



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

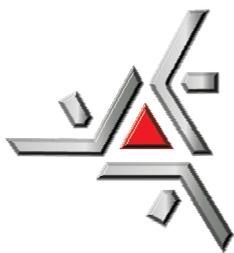
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA
MAGNETOELÉTRICO $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Março/2008



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA
MAGNETOELÉTRICO $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Março/2008

Agradecimentos

A minha mãe pelo apoio ao longo desses dois anos.

A minha namorada Luciana pelo amor e paciência.

Ao professor Ivair Aparecido dos Santos pela orientação.

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCAR, em especial aos alunos Eriton Botero e Fabio Zabotto.

A todos os colegas de laboratório que na medida do possível sempre procuraram me ajudar.

Ao amigo Rafael Zola por estar sempre presente para tomar uma e para dar uma força.

A todos os outros amigos e colegas que estiveram presente nesses dois anos.

Objetivos:

- Produzir pós monofásicos do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ para $x = 0,9; 0,8; 0,75; 0,7$ e $0,6$ por moagem em altas energias.
- Caracterizar a estrutura e a microestrutura dos pós produzidos.
- Produzir corpos cerâmicos do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ com boa microestrutura e assim determinar suas curvas de histerese elétrica e magnética, e sua permissividade dielétrica relativa.
- Verificar a coexistência de ferroeletricidade e ordenamento magnético no sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

Resumo

Atualmente, materiais multiferróicos magnetoelétricos têm atraído grande interesse da comunidade científica internacional por poder apresentar, em uma mesma fase, ordenamentos elétrico (ferroelétrico) e magnético. Entre os materiais multiferróicos magnetoelétricos que despertam interesse para aplicações tecnológicas, o BiFeO_3 é um dos mais promissores, pois apresenta elevadas temperaturas de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético. Uma das principais dificuldades em se trabalhar com o BiFeO_3 é a sua alta condutividade elétrica e baixa permissividade dielétrica, além da dificuldade de se obter este material totalmente monofásico. Uma alternativa largamente empregada para transpor tais limitações é a do processamento do BiFeO_3 com outros materiais que possuam estrutura perovskita, e que apresentem altas permissividades dielétricas, tais como o PbTiO_3 e o BaTiO_3 .

Neste trabalho, empregamos a moagem em altas energias para processar amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$, para $0,9 \geq x \geq 0,6$, com o objetivo de potencializar as propriedades do multiferróico magnetoelétrico BiFeO_3 . As caracterizações estruturais e microestruturais revelaram a formação de materiais monofásicos, com estrutura perovskita distorcida e com a predominância do grupo espacial $R3c$. Os pós cerâmicos apresentaram tamanhos médios de partícula de escala nanométrica, enquanto as cerâmicas apresentaram altas densidades relativas, com grãos de morfologia relativamente homogênea. Todos os materiais processados apresentaram ordenamentos antiferromagnético e ferroelétrico à temperatura ambiente, com permissividades dielétricas superiores a do BiFeO_3 puro.

Abstract

Multiferroic magnetoelectric materials have attracted much attention of the theoretical and experimentalist researchers because they can present, in the same phase, ferroelectric and magnetic orderings. Among them, BiFeO_3 is one of the most promising candidate for practical applications, whereas it presents high ferroelectric and antiferromagnetic ordering temperatures. The high electrical conductivity and the low dielectric permittivity are the main problems of working with BiFeO_3 , beyond the difficult for obtaining single phased materials. For solving these problems, process BiFeO_3 with others perovskite structured materials that present high dielectric permittivities, like PbTiO_3 and BaTiO_3 , seems to be an adequate alternative.

Taking in mind this assumptions, in this work we processed, by high-energy ball milling, samples of the $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ system, with $0,9 \geq x \geq 0,6$, focusing the improvement of the BiFeO_3 ferroic properties. The structural and microstructural characterizations had showed the formation of single phase perovskite structured materials. These samples have predominantly the $R3c$ space group. The mean particle sizes of powders reached the nano scale, while the ceramics presented high densification rates with relatively homogeneous grains morphologies. All the processed materials showed antiferromagnetic and ferroelectric orderings at room temperature, which dielectric permittivities higher than that presented by the BiFeO_3 compound.

Sumário

1 Introdução	1
2 Generalidades	5
2.1 Aspectos Básicos das Cerâmicas	5
2.1.1 Redes FCC e HCP	5
2.1.3 Estabilidade de estruturas cristalinas iônicas	12
2.1.4 Estruturas cristalinas cerâmicas	17
2.1.5 Estrutura perovskita	19
2.2 Moagem em altas energias	21
2.3 Sinterização	24
2.3.1 Características físicas dos pós	25
2.3.2 Moldando as cerâmicas	25
2.3.3 O Processo de Sinterização	26
3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos	28
3.1 Materiais Magnéticos	28
3.1.1 Ordenamentos Magnéticos e Magnetização	29
3.1.2 Fundamentos do Ferromagnetismo	31
3.2 Materiais Ferroelétricos	32
3.2.1 Ferroeletricidade	33
3.2.2 Fundamentos da Ferroeletricidade	35
3.2.3 Polarização e Domínios Ferroelétricos	36
3.2.4 Histerese Ferroelétrica	37
3.3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos	37
3.3.1 Condições para materiais multiferróicos magnetoelétricos	39
3.3.2 Efeito Magnetoelétrico	41
3.4 Revisão Bibliográfica	43
3.4.1 O composto BiFeO_3	43
3.4.2 O Sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$	46
4 Descrição Experimental	52
4.1 Preparação das amostras	52
4.2 Difratomia de raios X	56
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.4 Caracterizações de Natureza Elétrica	58

4.4.1 Determinação da Curva Histerese Ferroelétrica _____	58
4.4.2 Caracterização dielétrica – Espectroscopia de Impedância _____	60
4.5 Caracterização Magnética – Determinação da curva de histerese magnética _____	62
5 Resultados e Discussões _____	63
5.1 Identificação de fase e caracterização estrutural _____	63
5.2 Caracterização Microestrutural _____	71
5.2.1 Pós moídos e calcinados. _____	71
5.2.2 Corpos Cerâmicos Densificados _____	76
5.3 Caracterizações de Natureza Elétrica _____	81
5.3.1 Determinação da curva de histerese ferroelétrica _____	81
5.3.2 – Caracterização dielétrica _____	84
5.4 – Caracterizações Magnéticas _____	88
6 Conclusões _____	92
Referências _____	96

1 Introdução

A ciência dos materiais está diretamente ligada com os avanços tecnológicos, sendo que o estudo e o desenvolvimento de novos materiais são de suma importância para a descoberta de novas tecnologias e para o desenvolvimento da ciência básica. O processo de fabricação é fator determinante para as propriedades dos materiais, onde diferentes métodos de fabricação levam a diferentes propriedades estruturais e microestruturais, as quais estão ligadas com as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e magnéticas dos materiais.

As cerâmicas são materiais muito estudados e estão presentes em várias áreas, de materiais para decoração e construção, a cerâmicas industriais ou técnicas. Essas últimas são cerâmicas cujas propriedades permitem aplicações tecnológicas. Entre elas podemos citar, como exemplo de cerâmica eletrônica, o titanato de bário, BaTiO_3 , que é uma cerâmica ferroelétrica com propriedades piezoelétricas [1]. Este material possui cinco fases no estado sólido com as simetrias: hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Todas estas fases apresentando ferroeletricidade, exceto as fases cúbica e hexagonal. Ele também possui uma alta constante dielétrica, com valor máximo em torno de 10.000 [1], e pode ser usado em capacitores cerâmicos, elementos de armazenamento de dados e como materiais para microfones e transdutores ultrasônicos [1]. Um exemplo de cerâmica cuja propriedade principal é a sua grande dureza, é o carbonato de boro, B_4C , uma cerâmica usada como armadura para tanques de guerra e em coletes à prova de bala [2]. A magnetita, Fe_3O_4 , é um exemplo de cerâmica ferrimagnética amplamente usada em núcleos de transformadores elétricos [3]. Outros exemplos são o óxido de urânio, UO_2 , usado como combustível em reatores nucleares [3] e o YBCO, um material supercondutor a altas temperaturas que ficou famoso por ser o primeiro material supercondutor acima da temperatura de ebulição do nitrogênio [4]. Além de outras inúmeras cerâmicas ferroelétricas, magnéticas e com outras propriedades de interesse tecnológico.

Atualmente uma classe de materiais que têm atraído muito interesse é a dos materiais multiferróicos magnetoelétricos, materiais que apresentam na

mesma fase ordenamento elétrico e magnético [5]. Além disso, esses materiais podem apresentar um acoplamento entre essas duas propriedades, a indução de uma polarização devido a um campo magnético externo e de uma magnetização na presença de um campo elétrico externo [6]. Esse acoplamento entre as fases elétrica e magnética é chamado de efeito magnetoelétrico. Isso faz com que os materiais magnetoelétricos sejam o foco de grande interesse pelas diversas aplicações que serão possíveis e para o entendimento de suas propriedades. Poucos desses materiais existem ou foram sintetizados em laboratório, uma vez que a camada d dos metais de transição semi preenchida, condição fundamental para o magnetismo, reduz a tendência de ocorrer a distorção ferroelétrica [7].

Um dos poucos e mais promissores materiais multiferróicos magnetoelétricos é a cerâmica BiFeO_3 . Este uma cerâmica ferroelétrica, com temperatura de Curie $T_C = 1083 \text{ K}$ [8] e antiferromagnético com temperatura de Néel, $T_N = 625 \text{ K}$ [9]. O BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita romboédrica distorcida e pertence ao grupo espacial $R3c$ [10], o qual permite ferroeletricidade e antiferromagnetismo. Devido a sua fórmula química simples e suas altas temperaturas de Néel e Curie, ele é um dos materiais multiferróicos preferidos para estudos fundamentais, teóricos e experimentais [11]. O BiFeO_3 também apresenta características de ferromagnetismo fraco [12] “weak ferromagnetism”, que, acoplado com o ordenamento antiferromagnético dos spins, o torna ainda mais interessante para aplicações práticas, tais como armazenamento de dados [5], dispositivos spintrônicos [13] e sensores [14] onde as propriedades magnéticas e elétricas acopladas podem ser utilizadas e exploradas.

Uma das principais dificuldades de se trabalhar com o BiFeO_3 é a sua alta condutividade elétrica, o que dificulta a observação de curvas de histerese ferroelétrica, além da dificuldade de se processar materiais monofásicos [15]. Essa alta condutividade é geralmente relacionada a fases espúrias e a outros defeitos no material [15]. Recentemente, Kleemann e colaboradores [16], conseguiram resolver esses problemas usando temperaturas de calcinação e sinterização mais baixas do que as que vinham sendo utilizadas e tempos de tratamento térmico e sinterização mais longos, podendo observar assim uma alta polarização, $P_s \sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Outra opção é o processamento do BiFeO_3

com outras perovskitas do tipo ABO_3 que possuam altas constantes dielétricas, como o $PbTiO_3$ [17] e o $BaTiO_3$ [18], por diferentes métodos como reação de estado sólido, sol gel, sinterização rápida via fase líquida e moagem em altas energias [19,20, 21].

A moagem em altas energias, que é a técnica de preparação utilizada neste trabalho, tem sido utilizada com sucesso na produção de materiais com estrutura perovskita, tais como PMN [22], $LaMnO_3$ [23], SBT [24] e cerâmicas a base de PZT [25]. A moagem em altas energias surgiu como uma importante técnica de baixo custo para a produção de diversos materiais, como materiais amorfos, nanoestruturados e soluções sólidas [26]. Essa técnica de preparação de materiais chamou atenção porque permite produzir soluções sólidas de metal-metal, óxido-metal e óxido-óxido. Os materiais processados por moagem em altas energias apresentam partículas com escala nanométrica e, portanto grande área superficial, o que facilita a reação entre os constituintes primários [26].

Sendo assim neste trabalho propomos a produção por moagem em altas energias e a caracterização estrutural, microestrutural, magnética e elétrica de soluções sólidas do sistema $(x)BiFeO_3-(1-x)BaTiO_3$, $0,9 \geq x \geq 0,6$, com o objetivo de potencializar suas propriedades para aplicações práticas, comparando os dados obtidos com aqueles disponíveis na literatura. Até o presente momento não há na literatura nenhum relato sobre esse sistema produzido por moagem em altas energias.

Começaremos essa dissertação apresentando, no capítulo 2, alguns dos aspectos básicos das cerâmicas, detalhando um pouco mais o processo de moagem em altas energias e com uma breve discussão acerca do processo de sinterização.

A fim de familiarizar o leitor com o assunto, o capítulo 3 será destinado aos materiais multiferróicos magnetoelétricos, onde apresentaremos as características e teorias dos materiais magnéticos e elétricos, assim como características gerais dos materiais multiferróicos magnetoelétricos e do efeito magnetoelétrico. No final do capítulo, será feita uma revisão bibliográfica do composto $BiFeO_3$ e do sistema $(x)BiFeO_3-(1-x)BaTiO_3$.

No capítulo 4 traremos as descrições dos procedimentos experimentais e técnicas de preparação das amostras, bem como as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações.

Os resultados experimentais obtidos e as discussões serão apresentados no capítulo 5.

E por fim, traremos as conclusões sobre o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$, obtidas nesse trabalho, no capítulo 6.

2 Generalidades

Neste capítulo apresentaremos alguns tópicos relevantes a esta dissertação. Como uma fundamentação teórica da estrutura das cerâmicas, o processo de moagem em altas energias e o processo de sinterização.

