campo magnético remanescente. Por outro lado, o comportamento observado não pode ser associado com um efeito ME linear mas pode ser atribuído ao acoplamento ME não-linear, isto é, o acoplamento ME observado nas amostras AFO e AFONb na temperatura ambiente apresentam interações mais complexas entre os coeficientes magnetostritivo e eletrostritivo similares aos apresentados por Shen *et al.* [118] e Blinc *et al.* [11, 75].

Blinc *et al.* [11] também mostraram que o efeito ME não-linear pode ocorrer em materiais que apresentam o comportamento ferroelétrico relaxor e a frustração magnética

do tipo *spin glass* num mesmo intervalo de temperatura. De fato, eles sugerem que a polarização das nanoregiões polares (estruturas localizadas ordenadas ferroeleticamente) podem aumentar de forma não-linear ao se aplicar um campo magnético externo (H^{ext}). Tais sistemas possuem um forte acoplamento ME de quarta ordem na energia livre do tipo E^2H^2 .

Conseqüentemente, no nosso trabalho, ao aplicarmos um campo magnético externo (h_{ac} e H_{bias}), as nanoregiões polares em ambas as amostras, AFO e AFONb, cresceram conduzindo ao comportamento ME não-linear como apresentado nas Figuras 5.26a e 5.26b referentes as amostras AFO e AFONb, respectivamente.

Em baixa temperatura, a 100 K, como esperado, quando as amostras AFO e AFONb não estão mais no estado que apresentam o comportamento ferroelétrico relaxor e *spin glass*, devido ao congelamento dos momentos magnéticos e elétricos, o efeito ME não-linear é reduzido significadamente, levando a menores valores para o coeficiente ME em ambas as amostras como apresentados nas Figuras 5.26c e 5.26d para o AFO e AFONb, respectivamente. De fato, em baixa temperatura, o acoplamento ME linear parece ser dominante.

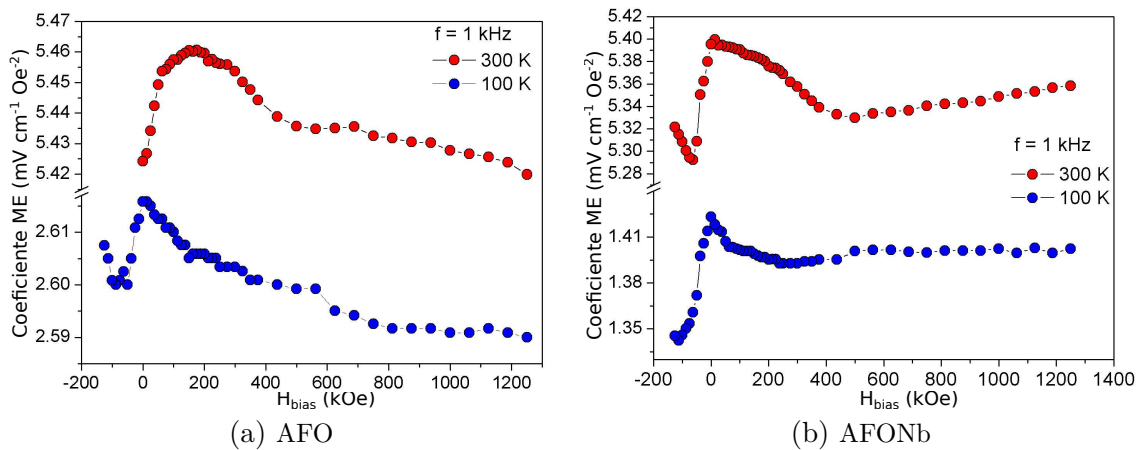


Figura 5.27 – Coeficiente ME em função do baixo campo H_{bias} em temperatura ambiente e 100 K para as amostras (a) AFO e (b) AFONb. Resultado publicado na referência [13].

Algo que pode-se notar com as medidas ME, devido ao comportamento não-linear do acoplamento ME, é a existência de duas regiões com diferentes declives observadas nas amostras estudadas. A primeira ocorre quando a medida inicia-se em altos valores do campo H_{bias} (3,5 kOe), como apresentado na Figura 5.26. E o segundo comportamento foi observado quando as amostras foram sujeitas a uma medida de baixo campo (começando de $H_{bias} = 1,3$ kOe), como apresentado na Figura 5.27.

Neste segundo regime, o coeficiente ME alcança o máximo em baixos valores do campo H_{bias} . Na temperatura ambiente, o coeficiente ME alcança valores máximos para $H_{bias} = 160$ Oe (5,46 mV cm⁻¹ Oe⁻²) para a amostra AFO, e $H_{bias} = 10$ Oe (5,40 mV cm⁻¹ Oe⁻²) para a amostra AFONb, podendo ser aplicado em sensores de campo magnético de baixa intensidade. Na temperatura de 100 K, o máximo da resposta ME muda para valores de campo H_{bias} ainda menores para ambas as amostras, AFO ($H_{bias} = 10$ Oe; 2,62 mV cm⁻¹ Oe⁻²) e AFONb ($H_{bias} = 2$ Oe; 1,42 mV cm⁻¹ Oe⁻²). Na verdade, estes comportamentos são bem entendidos quando comparados com medidas típicas de magnetostricção. Embora

não foram realizadas medidas de magnetostricção para os compostos a base de AlFeO_3 neste trabalho, acreditamos que o comportamento magnetostritivo nestes materiais está próximo ao comportamento ME não-linear.

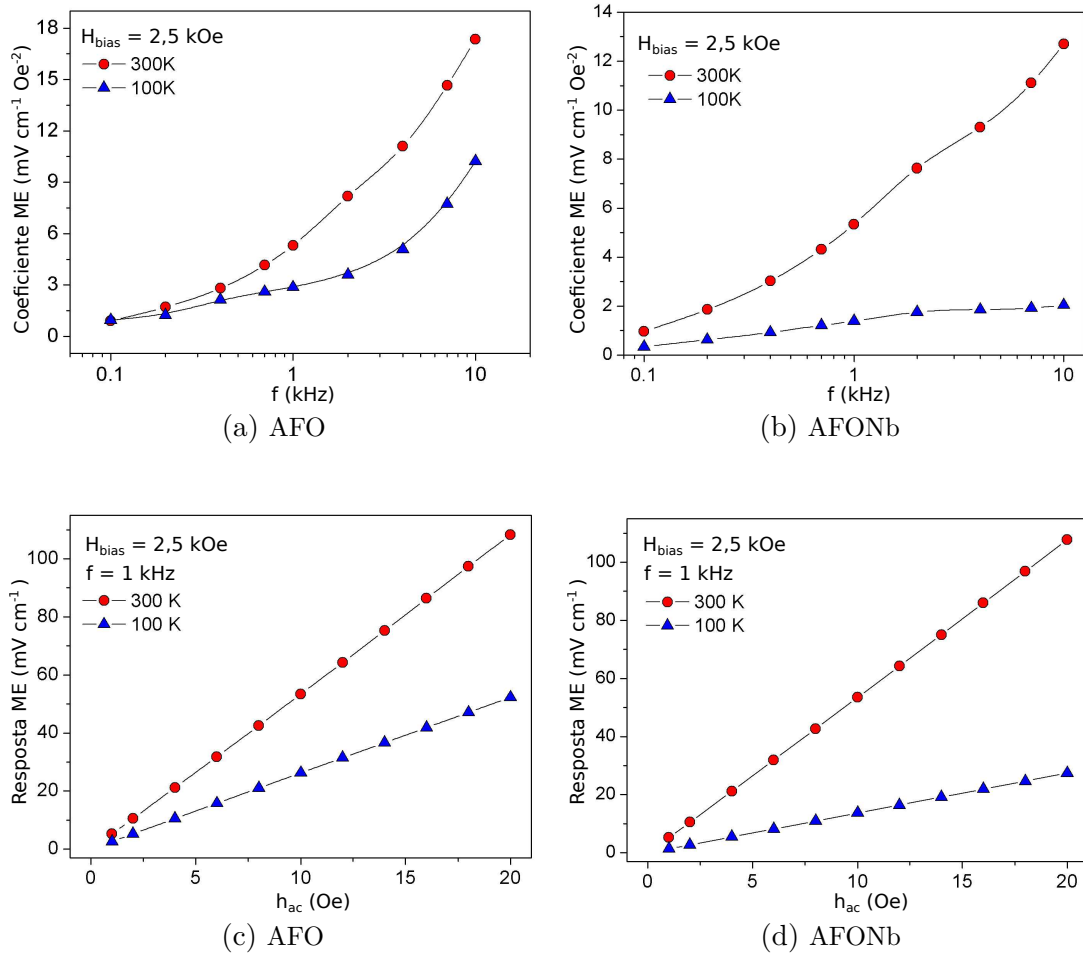


Figura 5.28 – Resposta ME em função da frequência (100 Hz – 10 kHz) para as amostras (a) AFO e (b) AFONb e em função do campo h_{ac} (1–20 Oe) para as amostras (c) AFO e (d) AFONb ambas medidas em função da temperatura (300 K e 100 K). Resultado publicado na referência [13].

Na Figura 5.28 são apresentadas as resposta ME em função da frequência (100 Hz – 10 kHz), campo h_{ac} (1–20 Oe) e temperatura (300 K e 100 K) para as amostras AFO e AFONb. Para a realização das medidas foram utilizadas um valor de campo $H_{\text{bias}} = 0$ e $H_{\text{bias}} = 2,5 \text{ kOe}$.

Para as medidas do coeficiente ME em função da frequência para as amostras AFO e AFONb, Figuras 5.28a e 5.28b respectivamente, o coeficiente ME aumenta em ambas amostras com o aumento da frequência tanto em temperatura ambiente quanto em 100 K, alcançando valores como $17,4 \text{ mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-2}$ para AFO e $12,7 \text{ mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-2}$ para AFONb com 10 kHz de frequência a temperatura ambiente. A 100 K, ocorre uma redução significativa na resposta ME, novamente indicando que o comportamento ME não-linear ocorre com maior intensidade em 300 K, onde existe a coexistência dos comportamentos relaxor de *spin glass*. Na realidade, a 100 K ambos domínios magnéticos e ferroelétrico estão congelados. Esta evidência experimental sugere um acoplamento dinâmico entre os

estados magnéticos e ferroelétricos.

Em relação a resposta ME em função da intensidade do campo h_{ac} , com frequência de 1 kHz, isto é, um campo elétrico induzido na amostra devido ao campo externo magnético AC (Figuras 5.28c e 5.28d para as amostras AFO e AFONb, respectivamente) em ambas amostras a resposta induzida aumenta linearmente com o aumento da intensidade de h_{ac} . Para $h_{ac} = 20$ Oe (300 K), foi obtido uma resposta de $108,4$ mV cm⁻¹ para a amostra AFO e $107,7$ mV cm⁻¹ para a amostra AFONb. Uma diminuição significativa é observada na temperatura de 100 K em ambas amostras e exibindo uma tendência semelhante nas medidas dependentes da frequência.

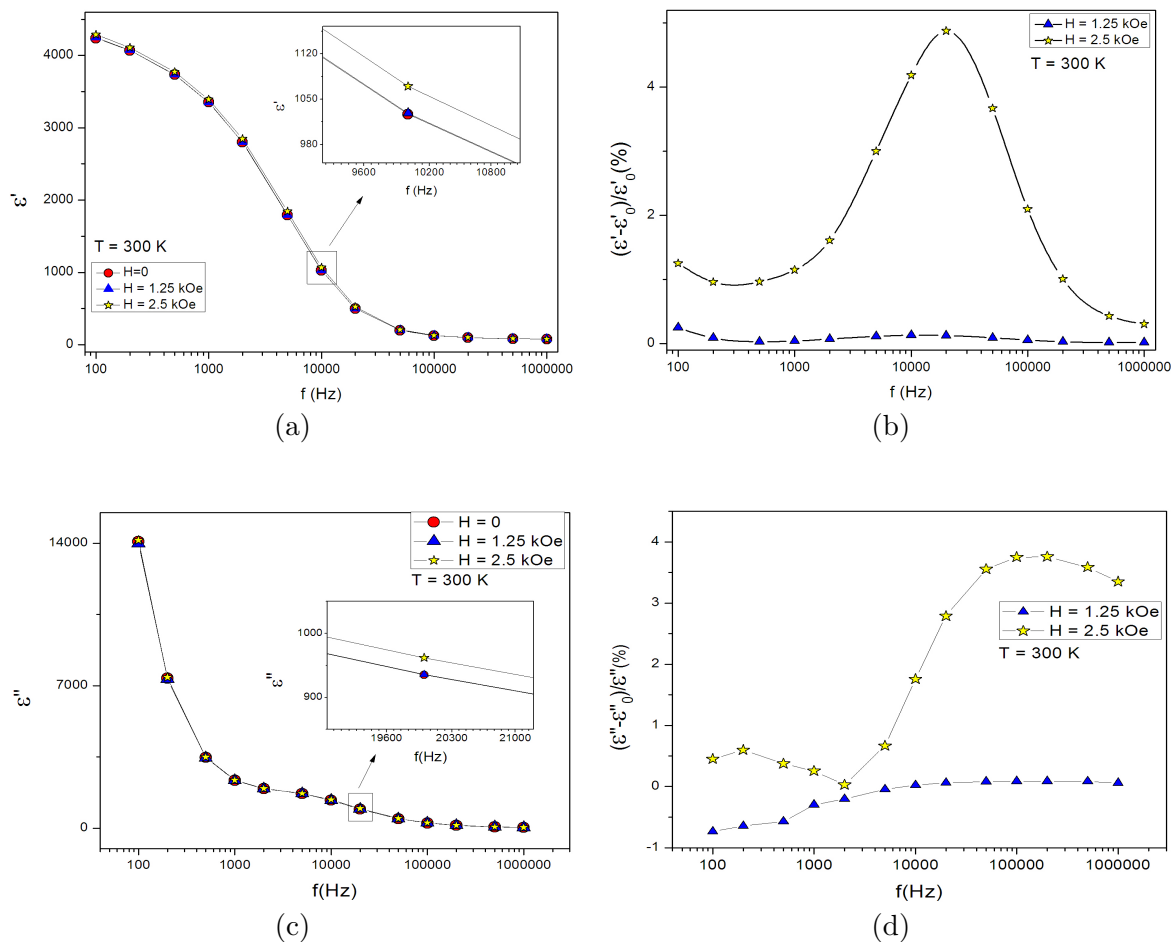


Figura 5.29 – Medidas Dielétricas em função da frequência e do campo magnético DC aplicado a temperatura ambiente para a amostra AFO. (a) Parte real em função da frequência; (b) Apresenta a diferença em porcentagem entre a medida sem o campo magnético aplicado com campo magnético aplicado. (c) Parte Imaginária em função da frequência. (d) Diferença em porcentagem da parte imaginária entre a medida sem campo magnético aplicado com as medidas com campo magnético aplicado.

E para concluir, foram realizadas mais duas medidas que reforçam a ideia do acoplamento magnético e elétrico nos compostos baseados no AlFeO_3 .

Foram realizadas medidas dielétricas (Figura 5.29) e de impedância (Figura 5.30) em função da frequência e do campo magnético DC aplicado na amostra AFO.

Observando a parte real (ϵ') e imaginária (ϵ''), nas Figuras 5.29a e 5.29c, observamos que não ocorrem mudanças entre as medidas com o campo magnético $H_{bias} = 0$ e $H_{bias} = 1,25$ kOe, mas ao aumentar a intensidade do campo magnético para $H_{bias} = 2,5$ kOe é possível observar uma alteração nas curvas. Isto fica mais evidenciado nas Figuras 5.29b e 5.29d.

A parte real da constante dielétrica possui um máximo na variação (5%) em torno de 20 kHz para $H_{bias} = 2,5$ kOe. Para a parte imaginária da constante dielétrica, o máximo ocorre em torno de 100 kHz (4%) $H_{bias} = 2,5$ kOe.

Na Figura 5.30 são apresentadas as medidas de impedância complexa com campo magnético (H_{bias}) aplicado iguais a 0; 1,25 e 2,50 Oe e aplicando campo h_{ac} nos valores de 0 e 5 Oe para a amostra AFO na temperatura ambiente. Os espectros de todas as medidas apresentaram um arco grande em baixas e médias frequências que está relacionado a contribuição do contorno do grão e um arco menor em altas frequências que está relacionado com a contribuição do interior do grão.