2.1 Aspectos Básicos das Cerâmicas [27,28]

Os elementos da tabela periódica podem ser divididos em duas categorias gerais: metais e não-metais. Os átomos metálicos perdem com facilidade os seus elétrons de valência, tornando-se íons positivos. Os átomos não-metálicos, pelo contrário, retêm seus elétrons de valência mais firmemente do que os metálicos o fazem, e de fato aceitarão ou compartilharão elétrons adicionais. Com isso, podemos dizer que os materiais cerâmicos são considerados as substâncias usualmente formadas por compostos de elementos metálicos e não-metálicos.

A estrutura interna de todo material cerâmico apresenta um arranjo coordenado de átomos. Tais arranjos variam desde modelos cristalinos altamente repetitivos até materiais amorfos e vítreos, com coordenação somente com o átomo mais próximo. Nos materiais cerâmicos cristalinos essa estrutura é baseada no empacotamento de pelo menos um de seus constituintes atômicos. Partindo de duas redes simples, cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP), a maioria dos cristais iônicos podem ser formados pela substituição de átomos nas posições intersticiais ou sítios livres. Geralmente o maior dos íons, usualmente o ânion, forma a estrutura de empacotamento, com o menor íon ou íons ocupando os demais sítios.

2.1.1 Redes FCC e HCP

Ambas as estruturas FCC e HCP consistem em um empilhamento seqüencial de camadas planares de átomos. A figura 2.1 ilustra um plano usado para formar essas estruturas. Vamos assumir que esse seja um plano de átomos de oxigênio, nessa camada cada oxigênio possui 6 íons como primeiros vizinhos e vamos arbitrariamente chamar esse plano de camada "A",

chamando todas as posições que estão diretamente acima do centro desses átomos de oxigênio como posições “A”.

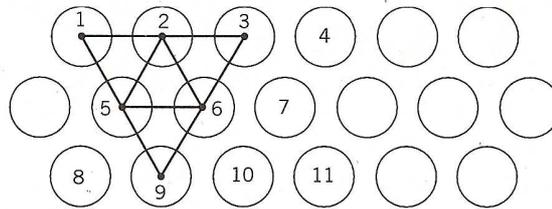


Fig. 2.1 Camada de átomos “A”.

As estruturas FCC e HCP são formadas empilhando outras camadas em cima dessa primeira na forma mais densa possível. Isso é conseguido se assentarmos os átomos de oxigênio da próxima camada, “B”, nas depressões formadas entre três átomos de oxigênio da camada “A”, fig. 2.1. Essas posições são definidas pelos átomos 1, 2, 5 e 2, 3, 6. A figura 2.2 ilustra como a camada “B” de átomos de oxigênio é posicionada em relação à camada “A”. As duas são idênticas exceto por uma translação, a camada “B” é representada na fig. 2.2 por uma linha pontilhada e não se encontra diretamente acima de qualquer átomo da camada “A”.

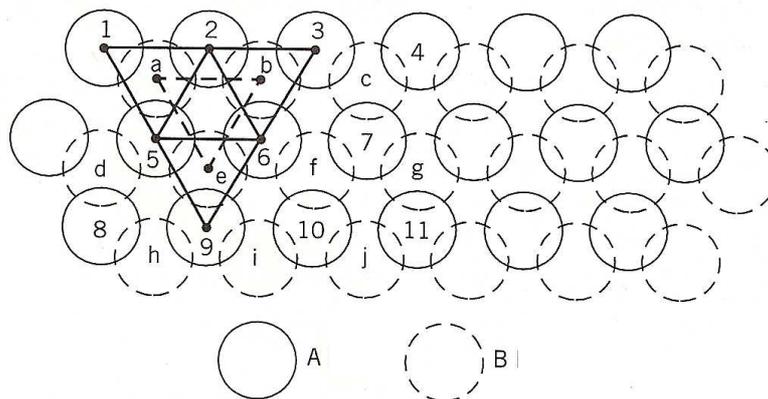


Fig. 2.2 Empacotamento de duas camadas de átomos.

Se continuarmos empilhando camadas em cima da camada “B” vamos gerar as redes FCC e HCP. A rede FCC é formada quando uma terceira camada é colocada em cima da camada “B” com seus átomos alinhados com

as posições formadas pelos átomos a, b, e, fig. 2.2. Essas posições não estão diretamente acima dos átomos das camadas “A” e “B”, assim essa será a camada “C”, fig. 2.3. A rede FCC se repete quando uma quarta camada é acrescentada em cima da camada “C” com seus átomos ocupando as posições formadas por três átomos da camada “C”, essas posições estão diretamente acima dos átomos da camada “A” sendo, portanto a própria camada “A”. A seqüência de empilhamento FCC (ABCA) é então repetida indefinidamente para formar a rede ABCABCABC..... A cela unitária FCC é cúbica fig. 2.4, onde os planos de átomos {111} são as camadas empilhadas “A”, “B”, “C” e “A” de íons de oxigênio. Se a cela unitária for rotacionada de modo que a direção $\langle 111 \rangle$ fique na vertical, temos a visão lateral da cela ilustrada na fig. 2.5, onde pode-se ver claramente a seqüência de empilhamento ABCA...

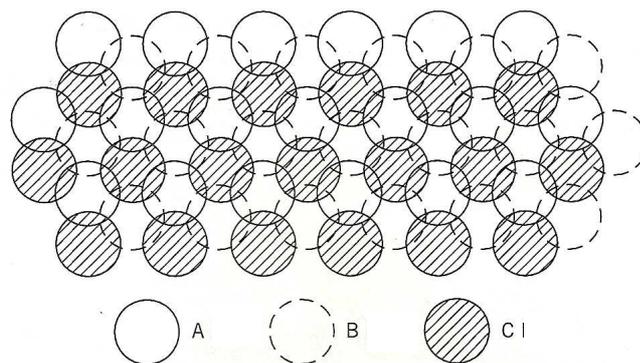


Fig. 2.3 Empacotamento A-B-C da rede FCC

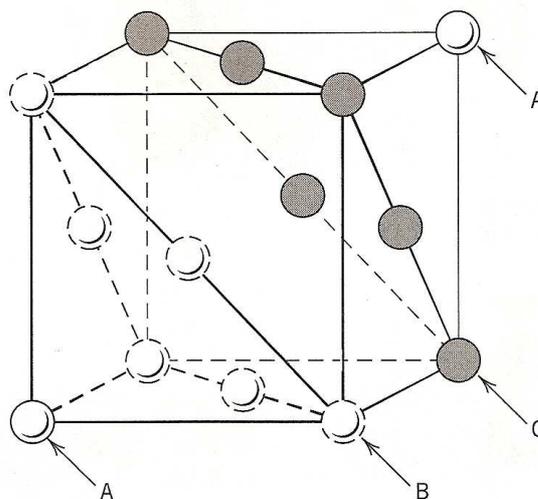


Fig. 2.4 Empilhamento das camadas A-B-C-A na estrutura FCC.

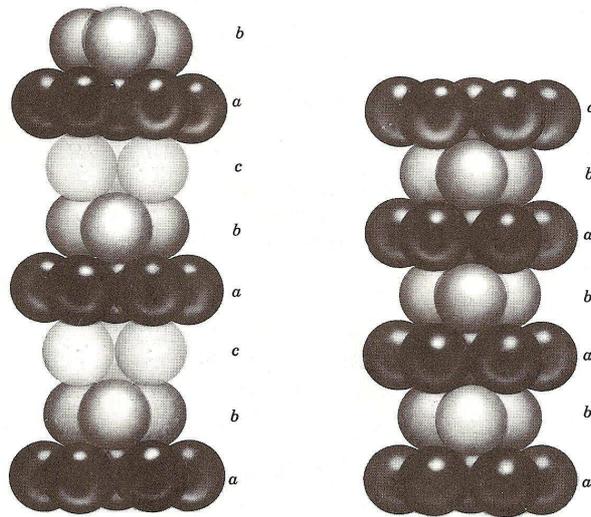


Fig. 2.5 Visão lateral das estruturas FCC (esquerda) e HCP.

A rede HCP é formada quando se adiciona outra camada “A” diretamente acima da seqüência AB mostrada na fig. 2.2. A figura 2.6 ilustra esse arranjo, onde a segunda camada “A” está agora diretamente acima da primeira.

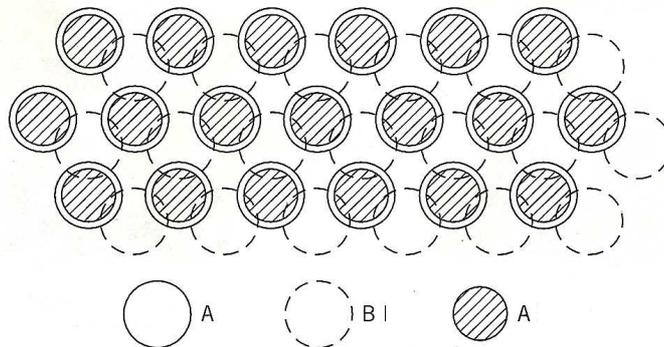


Fig. 2.6 Empilhamento ABA da estrutura HCP.

As posições ocupadas pelos átomos da segunda camada “A” são aquelas formadas pelo espaçamento triangular dos átomos da camada “B”. Essa seqüência se alterna com o empilhamento de sucessivas camadas “A” e “B” formando a estrutura ABABAB..., que podemos observar na fig. 2.5. A figura 2.7 ilustra como são formadas as celas unitárias das estruturas FCC e HCP.

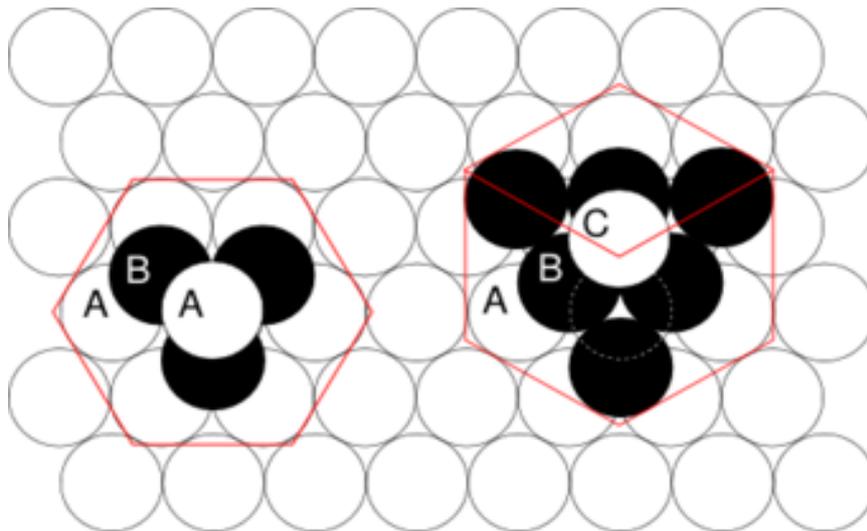


Fig. 2.7 Redes HCP (esquerda) e FCC (direita).

2.1.2 Localização e densidade de sítios

Quando se empacota planos de átomos formam-se cavidades polidrais entre as camadas, as quais são denominadas como sítios cristalinos. Dois tipos principais, tetragonal e octogonal, existem entre as camadas de íons empacotados. Esses são os locais mais comuns para cátions em estruturas cerâmicas. Cada sítio é definido por um poliedro local de coordenação formado entre qualquer duas camadas empacotadas e não depende de uma terceira camada. Portanto configuração de vizinhos mais próximos dos átomos de oxigênio em torno de cátions octogonais e tetragonais é independente de a estrutura básica ser derivada de FCC ou HCP. Desse fato podemos deduzir que as redes FCC e HCP possuem o mesmo número de densidade de sítios octogonais e tetragonais.

O local dos sítios entre duas camadas “A” e “B” está ilustrado na figura 2.8, onde os átomos estão distribuídos como nas figs. 2.1 e 2.2. Um sítio octogonal é definido por seis átomos de oxigênio. Três na camada “A”, 3, 6, 7, e três na camada “B”, b, c, f. Como um octaedro regular possui oito lados e seis vértices os seis átomos de oxigênio definem os vértices do octaedro.

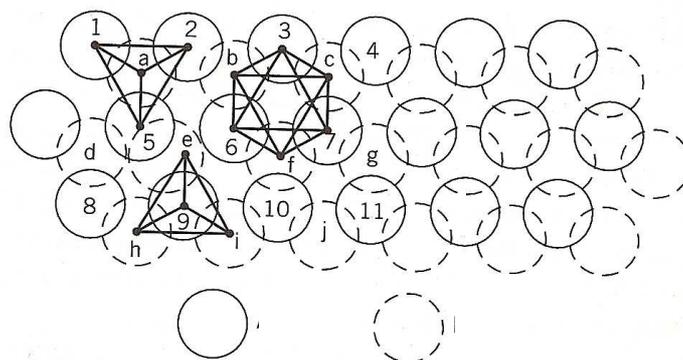


Fig. 2.8 Sítios octogonais (3-6-7-b-c-f) e tetragonais (1-2-5-a e e-h-i-9) entre duas camadas de átomos.

Esse sítio octogonal é centrado entre seis átomos equidistantes das duas camadas de oxigênio e não se encontram nem diretamente acima ou abaixo das duas camadas de átomos “A” e “B”, e é colinear com a terceira camada “C” quando o arranjo tridimensional é FCC.

Para os sítios tetragonais, encontramos dois arranjos diferentes. Um possuindo três átomos na camada “A” e um na “B” e outro com três átomos na camada “B” e um na camada “A”. O primeiro é definido na figura 2.8 pelos átomos 1, 2, 5, a. Esse tetraedro possui um vértice que aponta para fora do plano do papel. O outro grupo de tetraedros são definidos pelos átomos e, h, i, 9, na figura 2.8 e possuem um vértice apontando para dentro do papel. Para todos os sítios tetragonais o centro do tetraedro está diretamente acima e abaixo de um átomo em um plano de oxigênio adjacente.