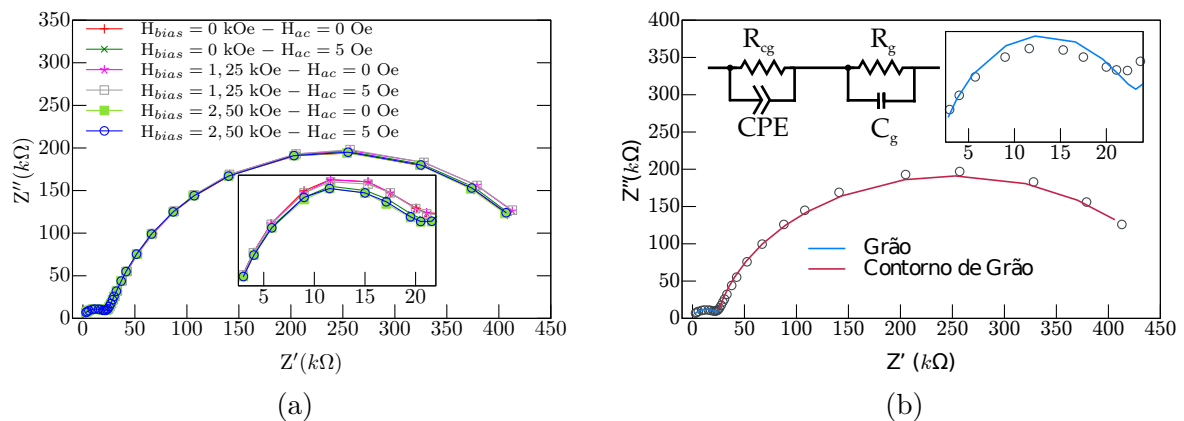


Figura 5.30 – (a) Medidas da impedância complexa (Z'' em função de Z') para diferentes valores de campos H_{bias} e h_{ac} para a amostra AFO realizadas na temperatura ambiente. (b) Diagrama de Argand da impedância para amostra cerâmica de AFO. Círculos são os dados experimentais. As linhas são os ajustes obtidos por meio dos circuitos equivalentes mostrado no canto superior esquerdo. O ajuste foi realizado utilizando-se o método dos mínimos quadrados não-linear.

Observamos que o contorno de grão é bem mais resistivo que o interior do grão, indicando, por exemplo, que haja mais vacâncias no interior dos grãos, tornando-os mais condutivos. Uma explicação para este fato pode estar relacionado com a perda do oxigênio durante a sinterização. Quando ocorre o resfriamento da amostra, esta absorve o oxigênio da atmosfera para ocupar essas vacâncias, mas a difusão do oxigênio na atmosfera é limitada de modo que as vacâncias dos contornos são preenchidas, mas não no interior do grão, gerando um contorno isolante e um grão semiconductor.

Para reforçar essa observação foram estudados os dados dos espectros de impedância, por meio das análises utilizando modelos de circuitos equivalentes que se ajustam com os dados. Para o arco menor o circuito equivalente utilizado foi um circuito do tipo RC, com a resistência associada a um capacitor em paralelo. A impedância complexa do circuito é

dado por⁴:

$$Z^* = \frac{1}{1/R_g + i(\omega C)}. \quad (5.5)$$

onde R_g representaria a resistência do grão.

Para o arco maior, o melhor ajuste foi obtido por um elemento de fase constante (CPE - *constant phase element*) no lugar do capacitor, produzindo semi-círculos mais deformados. Essa deformação pode ser relacionada com o eletrodo (ou a superfície rugosa), com a porosidade na superfície gerando um capacitor de dupla camada, ou reações não homogêneas na superfície. A impedância do elemento CPE associado com um resistor em paralelo é dada por:

$$Z^* = \frac{1}{1/R_{cg} + T(i\omega)^\phi}, \quad (5.6)$$

onde R_{cg} representa a resistência do contorno de grão, T é a constante do elemento de CPE e ϕ está relacionado com o ângulo de rotação da linha de um capacitor ideal no plano complexo. Quando $\phi = 1$, $T \equiv C$, e um comportamento de um capacitor ideal é obtido, e a Equação (5.6) passa a ser igual a Equação (5.5). Quando $\phi = 1/2$, o elemento CPE passa a se comporta como um elemento de difusão *Warburg*. Para $\phi = 0$, o CPE se comporta como um resistor ideal. E quando $\phi = -1$ se comporta como um indutor ideal [119, 120].

Para a realização dos ajustes, foi utilizada a soma das Equações (5.5) e (5.6). Os resultados experimentais concordam satisfatoriamente com os circuitos equivalentes exibidos na Figura 5.30b. Na Tabela 5.5 são apresentados os valores para cada parâmetro do circuito de todas as medidas realizadas.

Tabela 5.5 – Valores dos componentes dos circuitos, obtidos a partir do ajuste das curvas aos dados experimentais, sendo os subíndices “cg” e “g” significando contorno de grão e o interior do grão respectivamente. Os erros dos ajustes ficaram em torno de $\pm 2\%$.

	$H_{bias} = 0$ Oe		$H_{bias} = 1,25$ kOe		$H_{bias} = 2,50$ kOe	
	$h_{ac} = 0$	$h_{ac} = 5$ Oe	$h_{ac} = 0$	$h_{ac} = 5$ Oe	$h_{ac} = 0$	$h_{ac} = 5$ Oe
R_{cg} (k Ω)	455,150	458,880	463,330	464,080	455,710	456,840
CPE-T (nF)	2,692	2,715	2,717	2,723	2,720	2,721
CPE- ϕ	0,8829	0,8824	0,8818	0,8816	0,8824	0,8823
C_{cg}^* (nF)	0,177	0,176	0,174	0,174	0,177	0,176
R_g (k Ω)	22,496	21,887	22,443	22,366	21,609	21,671
C_g (pF)	0,202	0,204	0,204	0,203	0,207	0,208

$$*C_{cg} = (T \cdot R_{cg})^{1/\phi} / R_{cg}.$$

Como discutido acima, a resistência dos contornos de grão possui valores bem superiores aos do interior dos grãos, concordando com a ideia do contorno se comportando mais como um isolante e o interior do grão se comportando mais como um semicondutor. Ainda, a partir dos circuitos equivalentes, os valores das capacitâncias C_{cg} e C_g foram determinados, e são da ordem de 10^{-9} e 10^{-12} F, respectivamente, valores esses que são normalmente atribuídos ao contorno de grão e ao interior do grão respectivamente [121], mostrando uma coerência para os valores encontrados.

⁴Foram utilizado o *software* ZView para a realização dos ajustes.

Na Figura 5.31, são apresentadas as medidas de impedância em função da frequência e do campo magnético DC e AC aplicado a temperatura ambiente para a amostra AFO. Fica claro, principalmente observando as Figuras 5.31c e 5.31d, como o campo magnético influencia na impedância elétrica, sendo que para as altas frequências (interior do grão), são observadas variações de até 4%. Nas baixas frequências, as variações ficaram por volta de 1%.

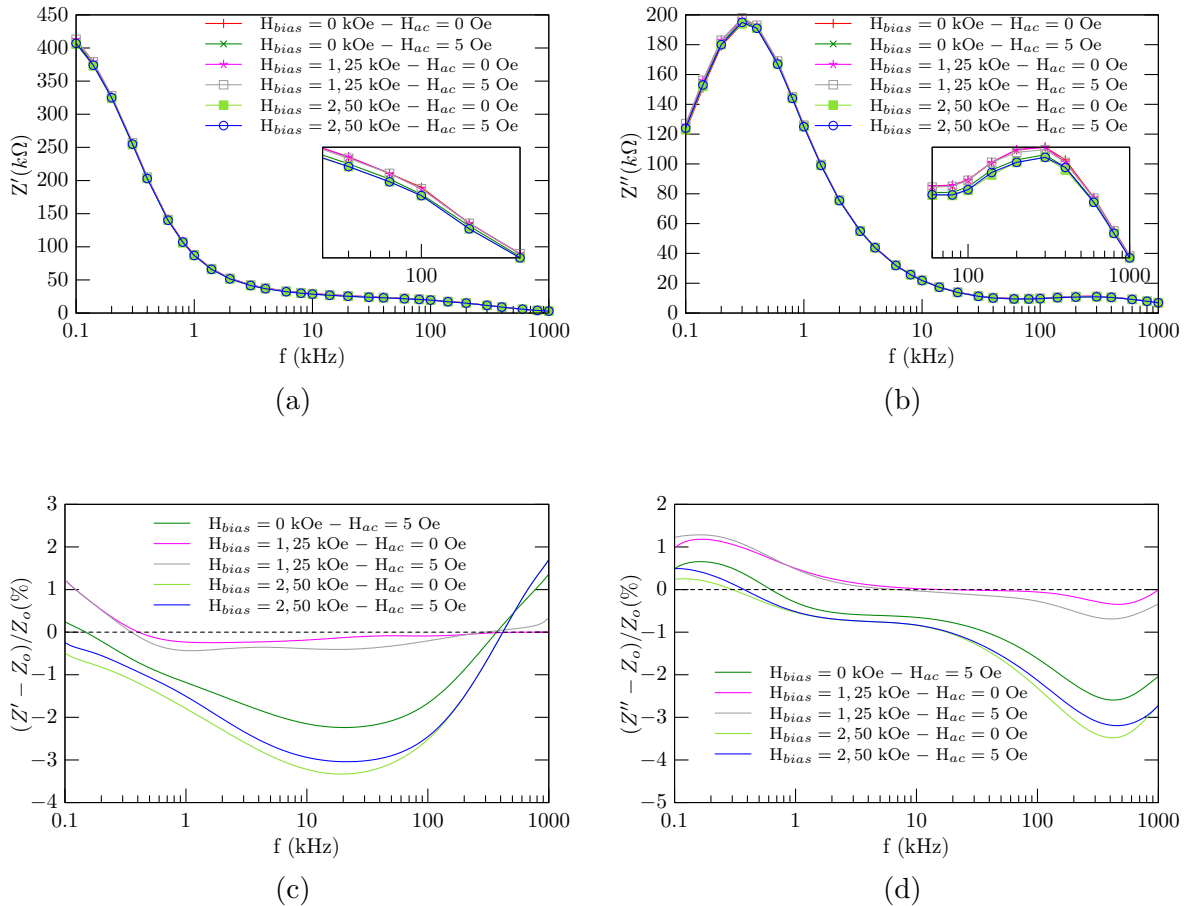


Figura 5.31 – Medidas de impedância em função da frequência e do campo magnético DC e AC aplicado a temperatura ambiente para a amostra AFO. (a) Parte real da impedância em função da frequência; (b) Parte imaginária em função da frequência; (c) e (d) apresentam a diferença das impedâncias entre a medida sem campo aplicado com as outras medidas com campo magnético aplicado.