A figura 2.9a ilustra a localização dos sítios octogonais em uma estrutura FCC. É importante notar que uma se localiza no centro do cubo e as outras no meio de cada aresta. A célula unitária FCC contém um total de quatro átomos, cada face contribui com meio átomo para a célula e cada vértice contribui com um oitavo. Se somarmos o número de sítios octogonais vemos que também são quatro, cada sítio no meio da aresta faz parte de quatro células unitárias contribuindo assim com um quarto. Com isso a razão de sítios octogonais por átomo é 1:1.

A localização dos sítios tetragonais na estrutura FCC está ilustrada na figura 2.9b. Temos uma posição em cada canto dentro do cubo somando assim oito posições tetragonais e como temos quatro átomos na célula unitária temos uma razão de sítios tetragonais por átomo de 2:1.

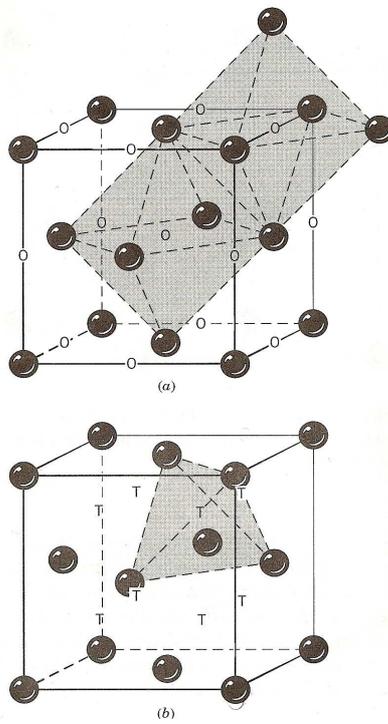


Fig. 2.9 (a) Posições octogonais (O) na estrutura FCC. (b) Posições tetragonais na estrutura FCC.

Os sítios octogonais e tetragonais para a estrutura HCP estão ilustrados na figura 2.10, como discutido anteriormente a densidade de posições octogonais e tetragonais é a mesma para ambas as estruturas. São dois sítios tetragonais inteiramente dentro da célula, e dois em cada aresta vertical da célula contribuindo com um meio cada um. Como essa célula contém somente dois átomos a razão de sítios tetragonais por átomo é 2:1. Na figura 2.10 podemos ver duas posições octogonais que somadas com as tetragonais nos dá uma razão de 1:1.

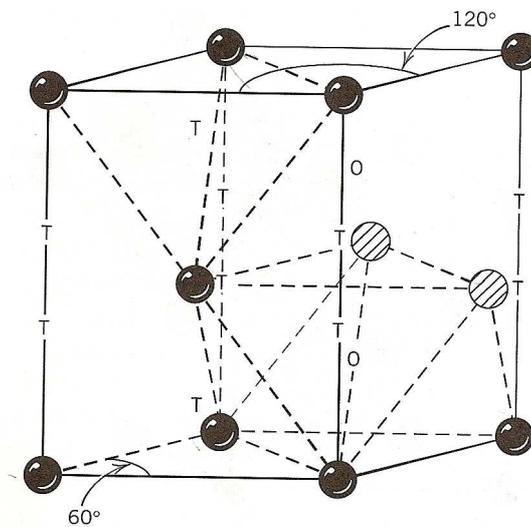


Fig. 2.10 Localização do sítio tetragonal (T) e octogonal (O) na rede HCP.

2.1.3 Estabilidade de estruturas cristalinas iônicas

A energia de uma ligação iônica entre um cátion e um ânion pode ser descrita por dois termos: um é a atração de Coulomb e o outro é uma repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli, que se torna mais forte quando as separações são pequenas, entre dois íons de cargas Z_1e e Z_2e , onde e é a carga de um elétron, essa energia de interação tem a forma:

$$E = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + \frac{B_{ij}}{R_{ij}^n}, \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, B_{ij} é uma constante empírica, R_{ij} é a separação entre os íons e o expoente n tem um valor de aproximadamente 10. Para ligações atrativas haverá uma separação de equilíbrio R_0 dada pela soma dos raios do cátion e do ânion, onde a energia total será mínima sendo denotada como E_0 .

Considere agora um cristal composto de N moléculas. Em pares separados, a energia como um todo seria NE_0 , mas para um cristal se formar e ficar estável a sua energia deve ser menor que NE_0 . A energia de interação do cristal é obtida somando-se cada uma das $2N$ interações dos íons do cristal, usando a Eq. 2.1, com todos os outros íons do cristal e dividindo por dois para evitar que termos sejam somados duas vezes. Essa soma inclui interações entre íons de mesma carga para os quais a energia é repulsiva como também para aqueles de cargas opostas que a energia é atrativa, com isso para um cristal de N moléculas a energia é:

$$E_c = N \sum_j \left[\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} + \frac{B_{ij}}{R_{ij}^n} \right]. \quad (2.2)$$

A Eq. 2.2 pode ser reescrita em uma forma que permite que os termos que fazem parte do somatório possam ser separados. Para um composto de fórmula "MX" no qual a valência do cátion é Z_c e a do ânion é Z_a , e escrevendo a separação entre os íons como $R_{ij} = x_{ij}R_0$, onde R_0 é a menor separação possível, temos:

$$E_c = N \left[\alpha \frac{Z_c Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} + C \right]. \quad (2.3)$$

Nessa relação α é a soma das interações eletrostáticas, dada por:

$$\alpha = -\sum_j \frac{(Z_i / |Z_j|)(Z_j / |Z_j|)}{X_{ij}^n} \quad (2.4)$$

α é denominado constante de Madelung, que é a relação entre a energia potencial de um íon de um sólido tridimensional e a energia do par de íons isolados. A soma do termo repulsivo de curto alcance na Eq. 2.2 é dado por C:

$$C = -\sum_j \frac{B_{ij}}{X_{ij}^n} \quad (2.5)$$

e será calculado depois.

A constante de Madelung para cristais estáveis tem um valor maior que um, ela pode ser calculada exatamente para tipos particulares de estruturas. A tabela 2.1 lista os valores da constante de Madelung para algumas estruturas cristalinas iônicas.

Tabela 2.1 Constante de Madelung para algumas estruturas cristalinas iônicas

Tipo de Estrutura	α
Sal de Rochelle	1,748
Cloreto de Césio	1,763
Esfarelita	1,638
Wurtzita	1,641
Fluorita	2,519
Corundon	4,040
Perovskita	12,38

Podemos ver que para algumas estruturas a diferença da constante de Madelung é relativamente pequena, alguns casos onde isso acontece como para as estruturas esfarelita e wurtzita, a diferença de energia eletrostática é menor que ~0,2%. Quando a diferença de energia entre tipos diferentes de estrutura de

mesma estequiometria é pequena, geralmente temos polimorfismo, que é quando um único composto pode ter mais de uma estrutura.

Para cristais iônicos a maior parte da interação é devido ao termo eletrostático, com o termo de repulsão de curto alcance correspondendo com apenas 10% da interação. Podemos mostrar que isso é o que acontece, considerando que a energia de interação é mínima quando a separação dos íons for R_0 . Então diferenciamos Eq. 1.2 em relação à R_{ij} e depois igualando o resultado a zero em $R_{ij} = x_{ij}R_0$, obtemos a constante C

$$C = -\alpha \frac{Z_c Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0} R_0^{n-1} , \quad (1.6)$$

substituindo essa expressão na Eq. 1.3 obtemos a energia total de interação

$$E_c = N\alpha \frac{Z_c Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right], \quad (1.7)$$

onde o segundo termo em parênteses é ~10% da energia total, isto é $n \sim 10$.

A constante de Madelung fornece a energia eletrostática de uma estrutura cristalina em particular, relativa à energia de moléculas isoladas ou a outras estruturas iônicas, mas não permite prever como o serão as estruturas. Por exemplo, as quatro primeiras estruturas na Tabela 2.1 são formadas por compostos de estequiometria MO, metal oxigênio, mas nem todos formam uma estrutura com o maior α possível. A diferença está em como os ânions se coordenam ao redor dos cátions, e vice versa, nas respectivas estruturas. Em qualquer estrutura com uma grande contribuição de ligações iônicas, teremos uma energia eletrostática mínima quando a atração cátion-ânion é máxima e a repulsão entre íons iguais é mínima. Assim podemos dizer que os cátions preferem estar cercados pelo maior número de ânions como primeiros vizinhos, e vice versa. E do mesmo modo os cátions preferem manter a maior distância possível de outros cátions. Outra maneira de explicar é dizer que íons de mesma carga preferem estar eletrostaticamente blindados uns dos outros por íons de carga oposta. Geralmente, o maior dos íons irá formar os arranjos FCC ou HCP, com os sítios sendo ocupados por íons de cargas opostas em um arranjo ordenado. No entanto esse arranjo deve preservar a neutralidade da

carga, a qual quando estendida para todo o cristal mantém a estequiometria ou a razão cátion/ânion do composto.

Uma maneira de tentar prever a estrutura em que um cristal tende a se cristalizar é usando as regras de Pauli. As quais são cinco indicações que ajudam a entender como as estruturas iônicas satisfazem os requerimentos citados anteriormente. As regras de Pauli são baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de íons com diferentes tamanhos, combinadas com argumentos básicos de estabilidade eletrostática. Os raios iônicos, definidos como os espaçamentos interatômicos, variam de composto para composto. Eles tendem a variar com o estado de valência e com o número de primeiros vizinhos de cargas opostas. Portanto vamos considerar os raios iônicos como sendo constantes para um particular estado de valência e número de coordenação de primeiros vizinhos.

Regra 1 A primeira regra de Pauli diz que cada cátion será coordenado por um poliedro de ânions, e o número desses ânions é determinado pela razão entre os tamanhos dos cátions e dos ânions. Quando os ânions formam um poliedro regular, existe um tamanho característico para a posição intersticial se os ânions, considerados como esferas duras, estão em contato. Esse tamanho característico é a maior esfera que caberia em um sítio tetragonal ou octogonal das redes FCC e HCP, e pode ser calculada como sendo 0,225 e 0,414 vezes o raio do átomo coordenado pelo poliedro. Se o sítio for preenchido por um cátion menor que esse tamanho característico a configuração tende a ser instável. Para uma configuração estável o cátion deve ser maior ou ligeiramente maior que esse tamanho característico como na figura 2.12. No entanto se o cátion ultrapassar certo tamanho limite, um poliedro maior será necessário.

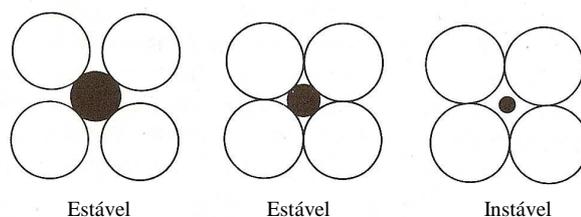


Fig. 2.11 Configurações estáveis e instáveis.

Com a razão entre os raios dos cátions e dos ânions, r_c/r_a , podemos determinar o maior poliedro para o qual o cátion pode preencher completamente um sítio. Quando as razões entre os raios são menores do que certos valores críticos, o próximo menor valor de coordenação será preferido. Isso é verdade para o caso de o cátion ser menor que o ânion, do contrário podemos usar os mesmos princípios sendo que agora os cátions formaram o poliedro com o ânion no centro.

Exceções a primeira regra de Pauli não são difíceis de encontrar e ocorrem porque os íons não são esferas duras como considerado, mas são deformáveis. E a neutralidade elétrica, que será discutida na próxima regra, pode prever um número de coordenação diferente, particularmente para elementos com um alto número atômico.

Regra 2 Essa regra assegura que o poliedro é arranjado de tal forma que preserva a neutralidade local de carga. Uma “força de ligação” cátion-ânion é definida como a valência do íon dividida pelo seu número de coordenação. Tomando como exemplo o MgO, com coordenação 6 e valência Mg^{2+} terá uma força de ligação $2/6$. Essa é uma media qualitativa em relação à carga $2+$ que está sendo dividida com cada um dos ânions do poliedro. Em seguida, o ânion de oxigênio deve estar coordenado com um número suficiente de cátions para satisfazer sua valência $2-$. Isso é conseguido quando a soma da força de ligação que atinge o íon se iguala a sua valência. Com isso no MgO cada átomo de oxigênio deve estar coordenado com seis Mg^{2+} íons: $6 \times (2/6) = 2$. Em compostos com mais componentes, um ânion pode estar coordenado com mais de um tipo de cátion, onde cada cátion poderá ter uma força de ligação diferente. Ainda assim a soma de todas as forças de ligação deve igualar a valência do ânion. Esse cálculo da contribuição da força de ligação para a neutralidade local de carga pode ser feito tanto em torno do cátion como do ânion, e deve ser satisfeito para ambos. Para aplicar a segunda regra de Pauli é importante entender a coordenação dos cátions ao redor dos ânions assim como a dos ânions ao redor dos cátions.

Regra 3 Poliedros coordenados preferem compartilhar vértices a arestas, e arestas a faces. Essa regra está simplesmente baseada no fato de que cátions preferem maximizar a sua distância a outros cátions para minimizar a repulsão eletrostática. Essa preferência deve ser balanceada pelo fato de que o

compartilhamento do vértice não permite sempre a neutralidade local de carga, sendo que esse compartilhamento restringe o número de cátions que podem coordenar um ânion.

Regra 4 A terceira regra de Pauli se torna mais importante quando o número de coordenação é pequeno ou quando a valência do cátion é alta. Um exemplo é o SiO_2 onde o SiO_4^{-4} está ligado no vértice de um tetraedro. Isso também é baseado na eletrostática, a energia repulsiva entre um par de cátions é proporcional ao quadrado da carga e inversamente proporcional a sua separação.

Regra 5 Estruturas mais simples são geralmente preferidas a arranjos mais complicados. Por exemplo, quando vários cátions de tamanhos similares e mesma valência são incorporados em uma rede, eles frequentemente ocupam o mesmo tipo de sítio, mas são distribuídos aleatoriamente formando uma solução sólida ou liga.

Com essas cinco regras podemos tentar deduzir a estrutura de um composto iônico desconhecido. Primeiro analisamos se o cátion é menor que o ânion, se for o caso provavelmente os ânions formaram uma rede FCC ou HCP. A razão entre os raios do cátion e do ânion nos ajudam a decidir quais sítios serão ocupados. Em seguida utilizamos a razão de sítios por átomo das redes FCC e HCP para distribuímos os cátions na rede seguindo a estequiometria do composto. E por fim, sítios devem ser preenchidos de tal forma a maximizar a separação entre os cátions, de acordo com a terceira e quarta regra de Pauli.

2.1.4 Estruturas cristalinas cerâmicas

A maioria das estruturas cristalinas cerâmicas são baseadas nas redes FCC ou HCP formadas por um tipo de íon, com o outro ocupando sítios específicos. Como exemplo temos a estrutura do Sal de Rochelle, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que é uma rede FCC com todos os seus sítios octogonais ocupados por cátions. Outra estrutura FCC com todos os sítios, tetragonais agora, ocupados é a antifluorita. Por outro lado, a estrutura esfarelita tem apenas metade dos sítios de sua rede FCC ocupados. Essa estrutura é muito parecida com a da fase diamante do carbono.

Das estruturas formadas por redes HCP a estrutura tipo corundum é um exemplo importante, onde o oxigênio forma a rede HCP com 2/3 dos sítios octogonais ocupados. O óxido de alumínio é um exemplo importante desse tipo de estrutura, outras estruturas derivadas podem ser encontradas nos compostos LiNbO_3 e no FeTiO_3 .

Uma estrutura com rede HCP onde os sítios tetragonais estão ocupados é a wurtzita, na qual metade estão ocupados. A rutila é outro exemplo de estrutura baseada na rede HCP, o composto TiO_2 apresenta essa estrutura, nessa estrutura metade dos sítios octogonais estão ocupados, mas em uma maneira em que a simetria do cristal seja tetragonal. Na tabela 2.2 temos uma relação das principais estruturas e algumas de suas propriedades.

Tabela 2.2 Algumas estruturas cristalinas cerâmicas

Estrutura	Estequiometria	Empacotamento dos ânions	Número de coordenação M, X	Exemplos
Sal de Rochelle	MX	FCC	6,6	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO
Esfarelita	MX	FCC	4,4	ZnS, SiC, BN, CaAs, CdS, InSb.
Wurtzita	MX	HCP	4,4	ZnO, ZnS, AlN, SiC, BeO.
Antifluoritea	M ₂ X	FCC	4,8	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O.
Rutila	MX ₂	HCP distorcida	6,3	TiO ₂ , SnO ₂ , GeO ₂ , MnO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ .
Coríndon	M ₂ X ₃	HCP	6,4	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ .
Perovskita	ABX ₃	A e O formam a rede FCC	12,6,6	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , BiFeO ₃ .

As estruturas cerâmicas com grande grau de ligação covalente não são determinadas pelas regras de Pauli, mas sim pela sua ligação direcional. Algumas estruturas iônicas simples também satisfazem esse requerimento, esfarelita e wurtzita, nas quais todos os átomos possuem uma coordenação de primeiro vizinho tetragonal satisfazendo a orientação orbital sp^3 .

A perovskita é uma estrutura baseada em uma rede FCC só que formada por ânions e cátions. Essa estrutura é muito importante, pois enquanto

em uma determinada estrutura cristalina associa-se geralmente uma propriedade elétrica específica, as perovskitas cobrem toda uma gama.

2.1.5 Estrutura perovskita

Vários compostos ternários de fórmula ABO_3 , onde cátions A e B se diferem consideravelmente em tamanho, cristalizam-se com estrutura perovskita. Nessa estrutura o cátion A, geralmente maior, e o oxigênio formam uma rede FCC, com o cátion B ocupando o sítio octogonal, e tendo apenas oxigênios como primeiros vizinhos.

A família perovskita possui vários titanatos usados em aplicações eletrônicas, como o $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$, zirconatos como o $PbZrO_3$ e o $BaZrO_3$. Outros compostos como $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ e $KNbO_3$ também fazem parte dessa família. A estrutura perovskita pode também ser encontrada como parte de estruturas mais complexas, como em estruturas de cupratos supercondutores. Aqui usaremos o $BaTiO_3$ na sua forma cúbica como protótipo de perovskita.

A razão entre os raios dos íons Ba^{2+} e O^{2-} é grande, entre 0,96 e 1,15 dependendo do número de coordenação escolhido. Como essa razão é muito grande para uma coordenação octogonal é necessário que o número de coordenação para o íon Ba^{2+} seja 12. Isso acontece quando um íon de Ba^{2+} e três íons de oxigênio formam a rede FCC, onde os íons de Ba^{2+} ocupam os vértices de um cubo formando uma sub-rede primitiva. A neutralidade de carga é obtida ocupando o sítio octogonal formado pelos oxigênios com o íon Ti^{4+} . A figura 2.14 ilustra a cela unitária cúbica do $BaTiO_3$. Nessa cela unitária os íons Ti^{4+} e Ba^{2+} estão blindados uns dos outros pelos íons O^{2-} . A força de ligação do Ba^{2+} e do Ti^{4+} é $2/12$ e $4/6$, respectivamente. Cada íon de oxigênio, nas faces da cela unitária, está coordenado com quatro, nos vértices do cubo, e com dois Ti^{4+} . A segunda regra de Pauli é satisfeita pela soma das ligações $4(2/12)+2(4/6)=2$.

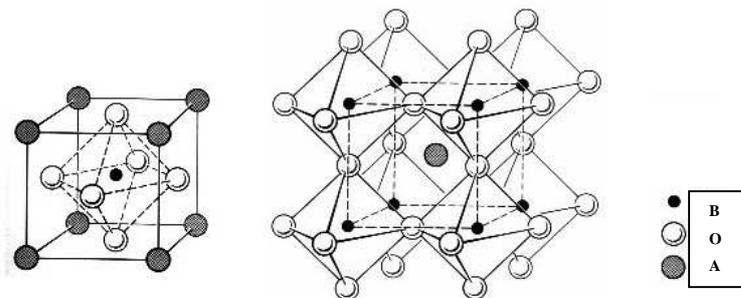


Fig. 2.12 Posições dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal.

As perovskitas podem ter estequiometria $A^{2+}B^{4+}O_3$, como no $BaTiO_3$ e $PbZrO_3$, ou de estequiometria $A^{3+}B^{3+}O_3$ como no $LaGaO_3$ e no $CaGaO_3$. Uma composição mista $A^{3+}(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})$ ou $A^{3+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})$, como no $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ e no $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})$ também pode ser encontrada.

Muitas perovskitas cristalizam-se em diferentes formas, poliformismo, e são relacionadas por simples transformações de translação. Uma das mais importantes é a transição de fase cúbica para tetragonal. No $BaTiO_3$, o octaedro de oxigênio ocupado pelo Ti é maior que o necessário, isso causa uma instabilidade de acordo com a primeira regra de Pauli. Esse Ti instável pode ser facilmente transladado do centro do octaedro de oxigênio causando uma mudança na simetria do cristal. A estrutura do $BaTiO_3$ na temperatura ambiente é tetragonal com o íon Ti^{4+} ocupando uma posição de mínima energia que é deslocada 0,12 angstroms do centro em direção a umas das faces da cela unitária cúbica. Uma consequência importante disso é que um dipolo elétrico permanente é formado. O alinhamento cooperativo de dipolos adjacentes leva a uma polarização na rede que se estende por todo o cristal. A temperatura da transição de fase cúbica para tetragonal é conhecida como temperatura de Curie e ocorre no $BaTiO_3$ puro a 130 °C. Ocorrem também outras transições de fase em temperaturas mais baixas, para as fases ortorrômbicas e romboédricas. As temperaturas de transição de fase variam muito entre as perovskitas no $PbTiO_3$, que possui um íon Pb^{2+} que torna o octaedro de oxigênio um ambiente ainda mais instável para o Ti^{4+} , a transição de fase cúbica para tetragonal, neste caso, ocorre a 490 °C. Já no $SrTiO_3$, como íon Sr^{2+} é menor o íon Ti^{4+} fica mais estável e com isso possui uma temperatura de transição de fase mais baixa, cerca de -55 °C.

2.2 Moagem em altas energias

A moagem em altas energias foi desenvolvida no final dos anos sessenta pela “International Nickel Company” [26]. A técnica consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas, em movimento energético. Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [29,30]. Esse mecanismo de fratura e solda de partículas está representado na figura 2.13, e a figura 2.14 ilustra as várias etapas do processo.

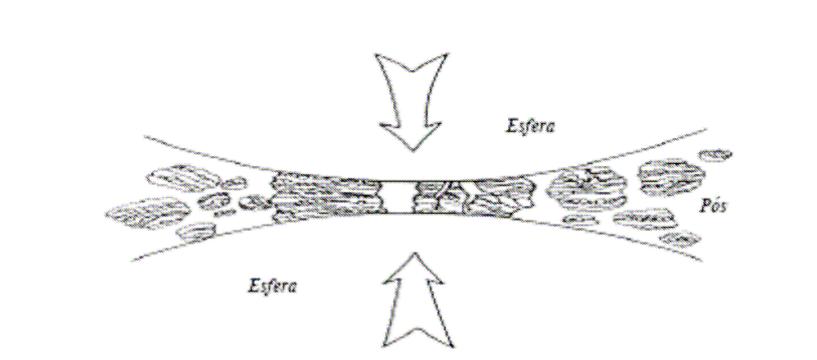


Fig. 2.13 Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia. Adaptada de [26]

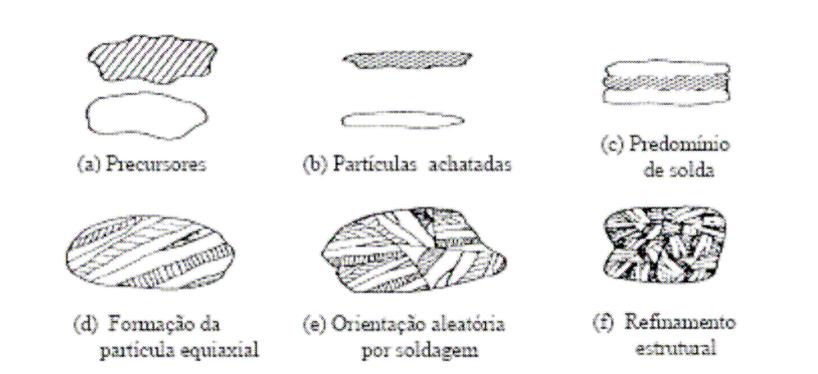


Fig. 2.14 Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem. Adaptada de [26]

Como se verifica, os impactos geram deformações plásticas e trituração. Portanto, se duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas podem se agregar por um mecanismo de solda a frio.

Em um primeiro estágio obtém-se uma partícula que será maior do que as duas iniciais, se não houver quebra, Fig. 2.14 (c,d). Como a quebra inevitavelmente ocorre, Fig. 2.14 (e), forma-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas consistindo de combinações dos pós iniciais.

Já em um segundo estágio, devido à repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura, as partículas são levadas a quebra por fadiga do material. Os fragmentos gerados por este processo podem continuar o processo de redução até a fragmentação e a solda a frio se estabilizarem com o tamanho médio das partículas, chegando a um valor estável, ou seja, ocorre uma saturação em relação ao seu tamanho [26].

O processo de moagem envolve vários outros parâmetros que influem diretamente nas propriedades do produto final. Uma breve discussão a respeito destes parâmetros será feita a seguir.

i) Razão massa das esferas/massa dos pós e carga do vaso de moagem

Este parâmetro interfere diretamente no tempo necessário para se alcançar os resultados requeridos. Para uma carga de esferas muito baixa as colisões ocorrem com uma frequência menor, a transferência de energia é pequena, e conseqüentemente o tempo de moagem deve ser muito maior. Por outro lado, uma excessiva quantidade de esferas pode acarretar uma transferência de energia muito alta elevando a temperatura do sistema, podendo alterar a constituição das fases em razão da alta temperatura. Outro fator importante é se a carga do vaso de moagem, esferas + pós, ocupar um volume muito grande as esferas não poderão percorrer um caminho médio muito grande, o que diminui a probabilidade de impactos e faz com que o processo não ocorra.

ii) Velocidade de rotação ou freqüência de vibração

A velocidade de rotação ou freqüência de vibração determina a velocidade das esferas no interior do vaso de moagem e conseqüentemente a intensidade dos impactos, ou seja, energia transferida. Este parâmetro depende do tipo de moinho utilizado, uma vez que alguns aparelhos possuem uma velocidade crítica para o movimento adequado das esferas

iii) Tempo de moagem

O tempo de moagem é função de outros parâmetros e para cada configuração de velocidade, razão massa das esferas/massa dos pós e volume da carga de moagem o tempo de moagem deve ser otimizado. O tempo de moagem se relaciona com a energia total transferida ao sistema. Tempos muito longos devem ser evitados, pois uma vez que as partículas chegam ao seu tamanho de saturação e completam o processo o excesso de moagem somente desgasta o equipamento e pode levar a uma contaminação do material sob moagem devido a abrasão no interior do vaso, podendo até desgastá-lo demasiadamente.

iv) Atmosfera de moagem

Muitos compostos necessitam do controle da atmosfera interna do vaso de moagem para a sua formação, pois a presença de ar atmosférico pode acarretar reações químicas não desejadas, como a oxidação de alguns dos componentes da amostra. Os gases inertes como o argônio e o hélio são as atmosferas mais utilizadas. Também se pode utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação mecanoquímica desejada. Um exemplo é a moagem de compostos na presença de nitrogênio que pode levar a formação de nitretos.

v) Tipos de aparelhos de moagem

Encontram-se a disposição no mercado vários tipos e modelos de moinhos que operam em níveis de alta, média e baixa energia. Eles podem diferir na capacidade, eficiência, e nos recursos oferecidos, como controle de atmosfera e temperatura. Os aparelhos mais utilizados são: vibratório, planetário, “attritor” e canhão de bolas.