Em resumo, na temperatura ambiente o acoplamento ME não-linear ficou mais evidente nos compostos aqui estudados. Isto faz com que os compostos a base de AlFeO_3 façam parte de uma importante família de materiais multiferroicos livres de metais pesados os quais podem ser futuramente investigados para possíveis aplicações em dispositivos multifuncionais. Uma vantagem dos estudos nesses compostos está no fato de ter um baixo impacto no meio ambiente e uma alta magnetização espontânea em comparação com outros materiais multiferroicos livres de metais pesados, sendo um bom atrativo para aplicações tecnológicas.

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foram sintetizadas as amostras a base de AlFeO_3 via moagem de altas energias, sendo elas da forma pura e com substituições de 2 at.% no sítio do ferro pelos íons de Nb^{5+} e Mn^{2+} para a formação dos compostos $\text{AlFe}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{AlFe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_3$ respectivamente. Elas foram sinterizadas em atmosfera de oxigênio. As amostras foram caracterizadas por meio da difração de raios X, seguido do refinamento do método de Rietveld e do método da máxima entropia. Caracterizações elétricas, dielétricas e magnetoelétricas também foram feitas. Para complementar, foram realizadas simulações via DFT para todas as amostras estudadas.

Diante das análises estruturais realizadas via MEM e DFT nas amostras a base de AlFeO_3 , foi possível compreender que as razões deste composto ser ferroelétrico são devidos aos deslocamentos dos cátions nos ambientes octaedrais e tetraedrais. Pelas simulações, mesmo com a configuração de um ordenamento antiferromagnético, os compostos baseados no AFO apresentaram uma resultante magnética, possuindo a soma dos momentos magnéticos dos sítios Fe1 e Fe2 não nula. Comparando os mapas das densidades eletrônicas pelos diferentes métodos, podemos enfatizar a desordem que existe na estrutura dos materiais estudados. Isso pôde ser verificado nos mapas apresentados via DFT para os sítios do Al não apresentam nenhuma ligação. Já para os mapas do MEM, estas ligações foram observadas. É muito provável que as ligações vistas nos sítios do Al nos mapas do MEM sejam devidas aos íons do ferro.

Para as medidas magnéticas, ficou claro que com as substituições dos íons de Nb^{5+} e Mn^{2+} houveram mudanças tanto na magnetização quanto na temperatura de transição das amostras. Em todas as amostras foram observadas uma transição típica de *spin glass* a baixa temperatura tanto nas medidas de magnetização em função da temperatura como nas medidas de susceptibilidade.

As medidas dielétricas apresentaram um comportamento típico de relaxor em todas as amostras estudadas, e juntamente com as medidas de resistividade, as amostras AFONb e AFOMn apresentaram um comportamento menos condutivas em relação ao AFO.

Pelas medidas piroelétricas e magnéticas, as transições de fase elétrica e magnética encontram-se num intervalo de temperatura muito próximo (≈ 220 K). Devido a esse fato das transições estarem num mesmo intervalo, foram realizadas as medidas magnetoelétricas que apresentaram uma melhor resposta ME em função do campo H_{bias} a temperatura ambiente e sugerindo um acoplamento ME não-linear. Em temperaturas mais baixas o acoplamento ME foi reduzido significativamente devido aos ordenamentos elétricos e magnéticos de longo alcance.

Além de todas estas propriedades multiferroicas, esses materiais oferecem um baixo

impacto no meio ambiente e uma alta magnetização comparados com outros materiais sem metais pesados na estrutura. Desta forma os compostos a base de AlFeO_3 são excelentes candidatos para a construção de dispositivos multifuncionais.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos aperfeiçoar as simulações, investigando as densidades eletrônicas utilizando estruturas desordenadas e com as substituições dos Nb^{5+} e Mn^{2+} nos sítios Fe1 e Fe2. Apesar de termos alcançados bons resultados de otimização para as simulações, mais testes deverão ser realizados a fim de obter uma convergência mais rápida dos cálculos, pois um “problema” das simulações com estruturas desordenadas está no fato de ter que aumentar a quantidade de células unitárias nos cálculos de forma que o número de átomos considerados aumenta em torno de 6 vezes em relação a estrutura ordenada, o que eleva muito o tempo das simulações.

Na parte experimental, mais estudos precisam ser feitos para a obtenção do composto com as substituições dos íons de Nb^{5+} e Mn^{2+} no sistema sem que haja a formação de fases secundárias, pois mesmo sem a obtenção 100% da fase AlFeO_3 nas amostras AFOMn e AFONb, observou-se uma melhora na resistividade da amostra. Ainda em relação a síntese, faz-se necessário buscar meios para se densificar mais as amostras e procurar deixá-las menos condutivas. Sobre as caracterizações magnéticas, estudos da magnetização em função da temperatura, para diferentes campos e frequências deverão ser realizadas para ajudar no entendimento do comportamento típico de *spin glass* que foram observados a baixa temperatura.

Apêndices

Otimizações das Simulações via SIESTA

Antes de fazer qualquer mudança no arquivo de entrada do SIESTA, é crucial que a simulação convirja no final, de forma que a alta consistência seja alcançada. Essa condição é monitorada no SIESTA pela diferença entre a matriz de elementos de densidade nova com a anterior, essa tolerância foi configurada nas simulações para ser igual a 10^{-4} , que significa dizer que a convergência é somente alcançada quando a diferença entre as matrizes de densidade nova e a anterior forem menores que esse valor de tolerância.

A mistura entre a densidade de matrizes novas e velhas é controlada pelos parâmetros *DM.MixingWeight* (numero real) que representa a proporção α da densidade de matriz que será usada na entrada do novo ciclo e pelo parâmetro *DM.NumberPulay* (numero inteiro) que representa quantos dados de ciclos anteriores serão usados.

$$\rho_{in}^{n+1} = \alpha \rho_{out}^n + (1 - \alpha) \rho_{in}^n; \quad (\text{A.1})$$

$$\rho_{out}^{-n} = \sum_{i=1}^N \beta_i \rho_{out}^{(n-N+i)}; \quad \rho_{in}^{-n} = \sum_{i=1}^N \beta_i \rho_{in}^{(n-N+i)} \quad (\text{A.2})$$

onde β_i são obtidos pela minimização da distância entre ρ_{out}^{-n} e ρ_{in}^{-n} .

Para o sistema AlFeO_3 , foram feitas várias simulações variando o *DM.MixingWeight* de 0.08 até 0.290, e variando *DM.NumberPulay* de 5 até 10 e observando quantos ciclos foram necessários para atingir a convergência, o tempo gasto, a energia total e a força atômica para cada simulação. Nas Figuras A.1 estão os resultados. Foram escolhido *DM.MixingWeight* = 0.115 com *DM.NumberPulay* = 10. Pois termos de energia total e força, todas obtiveram valores muito próximos, logo foi escolhida a que apresentou o menor tempo, e números de ciclos.

Os pseudopotenciais usados nas simulações foram desenvolvidos por Rivero *et al.* [50, 109] e demonstrados por eles o quanto esses pseudopotenciais se comportam muito bem comparados com as estruturas de bandas de todos os elétrons. Mas mesmo assim foi necessário realizar testes de forma que pudéssemos ter mais garantias do quanto próximos os resultados das simulações estariam dos experimentais e ao mesmo tempo verificar o quão confiáveis estavam os arquivos de entrada das simulações.