2.3 Sinterização

A união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre elas é chamada de processo de sinterização [31]. Este é o método mais antigo para a fabricação de cerâmicas, especialmente de tijolos, telhas, pisos, azulejos e utensílios. A sinterização de pós é também largamente aplicada na produção de refratários, metais e de alguns tipos de materiais compósitos [27,31]. O processo de sinterização é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, ductibilidade e, em várias situações, pelo aumento na densidade do corpo sinterizado em relação ao somente compactado [27,31].

A sinterização é um fenômeno de caráter universal. Ela ocorre, por exemplo, quando partículas de no máximo poucas centenas de micrometros de diâmetro encontram-se em estreito contato e a temperatura do ambiente é suficientemente alta para produzir a união por coalescência, fig. 2.15, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes. Muitas vezes as partículas em contato podem ser até milimétricas. Mas se a temperatura do ambiente ultrapassar o ponto de fusão de algumas partículas, ocorrerá a sinterização pela formação de uma fase líquida. Em ambas as situações, para que a sinterização ocorra, é necessário que o sistema de partículas esteja o mais empacotado possível, e que os vazios existentes entre elas sejam também, no máximo, micrométricos [31].

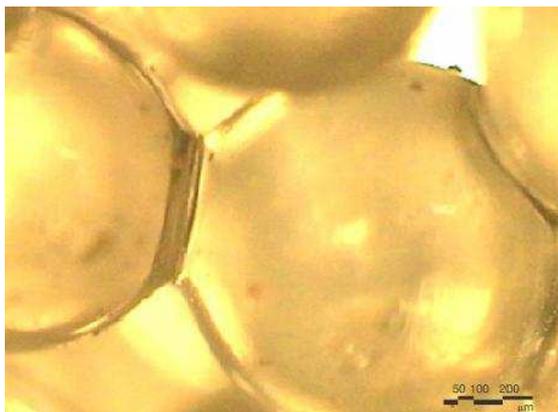


Fig. 2.15 Processo de sinterização, partículas individuais se unem por coalescência. Adaptado de [31].

2.3.1 Características físicas dos pós

A adaptabilidade de um dado material à fabricação por sinterização depende das propriedades de seu pó, do modo de manufaturá-lo e, obviamente, de ser ou não possível obter o material na forma de pó. As propriedades dos pós incluem tamanho e distribuição de tamanhos de partículas, granulometria, forma, resistência mecânica, teor de contaminantes e densidade aparente, que inclui os poros dentro de cada partícula. Muitas dessas propriedades estão relacionadas com o modo como o pó é obtido. De modo que um pó ideal para a sinterização deve possuir as seguintes características: pequeno tamanho grão, o tamanho das partículas normalmente empregadas em sinterização fica entre $0,5 \mu\text{m}$ e $200 \mu\text{m}$; pouca ou nenhuma aglomeração; partículas com formas equiaxiais; pequena diferença entre os tamanhos das partículas e alta pureza ou valores controlados de dopantes [32].

2.3.2 Moldando as cerâmicas

A moldagem ou conformação de uma peça cerâmica a partir do pó normalmente envolve técnicas de processamento, tais como prensagem ou consolidação, a fim de provocar um contato íntimo entre as partículas adjacentes. O método depende da forma do pó e de sua compressibilidade, que por sua vez, relacionam-se com o processo de produção do pó e de sua resistência mecânica. Técnicas de prensagem que podem ser usadas incluem prensagem a frio em moldes, prensagem isostática dentro de um invólucro

flexível num líquido sob alta pressão, e colagem, na qual uma suspensão concentrada do pó (água + pó + aditivos ligantes + aditivos dispersantes) é vertida num molde absorvente, na forma desejada. Durante a operação normal de prensagem do pó muitas variáveis devem ser consideradas, tais como nível de pressão, resistência mecânica do pó, atrito causado pela parede do molde, tensões capilares e o projeto adequado do molde [31].

2.3.3 O Processo de Sinterização

A sinterização se realiza quando as partículas micrométricas ou submicrométricas do pó estão em estreito contato entre si e a temperatura do ambiente de sinterização supera aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material de que são feitas as partículas [31]. Na maioria dos casos, o material que está sendo sinterizado é multicomponente e a temperatura do ambiente de sinterização ultrapassa a temperatura de fusão de algum componente. A formação de uma fase líquida que consiga molhar todas as partículas sólidas é a base da técnica conhecida como sinterização via fase líquida [33]. Para alguns materiais, como amálgamas de prata-mercúrio (material odontológico) e o gelo, a temperatura ambiente e temperaturas inferiores são suficientemente altas para que ocorra fase líquida. No caso de cubos de gelo que são retirados da geladeira, ocorre fusão da água na superfície. Se dois cubos estão em contato, a camada líquida entre eles solidifica, unindo os dois cubos.

Na indústria, entretanto, utilizam-se fornos com temperaturas muito altas, no caso de cerâmicas e metais, entre 800 e 2000 °C. A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Nas cerâmicas, o processo de sinterização aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica e até mesmo possibilitando a produção de peças transparentes ou translúcidas [34]. Na temperatura adequada para que o fenômeno ocorra, um sistema de partículas em contato começa a formar "pescoços" entre si. É a fase inicial da sinterização, fig. 2.16(a,b) Na fase intermediária, a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados, fig. 2.16(c). Não existem poros fechados nesta etapa. A fase final da sinterização começa quando a densidade real do material

é 92% de sua densidade teórica. Neste estágio, os poros são fechados, não se comunicam entre si, e estão localizados nos contornos de grão, fig. 2.16(d). A densificação completa ocorre quando grande parte dos poros são fechados.

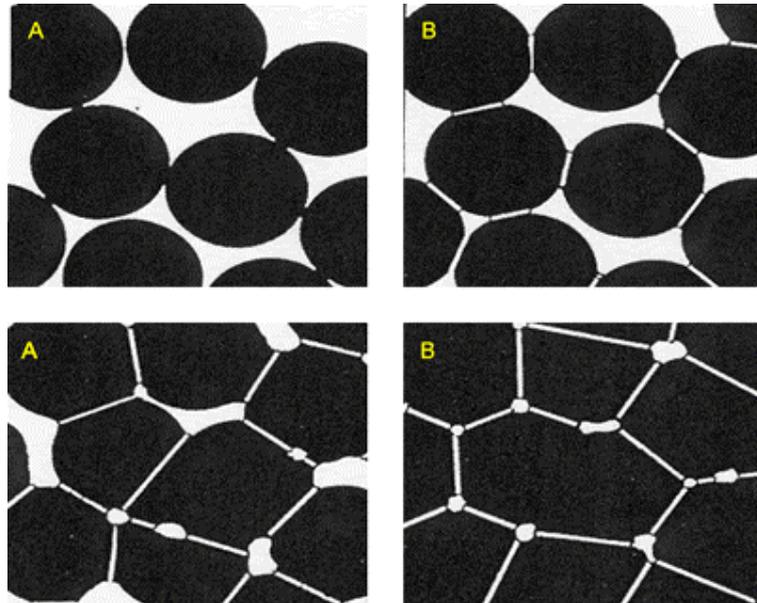


Fig. 2.16(a-d) Várias etapas do processo de sinterização. [31]

3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

O magnetismo e a ferroeletricidade são fundamentais para o desenvolvimento tecnológico atual. Os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização manifestada na forma de deslocamentos atômicos cooperativos, que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo [35]. Eles são amplamente utilizados como transdutores, atuadores, capacitores, sensores e como memórias não-voláteis [1]. Os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea devido ao fenômeno quântico de troca “exchange” [36], que pode ser invertida com a aplicação de um campo magnético externo. As aplicações de materiais magnéticos são inúmeras e, recentemente, a descoberta de magnetoresistividade gigante [37] e colossal [38], onde campos magnéticos causam a mudança de condutividade em até uma ordem de grandeza, têm sido particularmente significantes sendo que sensores e memórias baseadas nesses materiais estão em pleno desenvolvimento. Os materiais multiferróicos magnetoelétricos possuem todos os potenciais para aplicações dos materiais ferromagnéticos e ferroelétricos e ainda apresentam um vasto número de possíveis aplicações devido ao acoplamento entre a polarização e a magnetização espontânea [7]. Por isso o estudo da ferroeletricidade e do magnetismo é essencial para o entendimento e desenvolvimento de materiais ferroelétricos e magnéticos, além disso, esses conhecimentos são a base para o estudo dos materiais multiferróicos magnetoelétricos.

3.1 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos são aqueles que sofrem uma transição de fase de uma temperatura mais elevada que não apresenta um momento magnético macroscópico para uma fase com temperatura mais baixa que apresenta uma magnetização espontânea, mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo. Esta magnetização é criada pelo alinhamento de momentos de dipolos magnéticos intrínsecos do material como resultado de complicadas

interações de trocas quânticas, para as quais a energia magnética associada é menor para um alinhamento paralelo dos momentos de dipolos [36].

3.1.1 Ordenamentos Magnéticos e Magnetização

Inicialmente os momentos magnéticos estão distribuídos aleatoriamente em um estado paramagnético, fig. 3.1 (a), onde sua energia térmica é suficientemente elevada para anular as interações de troca quânticas responsáveis pelo ferromagnetismo. Uma vez que o material atinge a temperatura de transição de fase magnética, ou temperatura de Curie T_C , as interações de troca começam a dominar e ocorre o alinhamento ordenado dos momentos magnéticos, ferromagnetismo fig. 3.1 (b). Um material magnético é dividido em domínios com direções de magnetização diferentes, de modo a minimizar sua energia. A orientação desses domínios em uma mesma direção, ou magnetização, devido a aplicação de um campo magnético, H , resulta em uma curva de histerese da magnetização pelo campo magnético aplicado, fig. 3.2. O material magnético começa em um estado desmagnetizado e com o aumento do campo a magnetização sai do zero até o seu valor de saturação, M_s , quando o campo é reduzido a zero, depois da saturação, a magnetização decai para M_r , magnetização remanescente. O campo necessário para reduzir à magnetização a zero é chamado de campo coercitivo H_C .

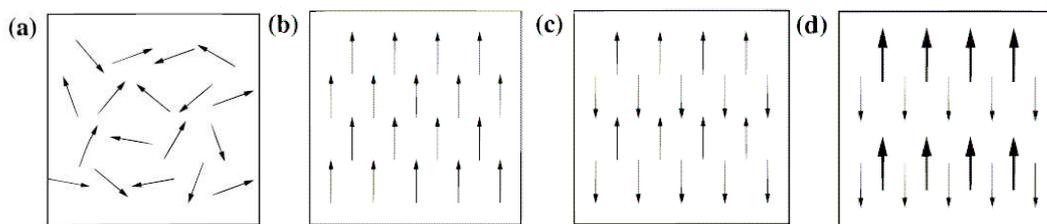


fig. 3.1 Estados (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético.

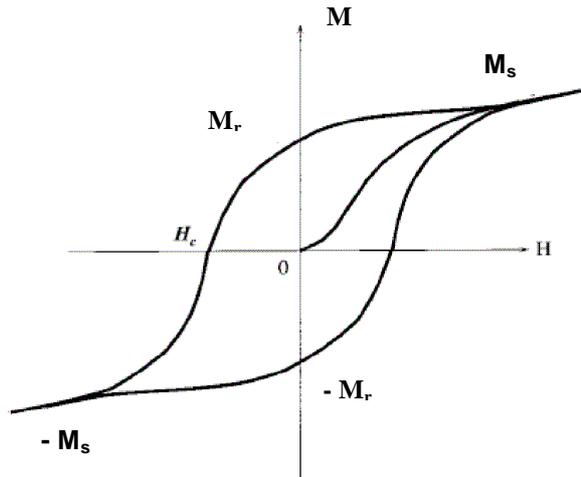


Fig. 3.2 Curva de histerese magnética para um material ferro ou ferrimagnético.

A aplicabilidade de um determinado material magnético em particular é determinada pelas características de sua curva de histerese. Por exemplo, uma histerese bem aberta com dois estados estáveis de magnetização indica um bom material para armazenamento de dados, enquanto que uma histerese pequena onde os estados de magnetização podem ser facilmente invertidos é aplicável a um núcleo de transformador [36].

Como estamos interessados em materiais magnetoelétricos temos que considerar também materiais magnéticos com outras ordens magnéticas tais como: antiferromagnética, ferrimagnética e ferromagnética fraca, “weak ferromagnetism”. Nos materiais antiferromagnéticos, os seus átomos ou moléculas constituintes possuem momentos magnéticos ordenados antiparalelamente uns aos outros, fig. 3.1 (c). Eles não são muito utilizados em aplicações tecnológicas, pois não apresentam uma magnetização resultante apreciável. A temperatura de transição de fase antiferromagnética é chamada de temperatura de Néel, T_N . Os materiais ferrimagnéticos são parecidos com os antiferromagnéticos, uma vez que seus momentos magnéticos também se alinham antiparalelamente. No entanto, alguns momentos magnéticos são maiores que os outros possuindo assim uma magnetização resultante, fig. 3.1 (d). O termo ferromagnetismo fraco, “weak ferromagnetism”, é usado para descrever materiais antiferromagnéticos que possuem uma pequena inclinação nos seus spins, o que resulta em uma

pequena magnetização resultante, fig. 3.3, geralmente isso acontece a baixas temperaturas.

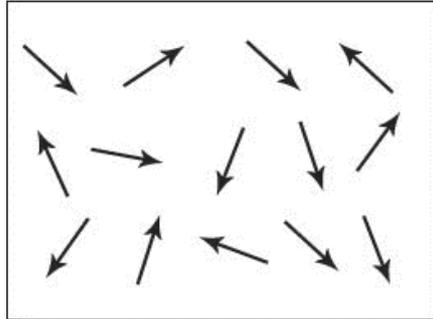


Fig. 3.3 Ordenamento dos spins em um material ferromagnético fraco.

3.1.2 Fundamentos do Ferromagnetismo

Existem duas teorias fenomenológicas para o ferromagnetismo que explicam satisfatoriamente várias das propriedades dos materiais ferromagnéticos: a teoria do momento magnético localizado de Curie-Weiss, e a teoria de bandas de energia de Stoner [7].

Em 1907, Weiss postulou que um campo molecular interno atua nos materiais ferromagnéticos no sentido de alinhar os seus momentos magnéticos paralelamente uns aos outros [39]. Hoje se sabe que a origem desse campo molecular é a energia de troca que faz com que elétrons com spins paralelos, e portanto momentos magnéticos paralelos, tenham uma energia menor do que elétrons com spins antiparalelos. Abaixo da temperatura de Curie o campo molecular é tão grande que o material fica magnetizado mesmo sem um campo externo. A temperaturas suficientemente altas, a energia térmica, kT , é maior que a energia dos alinhamentos magnéticos do campo molecular, o que resulta em uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos, ou seja, o estado paramagnético. A teoria de Weiss explica a lei de Curie-Weiss para o comportamento da susceptibilidade magnética, χ , observada em vários materiais magnéticos, sendo dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.1)$$

Existe uma divergência na susceptibilidade na temperatura de Curie, T_c , quando os momentos magnéticos se alinham espontaneamente na ausência de um campo externo. A susceptibilidade para vários materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos também é descrita de forma satisfatória pela teoria de Weiss.

Já na teoria de Stoner [40], a força fundamental para o ferromagnetismo é a energia de troca. Essa energia causa um alinhamento paralelo dos spins na banda 3d, uma vez que ela é mínima quando os spins possuírem um mesmo valor. Para que isso ocorra a banda 3d não pode ser totalmente preenchida. Pelo princípio de exclusão de Pauli dois elétrons não podem ocupar o mesmo nível energético e possuírem o mesmo spin. Desse modo, uma transferência dos elétrons para bandas mais energéticas deve ocorrer. Para que essa transferência ocorra a próxima banda de energia não pode estar muito longe, ou seja, a energia necessária para o elétron pular de banda têm que ser menor do que o aumento da energia de troca provocado quando o spin ocupa um estado vago da camada 3d e reverte seu spin.

Isso é o que acontece nos metais de transição Fe, Ni e Co, onde o nível de Fermi, ultimo nível energético preenchido, se encontra em uma região de superposição das bandas 3d e 4s e o preenchimento parcial das camadas 3d e 4s é possível. Já o nível de Fermi para o Cu não está em um região de superposição das bandas 3d e 4s, o que faz com que a energia necessária para o elétron saltar de banda seja maior do que o aumento da energia de troca, e com isso a banda 3d não é preenchida totalmente.

3.2 Materiais Ferroelétricos

Um material ferroelétrico é aquele que sofre uma transição de uma determinada fase, a uma temperatura mais elevada, onde se comporta como um dielétrico convencional, para uma nova fase, a uma temperatura mais baixa, onde apresenta uma polarização espontânea cujo sentido pode ser invertido com a aplicação de um campo elétrico oscilante externo [35]. Esse

fenômeno foi descoberto em 1921 [41], quando Joseph Valasek estudava as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle. Valasek relacionou as propriedades dielétricas desse material com as propriedades ferromagnéticas do ferro. Ele observou uma histerese na curva de polarização por campo aplicado e uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, também denominada temperatura de Curie. Esse fenômeno foi chamado de ferroeletricidade em analogia ao ferromagnetismo.

3.2.1 Ferroeletricidade

O fenômeno da ferroeletricidade pode ser causado por uma assimetria na rede cristalina de um material ferroelétrico. Essa assimetria gera uma polarização espontânea no material cujo vetor polarização, fig. 3.4, pode ser invertido sob a ação de um campo elétrico externo.

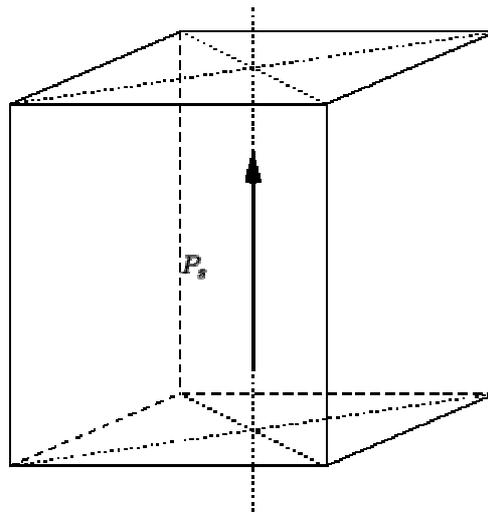


Fig. 3.4 Estrutura tetragonal polarizada na direção [100].

Essa assimetria ocorre quando um ferroelétrico, em sua fase não-polar, de altas temperaturas, também chamada de fase protótipo que é a fase com maior simetria, é resfriado e assume uma nova forma distorcida, assimétrica ou polar. Nessa fase a posição de mínima energia não é mais a posição central da estrutura. Em vez disso serão duas posições de mínimo e o íon apresentará

um potencial de poço duplo. Com o íon ficando confinado em uma dessas duas regiões, fig. 3.5, a não ser que tenha energia térmica suficiente para romper a barreira de potencial do poço duplo. Essas duas posições resultam em um dipolo elétrico permanente que pode ser reversível quando se aplica um campo elétrico externo. Uma vez retirado o campo, o íon permanece nessa posição apresentando polarização espontânea, pois ela também é uma região de mínimo.

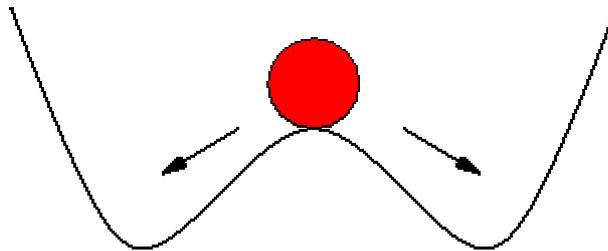


Fig. 3.5 Potencial característico de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea.

A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume ou seja:

$$\vec{P} = \frac{q \cdot x}{V} \quad (3.2)$$

sendo q é a carga do íon deslocado, x o deslocamento e V o volume da cela unitária. A partir da polarização, quando aplicamos um campo elétrico podemos definir o deslocamento elétrico como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, \vec{E} o campo elétrico e \vec{P} a polarização.

Alguns materiais ferroelétricos apresentam mais de uma fase ferroelétrica, o BaTiO_3 por exemplo possui uma simetria cúbica a altas temperaturas, na temperatura ambiente é tetragonal, fig. 3.4, e a -80°C transita para uma simetria romboédrica, fig. 3.6. Essas transições de fase estruturais

levam a diferentes direções de polarização espontânea e a diferentes valores de polarização em módulo.

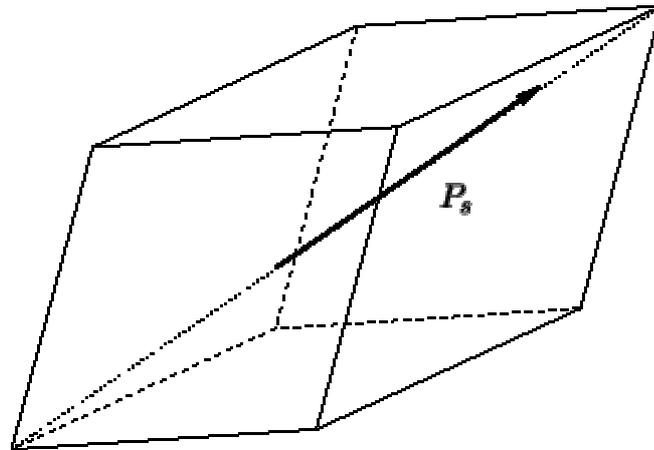


Fig. 3.6 –Estrutura romboédrica polarizada na direção [111]

Certos materiais apresentam uma fase muito perto da fase polar, eles apresentam uma fase antipolar onde íons de celas unitárias adjacentes se polarizam em sentidos contrários. Quando esse material é submetido a um campo elétrico essa fase antipolar é invertida para uma fase ferroelétrica, fig. 3.7. Esse fenômeno foi chamado de antiferroeletricidade e foi previsto primeiramente por Kittel em 1951 [35].

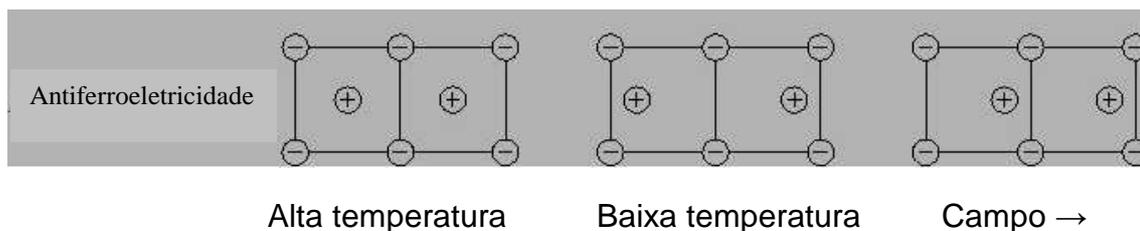


Fig. 3.7 – Cristal antipolar. Adaptado de [35]

3.2.2 Fundamentos da Ferroeletricidade

Materiais iônicos são estáveis por causa das repulsões de curto alcance entre duas nuvens eletrônicas adjacentes. A existência ou não da ferroeletricidade é determinada por um balanço dessas repulsões de curto

alcance, que favorecem a estrutura com simetria não ferroelétrica, e interações adicionais que devem estabilizar a fase ferroelétrica [7].

Cohen e Krakauer [42] usaram cálculos de primeiros princípios para investigar a ferroeletricidade no BaTiO_3 e no PbTiO_3 . Em ambos os materiais eles constataram que a hibridização, o resultado da interferência construtiva e destrutiva das funções de onda dos orbitais que constituem uma forte ligação com caráter direcional entre orbitais, dos orbitais O 2p e Ti 3d, é essencial para a distorção ferroelétrica. É interessante observar que para esses materiais o cátion B da estrutura perovskita é o Ti^{4+} , o que faz com que o estado d seja o primeiro nível de energia não ocupado, e tende a se hibridizar com os íons do estado 2 Op. Outras perovskitas ferroelétricas como o Zr^{4+} e o Nb^{5+} também possuem o orbital d do cátion B desocupado. Em contraste, a ocupação do orbital d é condição necessária para a existência de momentos magnéticos e conseqüentemente ordenamento magnético.

3.2.3 Polarização e Domínios Ferroelétricos

Se considerarmos um determinado volume de um cristal e não somente a célula unitária de um material ferroelétrico, percebemos que este volume está dividido em diversas regiões cada qual polarizada em uma direção aleatória, novamente de forma a minimizar a energia do cristal, sendo que a resultante dessa polarização é zero. Essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos [35]. Para polarizar esse volume é necessário aplicar um campo elétrico para forçar os domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo. Após a remoção deste, uma polarização remanescente é mantida pelo material, como ilustra a figura 3.8.

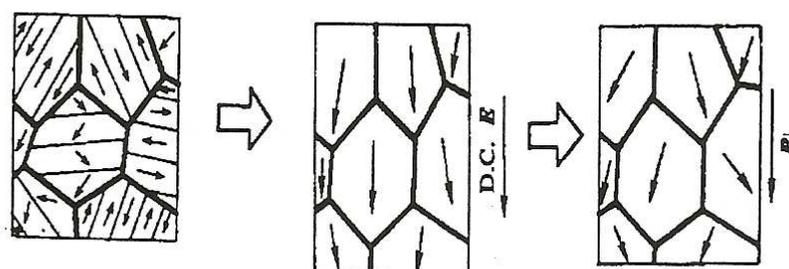


Fig. 3.8 Polarização de domínios ferroelétricos.

3.2.4 Histerese Ferroelétrica

A ferroeletricidade é caracterizada principalmente pela curva de histerese da polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico externo, fig. 3.9. Quando o campo elétrico é removido, uma polarização remanescente, P_r , é observada. Para que haja reorientação dos entes responsáveis pelo efeito ferroelétrico, dipolos e domínios elétricos, a amostra deve ser submetida a um campo elétrico mínimo capaz de romper a barreira de potencial. Esse campo é indicado na fig. 3.9, como campo coercitivo (E_c). Uma vez que todos os entes estão alinhados com esse campo elétrico aplicado, a polarização de saturação é alcançada.