Um parâmetro fácil de simular e encontrar valores experimentais para a comparação é o *bulk modulus* (módulo volumétrico), que representa a resistência da substância numa compressão uniforme, e é definido como a razão do aumento infinitesimal da pressão resultante do decréscimo do volume. Para a obtenção do *bulk modulus* são calculados os valores da energia total (E_T) para um intervalo de volume $0,8V_0$ a $1,2V_0$, sendo V_0 o

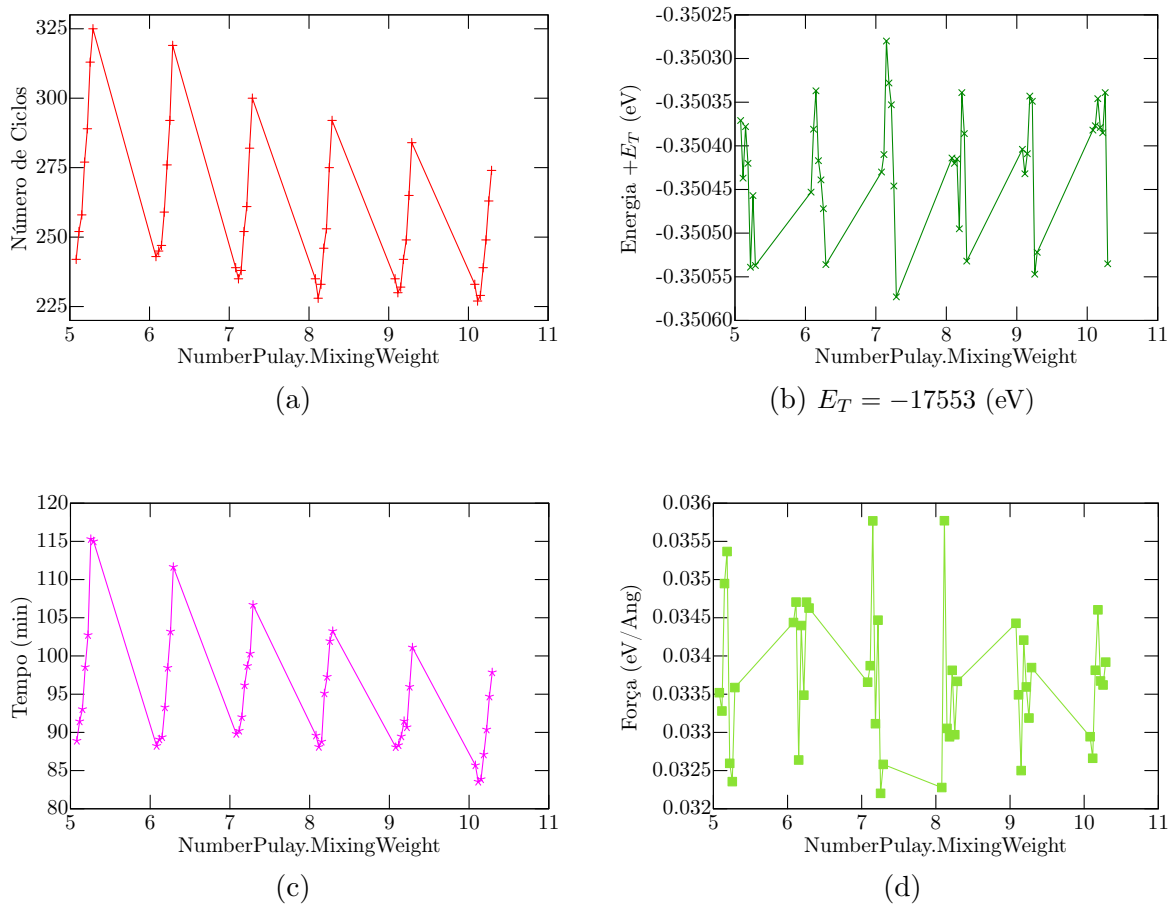


Figura A.1 – Resultados das simulações. (a) Número de ciclos, (b) energia total, (c) tempo gasto e (d) força atômica que foram necessário para cada configuração.

volume de equilíbrio da célula unitária. Em seguida o gráfico da energia total calculada é fitado utilizando a equação de estados de Murnaghan [122]:

$$E_T(V) = E_T(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}, \quad (\text{A.3})$$

onde V é o volume, B_0 e B'_0 representa o *bulk modulus* e a derivada da pressão correspondente ao volume de equilíbrio V_0 respectivamente.

Logo, para este trabalho foram realizados cálculos do *bulk modulus* para os compostos Al_2O_3 , Fe^1 e AlFeO_3 para termos uma ideia do quanto os nossos resultados se aproximam dos experimentais e de outras simulações reportadas na literatura.

Na Figura A.2 são apresentadas os ajustes para os três compostos mencionados e a Tabela A.1 apresenta os valores encontrados neste trabalho mais os resultados da literatura. Excelentes ajustes foram obtidos para as amostras estudadas e com valores muito próximos aos da literatura.

Outro fator importante nas simulações que deve ser considerado são o *k-grid* e a energia de corte (Energia *Mesh Cutoff*), sendo importantes para a obtenção de resultados mais precisos. Quanto maiores os valores desses parâmetros mais preciso serão os resultados

¹Para o Ferro foi utilizado a fase com estrutura cúbica de corpo centrado.

Tabela A.1 – Dados teóricos e experimentais da literatura e deste trabalho para o parâmetro Bulk Modulus de diferentes compostos.

Composto	DFT (GPa)		Experimental (GPa)
	Este trabalho	Ref.	Ref.
Al ₂ O ₃	240	241 [123]	258 [124]
Fe bcc	150	185 [123]	166 [125]
AlFeO ₃	211	203 [126]	-

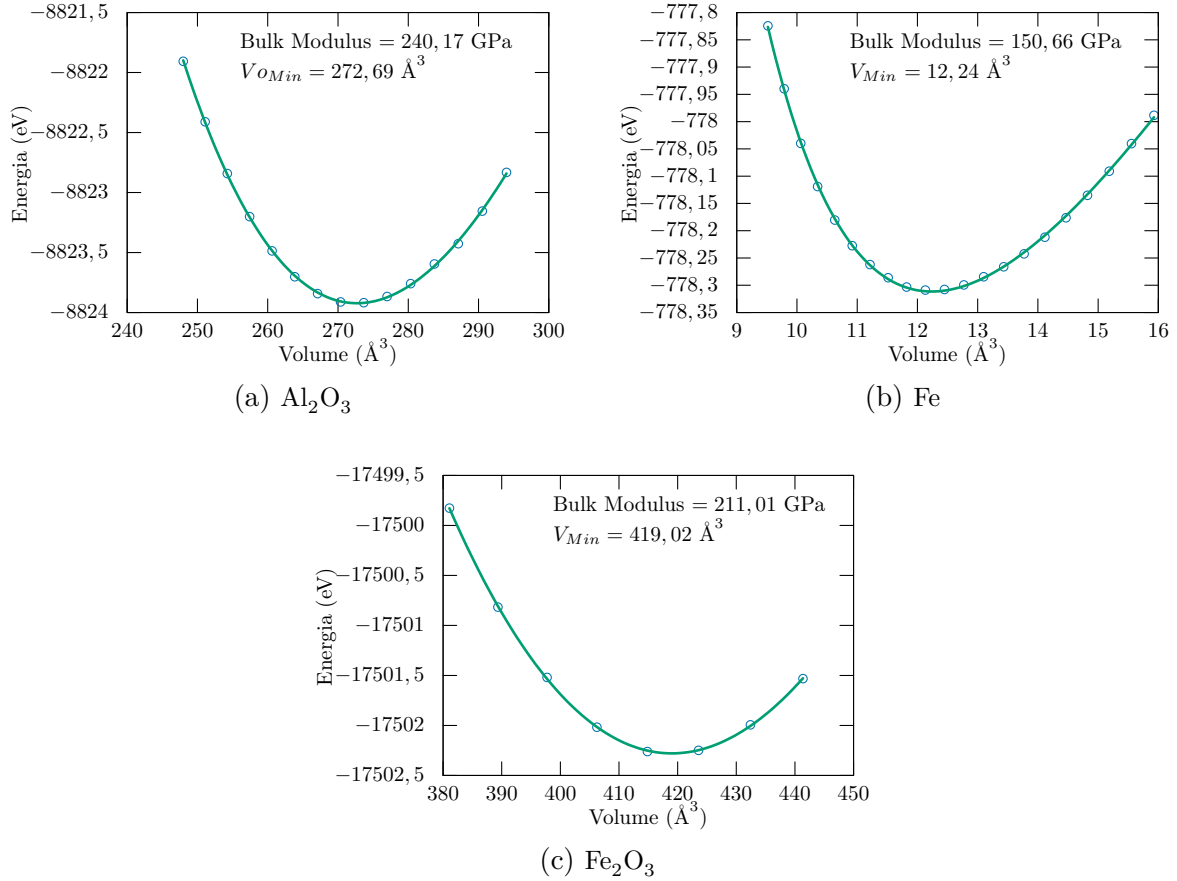


Figura A.2 – Energia total em função do volume, para as amostras (a) Al₂O₃, (b) Fe e (c) AlFeO₃. A linha corresponde ao ajuste pela equação Murnaghan calculado pelos dados obtidos via DFT.

obtidos, mas o aumento dos mesmos aumenta muito o gasto computacional, sendo então preciso fazer uma análise para descobrir qual o melhor valor para ambos de forma a conseguir uma boa simulação sem ter muito gasto computacional. Para isso foram realizados testes variando o k -grid de 2 a 8 e a energia de corte de 300 a 1100 Ry. Na sequência foram comparados os valores da energia total final e o tempo gasto para cada simulação, número de ciclos realizados para alcançar a convergência e a força total, como pode ser visto na Figura A.3.