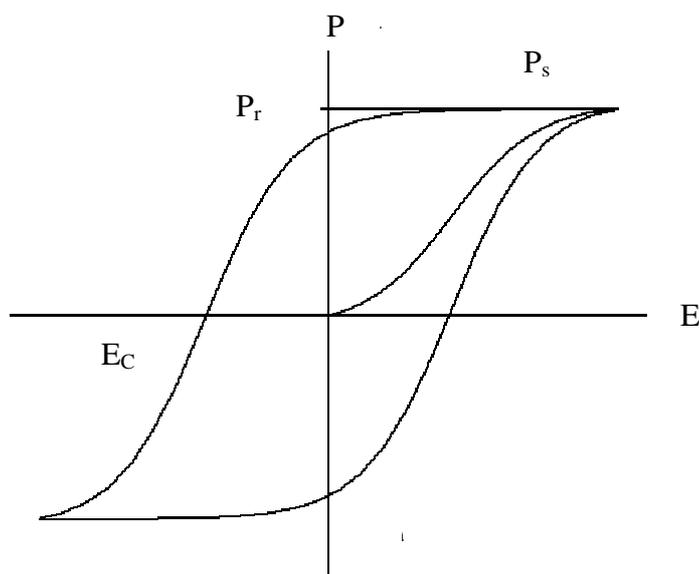


Fig. 3.9 – Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos.

3.3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

O termo multiferróicos foi criado para descrever materiais em que duas ou as três propriedades ferróicas dos materiais, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, estão presentes em uma mesma fase. Isso significa que eles podem possuir uma magnetização espontânea que pode ser invertida com a aplicação de um campo magnético externo, uma

polarização espontânea que pode ser invertida na presença de um campo elétrico externo, e uma deformação espontânea devido à aplicação de uma tensão mecânica [43]. Muitos materiais ferroelétricos, por exemplo, são também ferroelásticos e com isso uma propriedade pode controlar ou influenciar a outra, fig. 3.10, ou seja, uma mudança na sua polarização é acompanhada por uma mudança na sua forma. Várias aplicações para esse controle de fase, ferroelétrica e ferroelástica, foram desenvolvidos, como a conversão de ondas sonoras em sinais elétricos [43].

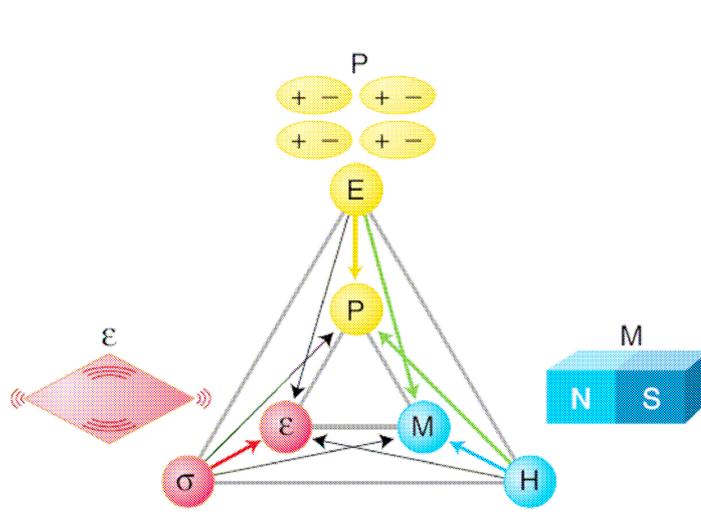


Figura 3.10 **Controle de fase em ferríicos e multiferríicos.** O campo elétrico E , o campo magnético H , e o tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização e o deformação elástica ϵ , respectivamente. Nos materiais ferríicos, P , M ou ϵ são formados espontaneamente para produzir o ferromagnetismo, a ferroeletricidade e a ferroelasticidade. Em um material multiferríico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferríico leva a interações adicionais. Nos materiais magnetoelétricos, um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização M . Adaptado de [43]

Propriedades ferroelétricas e magnéticas são de especial interesse pelo seu potencial para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais, onde um único componente pode realizar mais de uma tarefa. Alguns exemplos são: elementos de memória de múltiplos estados, controle elétrico de dispositivos de ressonância magnética e transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente [44]. Além disso, os materiais magnetoelétricos podem apresentar um acoplamento entre as duas propriedades, fig. 3.10, o chamado efeito magnetoelétrico. Este efeito é caracterizado pela indução de uma

polarização devido a aplicação de um campo magnético e de uma magnetização na presença de um campo elétrico. Esse acoplamento oferece um grau de liberdade extra para o designer de dispositivos eletrônicos.

3.3.1 Condições para materiais multiferróicos magnetoelétricos

Como vimos, para um material ser um material multiferróico magnetoelétrico ele tem que ser simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético, ou pelo menos apresentar um tipo de ordenamento magnético [5,6,7,43,44]. Portanto, suas propriedades eletrônicas e estruturais devem ser restritas à aquelas que ocorrem em ambos os materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Vamos analisar a seguir como essas propriedades limitam a escolha de materiais como potenciais multiferróicos magnetoelétricos.

Simetria: a principal condição para que um cristal apresente ferroeletricidade é a distorção estrutural que remove o centro de simetria e permite a polarização elétrica. Existem 31 grupos pontuais que permitem essa distorção estrutural e por conseqüência a polarização espontânea, e outros 31 que permitem magnetização espontânea [7]. Destes 62 grupos somente 13 permitem ambas as propriedades na mesma fase, são eles: 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6 e 6m'm'. No entanto, o fato de um material pertencer a um desses 13 grupos não quer dizer que ele necessariamente é um material magnetoelétrico. Uma vez que muitos materiais que apresentam um desses 13 grupos pontuais não possuem ordenamento magnético e nem apresentam ferroeletricidade [7].

Propriedades elétricas: um ferroelétrico deve ser um material isolante, ou um campo elétrico aplicado na amostra iria induzir uma corrente elétrica em vez de uma polarização. Os materiais ferromagnéticos, no entanto são geralmente metais e não apresentam qualquer propriedade elétrica específica. Mas materiais com outras ordens magnéticas, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos e ferromagnéticos fracos, são frequentemente isolantes.

Orbital d vazio “d⁰”: nas perovskitas ferroelétricas o orbital d do cátion B é vazio e a sua hibridização com a orbital O 2p é condição necessária para a

ocorrência de ferroeletricidade. Por outro lado, se não houver elétrons na camada d nenhum ordenamento magnético é possível. O que parece é que quando o orbital d do cátion B é parcialmente ocupado a tendência para uma distorção que remova o centro de simetria é eliminada. Isso pode ser o resultado de diversos fatores como, por exemplo: tamanho do cátion B, a tendência para outras distorções estruturais mais dominantes, propriedades eletrônicas e magnéticas [7].

Tamanho do cátion B: se tivermos um cátion B muito grande seria difícil de ele se mover do centro do octaedro de oxigênio. Aqui vamos comparar o tamanho do cátion B onde o orbital d está ocupado com alguns cátions em perovskitas ferroelétricas onde o orbital d não está ocupado. Alguns raios iônicos com o orbital d desocupado são: Ti^{4+} , 0,061 nm; Nb^{5+} , 0,064; Zr^{4+} , 0,072 nm [7]. E para perovskitas não ferroelétricas temos: $Mn^{+3}(d^4)$, $Ti^{3+}(d^1)$ e $V^{4+}(d^1)$ com raios iônicos de 0,064 nm, 0,067 nm e 0,059 nm respectivamente [7]. Portanto, cátions B com o orbital d ocupado não possuem necessariamente um raio iônico maior do que os com o orbital d desocupado.

Distorções estruturais: Cátions com uma determinada ocupação do orbital d possuem uma tendência a sofrer outras distorções estruturais mais fortes que o deslocamento do cátion B para fora do centro. Um exemplo é a distorção Jahn-Teller que ocorre no $LaMnO_3$ e no $YTiO_3$ [45], ambos os materiais não são ferroelétricos.

Magnetismo e ocupação do orbital d: está claro que a presença de elétrons no orbital d do cátion B reduz a tendência de estruturas perovskitas apresentarem ferroeletricidade, mas não quanto à influência dos momentos magnéticos. Na ref. [7], os autores usaram cálculos de primeiros princípios retirando a magnetização de materiais magnéticos e em seguida determinando se eles se tornariam ferroelétricos ou não. Foram estudados o $BiMnO_3$ e o $YMnO_3$, onde foi observado que a retirada dos momentos magnéticos não alterou significativamente o sistema. Este resultado sugere que a ocupação do orbital d e não o magnetismo do orbital d é dominante na distorção ferroelétrica.

3.3.2 Efeito Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico (ME), na sua definição mais geral, denomina o acoplamento entre o campo magnético e elétrico na matéria [6]. O efeito magnetoelétrico é tradicionalmente descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos do campo magnético aplicado, \vec{H} , e do campo elétrico aplicado, \vec{E} [6].

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i \\
 & - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Sendo P_i^s e M_i^s são a polarização e magnetização espontâneas, ε e μ as susceptibilidades elétricas e magnéticas. O tensor α corresponde à indução de uma polarização por um campo magnético ou uma magnetização por um campo elétrico, esse é o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores β e γ representam o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico quadrático.

Podemos estabelecer o efeito magnetoelétrico na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$ diferenciando a equação 3.4 em relação a E_i e em seguida fazendo $E_i = 0$. Para obter:

$$P_i(\vec{H}) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \tag{3.5}$$

Ou então diferenciar a equação 3.4 em relação a H_i e em seguida fazendo $H_i = 0$, obtendo:

$$M_i(\vec{E}) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \tag{3.6}$$

Essas são as equações básicas para o efeito magnetoelétrico linear e quadrático, pois nelas estão todos os coeficientes magnetoelétricos e a menos de uma constante a polarização depende somente do campo magnético e do mesmo modo a magnetização depende somente do campo elétrico.

Um multiferróico que seja ferromagnético e ferroelétrico é um ótimo candidato a apresentar um alto coeficiente magnetoelétrico linear. Isso acontece porque geralmente materiais ferroelétricos e ferromagnéticos possuem altas permissividades elétricas e permeabilidades magnéticas, e o coeficiente magnetoelétrico, α_{ij} , está ligado com ϵ_{ii} e μ_{jj} pela equação [5,6]:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (3.7)$$

A maioria dos materiais magnetoelétricos possuem valores pequenos de ϵ_{ij} ou μ_{ij} e mesmo de ambas. Com isso o efeito magnetoelétrico linear também será pequeno, equação (3.7). No entanto, essa restrição não se aplica para o acoplamento de maiores ordens, como o efeito magnetoelétrico quadrático descrito pelos tensores β_{ijk} e γ_{ijk} . Existem também materiais que não são ferroelétricos ou ferromagnéticos que possuem altas permissividades elétricas e altas permeabilidades magnéticas, respectivamente. Um exemplo é o paraelétrico SrTiO_3 que possui uma permissividade elétrica $\epsilon \geq 50.000$ a baixas temperaturas. Portanto altos coeficientes magnetoelétricos não estão restritos a materiais multiferróicos magnetoelétricos. Materiais com duas fases, uma magnética e a outra elétrica, podem também apresentar o efeito magnetoelétrico. Nesses materiais o acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas é feito pela magnetostricção ou piezomagnetismo e eletrostricção ou piezoeletricidade [5]. A intensidade desse acoplamento indireto não está restrita pela equação (3.7), e materiais com duas fases, como por exemplo compósitos, têm apresentado uma magnitude no efeito magnetoelétrico muito maior do que as magnitudes que os materiais monofásicos têm apresentado [6].

O efeito magnetoelétrico pode ser medido indiretamente e/ou diretamente. Indiretamente ele pode ser medido quando se anota mudanças ou anomalias na magnetização perto da temperatura de transição ferroelétrica ou na constante dielétrica perto da transição de fase magnética [5]. Diretamente é um pouco mais complicado uma vez que é necessário obter uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético. Essa resposta elétrica poder ser medida em termos de corrente ou tensão.

3.4 Revisão Bibliográfica

3.4.1 O composto BiFeO₃

O óxido de bismuto e ferro, BiFeO₃, tem atraído grande atenção dos pesquisadores por ser um dos poucos materiais multiferróicos magnetoelétricos com altas temperaturas de transição de fase ferroelétrica, $T_c \sim 1083$ K [8], e antiferromagnética, $T_N \sim 625$ K [9]. A sua fase ferroelétrica possui uma estrutura perovskita distorcida com simetria romboedral e grupo espacial R3c, que permite a existência de ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético [7], com parâmetros de rede $a = b = 5,571$ Å e $c = 13,858$ Å [46]. A cela unitária é descrita de duas formas. Pseudocúbica, fig. 3.11, com duas fórmulas por cela unitária, 10 átomos, e polarização espontânea na direção [111]. Hexagonal, fig. 3.12, com três fórmulas por cela unitária, 30 átomos, e direção de polarização ao longo do eixo c, [001].