O resultado que melhor satisfaz a condição de obter uma menor energia com menos custo computacional foi com a configuração de k -grid igual a 3 e a energia de corte igual a 500 Ry, tendo um tempo de simulação aproximado de 2 horas e 15 minutos. Para as

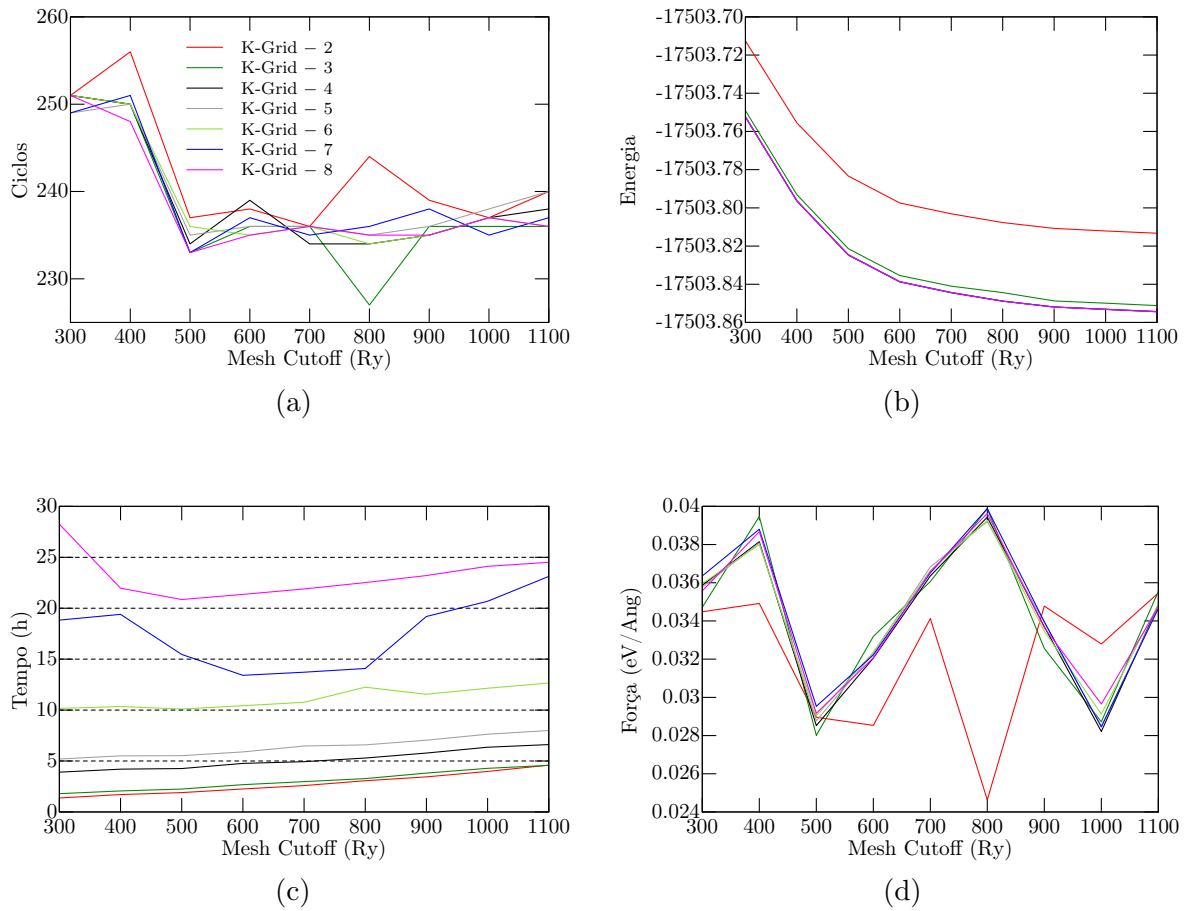


Figura A.3 – Resultados das simulações. (a) Número de ciclos, (b) energia total, (c) tempo gasto e (d) força atômica que foram necessário para cada configuração.

amostras AFOMn e AFONb, mesmo utilizando um *k-grid* igual a 1 e a energia de corte igual a 300, mas devido ao fato de termos que aumentar a célula unitária em 6 vezes, fizeram com que o tempo das simulações fossem iguais a 28 e 30 horas, respectivamente.

As simulações foram realizadas em um computador utilizando o Linux como sistema operacional com processador Intel[®] Core[™] i7-2600 com 3,4 GHz e com 8 Gb de memória, utilizando os 4 núcleos em paralelo durante as simulações.

Artigos Publicados e Apresentações de Trabalhos

Artigos publicados durante o período de Doutorado:

- G. M. Santos, D. M. Silva, V. F. Freitas, G. S. Dias, A. A. Coelho, M. Pal, I. A. Santos, L. F. Cótica, R. Guo, and A. S. Bhalla, “*Multiferroic behavior of lead-free $AlFeO_3$ and Mn, Nb doped compositions*,” *Ferroelectrics*, vol. **460**, no. 1, pp. 108–116, 2014.
- L. F. Cotica, G. M. Santos, V. F. Freitas, A. A. Coelho, M. Pal, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, R. Guo, and A. S. Bhalla, “*Room temperature nonlinear magnetoelectric effect in lead-free and Nb-doped $AlFeO_3$ compositions*,” *Journal of Applied Physics*, vol. **117**, no. 6, 2015.

Apresentações de trabalhos durante o período de Doutorado:

- Evento: **XI Encontro da SBPMat**, 2012
Local: Florianópolis/SC
Tipo: Poster
Título: “*Ferroelectric and magnetic properties of $FeAlO_3$ ceramics synthesized by high-energy milling route.*”
- Evento: **I Encontro de Físicos do Sul**, 2013
Local: Curitiba/PR
Tipo: Poster
Título: “*Propriedades dielétricas e magnéticas da cerâmica $AlFeO_3$ sintetizada via moagem de altas energias*”
- Evento: **Symposium on Emerging Multifunctional and Bio-Directed Materials**, 2014
Local: San Antonio/Texas
Tipo: Oral
Título: “*Theoretical and Experimental Structural, Dielectric, Magnetic and Magnetoelectric Studies of $AlFeO_3$ Compositions*”

- Evento: **Materials Science & Technology**, 2014
Local: Pittsburgh/Pensilvânia
Tipo: Oral
Título: “*Theoretical and Experimental Structure-properties Studies in Mn and Nb doped $AlFeO_3$ Compositions*”
- Evento: **Materials Science & Technology**, 2014
Local: Pittsburgh/Pensilvânia
Tipo: Poster
Título: “*Dielectric and Electrical impedance studies on magnetoelectric coupling in $AlFeO_3$ compositions*”
- Evento: **International Network for Advances & Multifunctional Materials**, 2015
Local: Maringá/PR
Tipo: Oral
Título: “*Theoretical & Experimental Studies of the Structure of $AlFeO_3$ Compositions*”

Referências Bibliográficas

- [1] R. M. Khafagy and E. El-khawas, “Controlling the magnetic characters co-existing at the novel nanometric multiferroic $\text{PrAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$; $0.0 \leq x \leq 0.6$ via an exchange bias interaction to open a new era of applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 606, pp. 288 – 297, 2014.
- [2] J. Prieto *et al.*, “Magnetostrictive-piezoelectric magnetic sensor with current excitation,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215–216, no. 0, pp. 756 – 758, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300002791>
- [3] M. Bibes and A. Barthélémy, “Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory,” *Nature Materials*, vol. 7, pp. 425 – 426, 2008.
- [4] T. Lottermoser *et al.*, “Magnetic phase control by an electric field,” *Nature*, vol. 430, pp. 541 – 544, 2004.
- [5] C.-W. Nan *et al.*, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, pp. –, 2008. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/103/3/10.1063/1.2836410>
- [6] S. Dong *et al.*, “Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, pp. –, 2006. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/88/8/10.1063/1.2178582>
- [7] A. A. SEMENOV *et al.*, “Ferrite/ferroelectric layered structures for magnetic and electric field tunable microwave devices,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 77, no. 1, pp. 199–205, 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/10584580500414473>
- [8] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6694 – 6709, 2000.
- [9] H.-M. Zhou *et al.*, “Equivalent circuit method research of resonant magnetoelectric characteristic in magnetoelectric laminate composites using nonlinear magnetostrictive constitutive model,” *Smart Materials and Structures*, vol. 20, no. 3, p. 035001, 2011. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0964-1726/20/i=3/a=035001>
- [10] S. Dong *et al.*, “Push-pull mode magnetostrictive/piezoelectric laminate composite with an enhanced magnetoelectric voltage coefficient,” *Applied*

- Physics Letters*, vol. 87, no. 6, pp. –, 2005. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/87/6/10.1063/1.2007868>
- [11] R. Pirc and R. Blinc, “Nonlinear magnetoelectric effect in magnetically disordered relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 400, no. 1, pp. 387–394, 2010.
- [12] Y. Shen *et al.*, “Piezomagnetic strain-dependent non-linear magnetoelectric response enhancement by flux concentration effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 17, pp. –, 2013. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/17/10.1063/1.4803660>
- [13] L. F. Cotica *et al.*, “Room temperature nonlinear magnetoelectric effect in lead-free and nb-doped AlFeO₃ compositions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 6, 2015. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/6/10.1063/1.4908016>
- [14] P. Kumar and M. Kar, “Tuning of net magnetic moment in BiFeO₃ multiferroics by co-substitution of nd and mn,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 448, no. 0, pp. 90 – 95, 2014.
- [15] B. Fraygola *et al.*, “Room temperature multiferroic behavior in pb(fe₁/2nb₁/2)o₃ ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 470, no. 1, pp. 221–226, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2014.923682>
- [16] F. Bouree *et al.*, “Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminium iron oxide FeAlO₃ from neutron powder diffraction,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 52, no. 2, pp. 217–222, 1996. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768195010330>
- [17] G. M. Santos *et al.*, “Multiferroic behavior of lead-free AlFeO₃ and mn, nb doped compositions,” *Ferroelectrics*, vol. 460, no. 1, pp. 108–116, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2014.875332>
- [18] R. E. Cohen, “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides,” *Nature*, vol. 358, no. 21, pp. 136 – 138, 1992.
- [19] R. G. Parr, “Density functional theory,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 631–656, 1983.
- [20] D. M. Collins, “Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization,” *Nature*, vol. 298, no. 1-2, pp. 49 – 51, 1982.
- [21] T. Itoh *et al.*, “Study of charge density and crystal structure of (La_{0.75}Sr_{0.25})MnO₃ and (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33-δ} at 500 - 900 k by in situ synchrotron x-ray diffraction,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 491, no. 1–2, pp. 527 – 535, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809022622>
- [22] J. Amoreira and M. de Jesus, *Apontamentos de Física do Estado Sólido*. Universidade da Beira Interior, 2001/2002.
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986.

- [24] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2011.
- [25] D. Chateigner, *Some Basic Notions About Powder Diffraction*. John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 1–39. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118622506.ch1>
- [26] “Fundamentals of diffraction,” in *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US, 2009, pp. 133–149. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0_7
- [27] J. D. Price, “Earth & environmental sciences,” <http://ees2.geo.rpi.edu/probe/Images/concepts/concept2.html>, acessado: 03/09/2015.
- [28] J. William D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, 7th ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editoras S.A., 2008.
- [29] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 2, pp. 299 – 312, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610002697>
- [30] W. H. Strehlow and E. L. Cook, “Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, no. 1, pp. 163–200, 1973. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/2/1/10.1063/1.3253115>
- [31] J. M. Soler *et al.*, “The siesta method for ab initio order- n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [32] A. J. Freeman and E. Wimmer, “Density functional theory as a major tool in computational materials science,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 7–36, 1995.
- [33] J. Greeley, J. K. Nørskov, and M. Mavrikakis, “Electronic structure and catalysis on metal surfaces,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 319–348, 2002.
- [34] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *eprint arXiv:cond-mat/0211443*, Nov. 2002.
- [35] P. Phillips, *Advanced solid state physics*, 1st ed. Westview Press, 2002. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=AE851715E7438C17467BAFAFC544D731>
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [37] A. E. Mattsson *et al.*, “Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, no. 1, p. R1, 2005. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0965-0393/13/i=1/a=R01>

- [38] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [39] Y. W. Robert G. Parr, *Density-functional theory of atoms and molecules*, ser. International series of monographs on chemistry 16. Oxford University Press; Clarendon Press, 1994. [Online]. Available: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=C856EE01C3B5ADEC1AC2D0E9CD087CE7>
- [40] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1139/p80-159>
- [41] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [42] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13 244–13 249, Jun 1992. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [43] B. Santra, “Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water,” Ph.D. dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- [44] J. P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 8822–8824, Jun 1986. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [45] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [46] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan 1988. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [48] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [49] A. García, *ATOM User Manual*, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), 5 2014.
- [50] P. Rivero *et al.*, “Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for {DFT} calculations: Pseudopotential files,” *Data in Brief*, vol. 3, no. 0, pp. 21 – 23, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352340914000353>

- [51] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- [52] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., 2010.
- [53] G. A. P. Ribeiro, “As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, pp. 299–305, Setembro 2000.
- [54] K. Mackenzie and I. Brown, “The Mossbauer spectrum and structure of iron(III) aluminium oxide, FeAlO_3 ,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 159–161, 1984. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00723103>
- [55] L. F. Cótica *et al.*, “Structural, magnetic, and dielectric investigations of the FeAlO_3 multiferroic ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 338, no. 1, pp. 241–246, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190600740366>
- [56] L. Cótica *et al.*, “Dielectric and magnetic coupling in lead-free FeAlO_3 magnetoelectric compound,” *Solid State Communications*, vol. 147, no. 3–4, pp. 123 – 125, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109808002470>
- [57] K. Binder, “Theory of spin glasses: A brief review,” in *Festkörperprobleme 17*, ser. Advances in Solid State Physics, J. Treusch, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1977, vol. 17, pp. 55–84. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0107758>
- [58] K. Binder and A. P. Young, “Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 58, pp. 801–976, Oct 1986.
- [59] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*, 1st ed. Academic Press, 2004.
- [60] K. D. MACHADO, *TEORIA DO ELETROMAGNETISMO*. UEPG, 2000, vol. 1.
- [61] I. Santos *et al.*, “Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$,” *Materials Research*, vol. 5, pp. 13 – 19, 03 2002.
- [62] R. Blinc, *Advanced Ferroelectricity*. Oxford University Press, 2011.
- [63] L. E. Cross, “Relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 76, no. 1, pp. 241–267, 1987. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150198708016945>
- [64] I. A. Santos and J. A. Eiras, “Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 50, p. 11733, 2001. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=50/a=333>
- [65] C. A. Randall and A. S. Bhalla, “Nanostructural-property relations in complex lead perovskites,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 2R, p. 327, 1990. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1347-4065/29/i=2R/a=327>
- [66] Z. Cheng, Z. Liangying, and X. Yao, “Effect of space charge on micro-macro domain transition of plzt,” *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 27, no. 4, pp. 773–776, Aug 1992.

- [67] Z. Cheng, L. Zhang, and X. Yao, "Investigation of glassy behavior of lead magnesium niobate relaxors," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 8615–8619, 1996. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/79/11/10.1063/1.362685>
- [68] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The renaissance of magnetoelectric multiferroics," *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/309/5733/391.short>
- [69] N. D. M. W. Eerenstein and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [70] J. P. Rivera, "On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to cr-cl boracite," *Ferroelectrics*, vol. 161, no. 1, pp. 165–180, 1994. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00150199408213365>
- [71] Z. Yuan *et al.*, "Self-Biased Magnetoelectric Composites: An Overview and Future Perspectives," *Energy Harvesting and Systems*, pp. 1–42, 7 2015.
- [72] P. Ravindran *et al.*, "Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 224412, Dec 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.224412>
- [73] B. B. Van Aken *et al.*, "The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃," *Nature Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 164–170, 2004.
- [74] J. van den Brink and D. I. Khomskii, "Multiferroicity due to charge ordering," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434217, 2008. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434217>
- [75] R. Pirc, R. Blinc, and J. F. Scott, "Mesoscopic model of a system possessing both relaxor ferroelectric and relaxor ferromagnetic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 214114, Jun 2009. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.214114>
- [76] A. Kumar *et al.*, "Magnetic control of large room-temperature polarization," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 38, p. 382204, 2009.
- [77] "Ceramic abstracts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, no. 4, pp. 79–98, 1957. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12584.x>
- [78] R. R. Dayal, J. A. Gard, and F. P. Glasser, "Crystal data on FeAlO₃," *Acta Crystallographica*, vol. 18, no. 3, pp. 574–575, Mar 1965. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X65001329>
- [79] A. MUAN and C. L. GEE, "Phase equilibrium studies in the system iron oxide-Al₂O₃ in air and at 1 atm. O₂ pressure," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 39, no. 6, pp. 207–214, 1956. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15647.x>

- [80] J. P. Remeika, “GaFeO₃: A ferromagnetic-piezoelectric compound,” *Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 5, pp. S263–S264, 1960.
- [81] A. Muan, “On the stability of the phase Fe₂O₃ · Al₂O₃,” *American Journal of Science*, vol. 256, no. 6, pp. 413–422, 1958. [Online]. Available: <http://www.ajsonline.org/content/256/6/413.short>
- [82] M. Schieber *et al.*, “High-Magnetic-Field Studies of Orthorhombic and Rhombohedral Al_{2-x}Fe_xO₃ Compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 3, pp. 1282–1283, 1967. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/38/3/10.1063/1.1709580>
- [83] J. M. Trooster and A. Dymanus, “Mossbauer Effect in Ga_{2-x}Fe_xO₃ and Related Compounds,” *physica status solidi (b)*, vol. 24, no. 2, pp. 487–499, 1967. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19670240211>
- [84] A. Shireen *et al.*, “Multiferroic and magnetodielectric properties of the Al_{1-x}Ga_xFeO₃ family of oxides,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 57–59, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02688C>
- [85] R. Saha *et al.*, “Structure and magnetic properties of the Al_{1-x}Ga_xFeO₃ family of oxides: A combined experimental and theoretical study,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 3, pp. 494 – 501, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459610005712>
- [86] J. We, S. Kim, and C. Kim, “Magnetic properties on ferromagnetic fealo3,” in *Magnetics Conference, 2006. INTERMAG 2006. IEEE International*, May 2006, pp. 990–990.
- [87] M. Villafuerte-Castrejón *et al.*, “Synthesis and {AC} magnetic susceptibility measurements of Fe_{2-x}Al_xO₃ compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, Part 2, pp. 837 – 839, 2004, proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303012794>
- [88] X. Devaux *et al.*, “FeAlO₃: new production methods and study of its magnetization in very high intensity pulsed magnetic fields,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 371–372, 1990. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00725854>
- [89] R. Saha *et al.*, “Multiferroic and magnetoelectric nature of GaFeO₃, AlFeO₃ and related oxides,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 21, pp. 1964 – 1968, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810981200436X>
- [90] P. Kumar *et al.*, “Coupled phonons, magnetic excitations, and ferroelectricity in AlFeO₃: Raman and first-principles studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 134449, Apr 2012. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.134449>
- [91] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109>

- [92] L. F. Cótica, “Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema $\alpha-(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ e $\alpha-(\text{Al}_2\text{O}_3)$ submetido à moagem de alta energia,” Ph.D. dissertation, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- [93] P. Boch and A. Leriche, *Sintering and Microstructure of Ceramics*. ISTE, 2010, pp. 55–93. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470612415.ch3>
- [94] G. S. Dias, “Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização.” Ph.D. dissertation, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [95] K. M. Fujio Izumi, “Three-dimensional visualization in powder diffraction,” *Solid State Phenomena*, vol. 130, pp. 15 – 20, 2007.
- [96] R. A. Young, *The Rietveld Method*, ser. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, USA, 1995.
- [97] F. Izumi and T. Ikeda, “The split pseudo-voigt function is applied for the other reflections,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 321-324, p. 198, 2000.
- [98] S. Gull and G. Daniell, “Image reconstruction from incomplete and noisy data,” *Nature*, vol. 272, pp. 686–690, 1978.
- [99] M. Takata, “The MEM/Rietveld method with nano-applications – accurate charge-density studies of nano-structured materials by synchrotron-radiation powder diffraction,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 64, no. 1, pp. 232–245, Jan 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1107/S010876730706521X>
- [100] F. Izumi, *Multi-Purpose Pattern-Fitting System RIETAN-FP*, Quantum Beam Unit, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan, 8 2015.
- [101] J. Nocedal, “Updating quasi-newton matrices with limited storage,” *Mathematics of Computation*, vol. 35, no. 151, pp. 773 – 782, 1980.
- [102] F. Izumi and K. Momma, “Three-dimensional visualization of electron- and nuclear-density distributions in inorganic materials by mem-based technology,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 2, p. 022001, 2011.
- [103] D. Chinaglia *et al.*, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, pp. 4504.1 – 4504.9, 12 2008. [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172008000400013&nrm=iso
- [104] J. R. M. Evgenij Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley-Interscience, 2005.
- [105] C. A. Guarany, “Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas pzt e pmnpt por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância,” Ph.D. dissertation, Universidade Estadual Paulista, 2009.
- [106] A. E. P. de Araújo, “Propriedades magnéticas de manganitas, fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidirecional,” Ph.D. dissertation, Universidade Estadual de Pernambuco, 2002.

- [107] D. Z. Montanher, “Compósitos laminares magnetoelétricos aplicados ao sensoria-mento de campos magnético,” Ph.D. dissertation, Universidade Estadual de Ma-ringá, 2013.
- [108] E. Artacho *et al.*, *User’s Guide - SIESTA 3.2*, Fundación General Universidad Au-tónoma de Madrid, 3 2013.
- [109] P. Rivero *et al.*, “Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for {DFT} calculations,” *Computational Materials Science*, vol. 98, no. 0, pp. 372 – 389, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614007940>
- [110] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep 1976. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [111] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [112] O. Ozdemir, D. J. Dunlop, and T. S. Berquó, “Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis,” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 9, no. 10, pp. n/a–n/a, 2008, q10Z01. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1029/2008GC002110>
- [113] J. Tedesco *et al.*, “Exchange-bias-like effect in pr0.75tb0.25al2 and pr0.7tb0.3al2 samples,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 339, pp. 6 – 10, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313001431>
- [114] S. Shtrikman and E. Wohlfarth, “The theory of the vogel-fulcher law of spin glasses,” *Physics Letters A*, vol. 85, no. 8–9, pp. 467 – 470, 1981.
- [115] A. Aharoni, “The vogel-fulcher law of spin glasses,” *Physics Letters A*, vol. 99, no. 9, pp. 458 – 460, 1983.
- [116] S. Mukherjee *et al.*, “Room temperature nanoscale ferroelectricity in magnetoelec-tric GaFeO₃ epitaxial thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 087601, Aug 2013. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.087601>
- [117] B. Fraygola and J. A. Eiras, “Effect of magnetic ion doping on structural, electric and relaxor properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ multiferroic ceramics,” *Materials Research*, vol. 17, pp. 1594 – 1600, 12 2014. [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000600030&nrm=iso
- [118] Y. Shen *et al.*, “Piezomagnetic strain-dependent non-linear magnetoelectric response enhancement by flux concentration effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 17, pp. –, 2013. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/17/10.1063/1.4803660>

- [119] A. Lasia, “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications,” in *Modern Aspects of Electrochemistry*, ser. Modern Aspects of Electrochemistry, B. Conway, J. Bockris, and R. White, Eds. Springer US, 2002, vol. 32, pp. 143–248. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2
- [120] K. Nair and S. Priya, *Advances in Electroceramic Materials II: Ceramic Transactions*, ser. Ceramic Transactions Series. Wiley, 2010, no. v. 221. [Online]. Available: <https://books.google.com.br/books?id=xnrDt287EYMC>
- [121] I. Hodge, M. Ingram, and A. West, “Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 74, no. 2, pp. 125 – 143, 1976. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207287680229X>
- [122] C. L. Fu and K. M. Ho, “First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to nb and mo,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 5480–5486, Nov 1983. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.5480>
- [123] L. Amirkhanyan *et al.*, “On the possibility of hercynite formation in a solid state reaction at the Al₂O₃-iron interface: A density-functional theory study,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 257 – 262, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213006482>
- [124] L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, and P. Lazor, “High-pressure and high-temperature in situ x-ray diffraction study of iron and corundum to 68 gpa using an internally heated diamond anvil cell,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 25, no. 6, pp. 434–441, 1998. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s002690050133>
- [125] H. M. Ledbetter and R. P. Reed, “Elastic properties of metals and alloys, i. iron, nickel, and iron-nickel alloys,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, no. 3, pp. 531–618, 1973. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/2/3/10.1063/1.3253127>
- [126] R. Caracas, “Spin and structural transitions in AlFeO₃ and FeAlO₃ perovskite and post-perovskite,” *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 182, no. 1–2, pp. 10 – 17, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031920110001214>