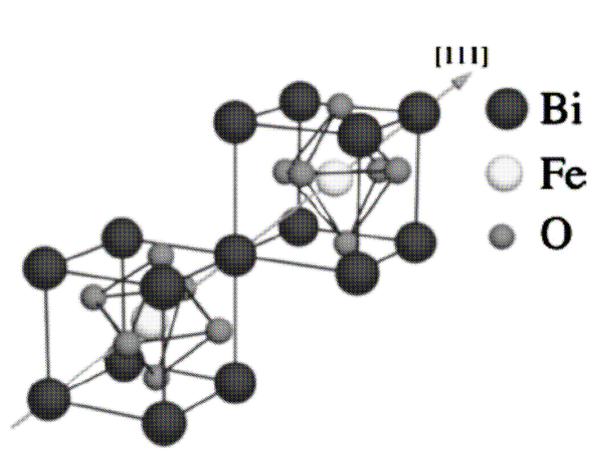


Fig. 3.11 – Célula unitária pseudocúbica do BiFeO₃

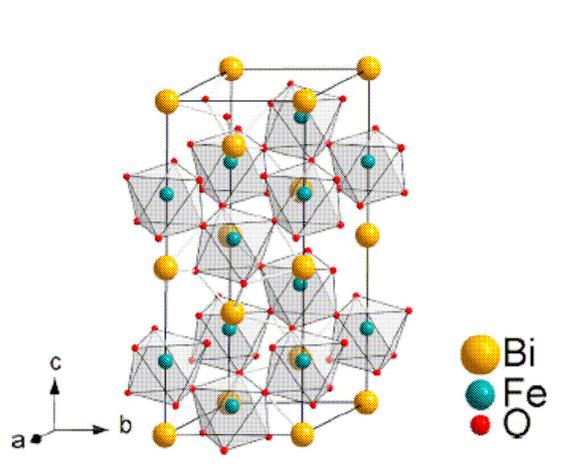


Fig. 3.12 – Célula unitária hexagonal do BiFeO_3

Inúmeras medidas de histerese ferroelétrica foram feitas em amostras de BiFeO_3 [15,16,19,46], preparadas por diferentes rotas e de diferentes formatos, filmes finos, monocristais e cerâmicas. Especialmente em filmes finos observou-se uma saturação na curva de histerese elétrica com altos valores de polarização, $35,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [47] e $158 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [48]. Esses resultados, por sua vez estão de acordo com o que foi calculado por primeiros princípios na ref. [49] por Hill e col. Para cerâmicas, no entanto, a síntese do BiFeO_3 geralmente resulta em fases secundárias como Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [50] e os materiais processados, mesmo se monofásicos, apresentam baixa resistividade elétrica, que em muitos casos esta relacionada à existência de íons Fe^{2+} . A alta condutividade das amostras dificulta a observação de curvas de histerese e geralmente leva à observação de baixos valores de saturação, que vai de $3,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15] a $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [51]. Recentemente Kleeman e colaboradores [16] mediram uma polarização de saturação de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Medidas dielétricas também foram feitas em cerâmicas de BiFeO_3 [15,50] e mostraram altas perdas dielétricas e baixa permissividade dielétrica.

Do ponto de vista magnético, o ordenamento antiferromagnético do BiFeO_3 é causado pelo íon Fe^{3+} , que se ordena de tal modo a formar sub-redes de magnetização, que tendem a se cancelar. Onde os spin não são colineares, ao invés disso formam uma estrutura cicloidal com período de 62 nm [46]. Os

primeiros trabalhos relativos ao ordenamento magnético do BiFeO_3 relatam propriedades de ferromagnetismo fraco “weak ferromagnetismo” [9], devido a uma inclinação dos spins. Hoje acredita-se que essa inclinação seja em função de alguma fase espúria [15], uma vez que trabalhos recentes em monocristais [46] e em cerâmicas monofásicas [15] não relatam esse comportamento. Nesses trabalhos as medidas de histerese convergiram para uma dependência linear da magnetização com o campo magnético externo, indicando um típico comportamento antiferromagnético com baixa magnetização remanescente, na ordem de 10^{-3} emu/g.

Como no BiFeO_3 a camada 3d do Fe é semi-preenchida, a hibridização dos orbitais Fe 3d e O 2p não ocorre. Assim, o mecanismo responsável pela distorção ferroelétrica é a ligação covalente do íon Bi com os oxigênios [44]. No PbTiO_3 , por exemplo, também acontece essa ligação covalente, só que entre o íon Pb e os oxigênios, além da hibridização dos orbitais Ti 3d e O 2p [44]. O fato de os íons responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico e magnético no BiFeO_3 serem diferentes, faz com que o acoplamento entre eles seja fraco [44]. Além disso, o ordenamento magnético cicloidal do BiFeO_3 faz com que o efeito magnetoelétrico linear não seja permitido [5,52]. No entanto, essa ordem cicloidal pode ser suprimida aplicando-se altos campos, da ordem de 20 T, ou por meio substituições atômicas [5,52]. Com tudo, o efeito magnetoelétrico quadrático não é suprimido pela estrutura cicloidal dos spins no BiFeO_3 [5].

Visando a otimização das propriedades do BiFeO_3 , modificações estruturais, por meio de substituição de íons específicos, têm sido promovidas. Exemplos são a substituição parcial do íon Fe pelo íon Mn [53,54] e a do Bi pelo La [55,56] ou algum outro terra rara. Nessas substituições observa-se uma diminuição nos parâmetros de rede da cela unitária, e para altas concentrações, podem ocorrer transições de fase estruturais. A substituição por Mn visa intensificar as propriedades magnéticas uma vez que o composto BiMnO_3 possui ordenamento ferromagnético com elevada magnetização remanescente [53]. Por sua vez, a substituição do Bi pelo La têm se mostrado capaz de destruir a estrutura cicloidal de spins do BiFeO_3 [56]. Além da substituição dos íons Bi e Fe, o BiFeO_3 tem sido processado com outras perovskitas ABO_3 , tais como o BaTiO_3 [18,57,58] e o PbTiO_3 [17,59], com o

objetivo de aumentar a resistividade elétrica do material e suprimir a formação de fases secundárias.

3.4.2 O Sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$

Estudos referentes a cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ foram feitas principalmente por Suryanarayana e colaboradores [57,60,61]. Nestes trabalhos eles processaram os materiais e estudaram a sua estrutura cristalina, propriedades elétricas e magnéticas e o efeito magnetoeletrico. O método de processamento usado por eles e por outros pesquisadores [18,58] foi a reação de estado sólido convencional. Quantidades estequiométricas dos precursores Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 e TiO_2 foram moídas e depois calcinadas a 600 °C por 1 h, 800 °C por 1 h e 850 °C por 1 h, com moagens intermediárias entre as calcinações. Em seguida os pós calcinados foram prensados a frio e depois sinterizados em temperaturas entre 800 °C e 950 °C. A identificação de fases, feita através de difratometria de raios X, indicou que para as composições $x = 0,9$ e $0,8$ o sistema é formado em sua maioria por BiFeO_3 com um pico de fase espúria referente a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Estes autores observaram que a fase espúria desaparece com o aumento da concentração de BaTiO_3 . A fig. 3.13 apresenta os dados de difratometria de raios X obtidos por Suryanarayana e col. para amostras do sistema em estudo [57].

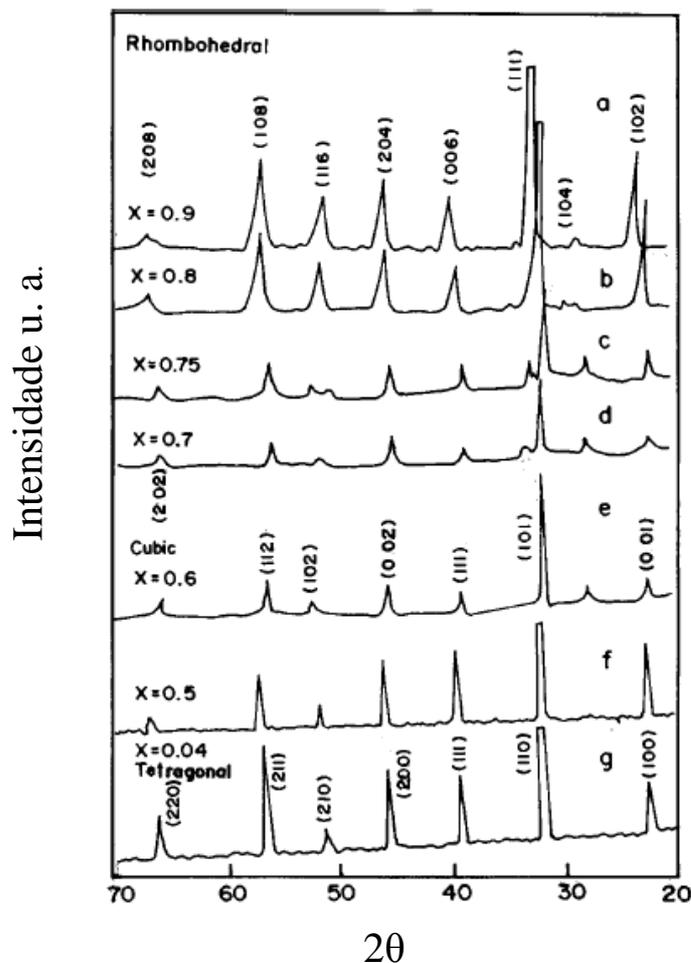


Fig. 3.13 – Dados de difratometria de raios X adaptado de [57].

Suryanarayana e col. [57] constataram que a estrutura dos materiais é tipo perovskita, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$ até $x = 0,7$. Para $x = 0,6$ a simetria é cúbica e com o aumento da concentração de BaTiO_3 a simetria se torna tetragonal, uma vez que está muito próximo do BaTiO_3 puro. Sendo assim os autores concluíram que o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ sofre transformações estruturais com o aumento da concentração de BaTiO_3 .

Com esses resultados e com outros dados disponíveis na literatura [62], para montar os extremos do diagrama de fases estrutural, Suryanarayana e col. propuseram o diagrama de fases apresentado na fig. 3.14, com as transições de fase do sistema, volume da cela unitária e densidade teórica calculada com base nos dados de difratometria de raios X. Com o aumento da concentração de BaTiO_3 os parâmetros de rede aumentam para a fase romboédrica e diminuem um pouco para a fase cúbica. Com isso, para a fase

romboédrica, ocorre um aumento de volume com o aumento na concentração de BaTiO_3 enquanto na fase cúbica esse volume diminui um pouco. Por outro lado, com a substituição de Ba por Bi e Ti por Fe, o peso molecular diminui e por conseqüência a densidade também diminui.

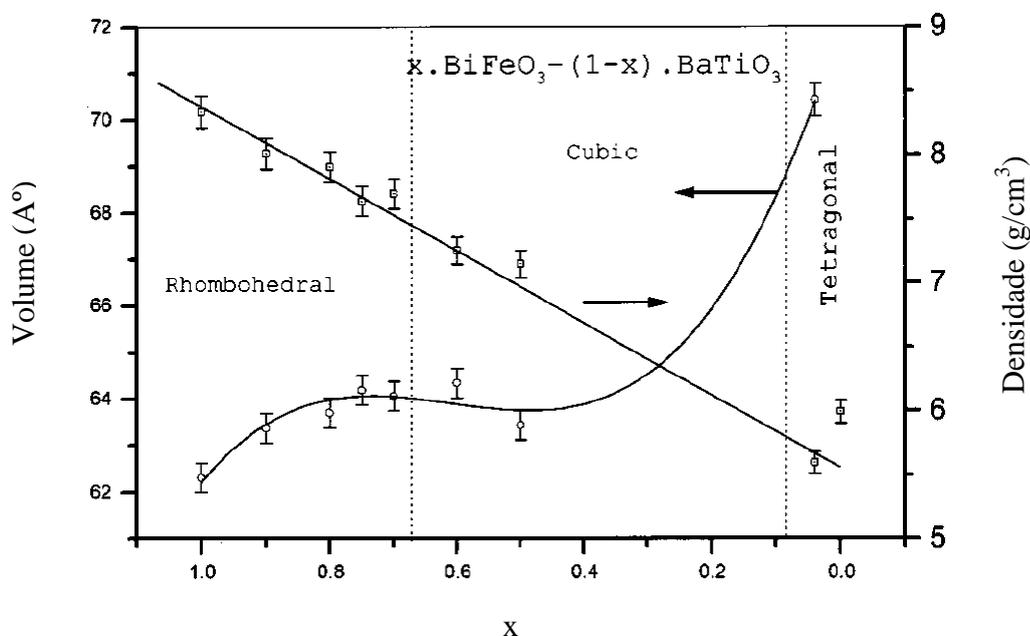


Fig. 3.14 – Dependência do volume da cela unitária e da densidade teórica com o aumento da concentração de BiFeO_3 . Adaptado de [57].

Quanto às propriedades elétricas, Suryanarayana e col. mediram a variação da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura [57], variando-a de 0 °C a 500 °C. Para as amostras com simetria romboédrica eles observaram transições de fase ferroelétrica-paraelétrica a 504 °C, 472 °C e 372 °C, para as composições $x=0,9$; 0,8 e 0,7 respectivamente. Essas medidas foram feitas a 100 kHz. Para a composição $x=0,6$, na fase cúbica, a constante dielétrica se comportou como um dielétrico normal não ferroelétrico, ou seja ϵ' aumentou com o aumento da temperatura. Se a amostra fosse ferroelétrica seria esperado uma transição de fase em uma temperatura mais baixa do que a encontrada para a amostra $x=0,7$ (372 °C). Isto confirma o diagrama de fases apresentado na fig. 3.14, uma vez que a simetria cúbica é centro-simétrica e com isso não permite ferroeletricidade.

As propriedades magnéticas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ foram estudadas por Suryanarayana e col. [60] através de medidas de susceptibilidade

magnética em função da temperatura e de histerese magnética. Dos resultados obtidos os autores concluíram que as amostras apresentam momento magnético espontâneo a baixas temperaturas (14 K) e que na temperatura ambiente os materiais são antiferromagnéticos, mas com o aumento do campo magnético aplicado eles se tornam ferromagnéticos, indicando uma transição magnética induzida por campo. Também observaram, que com o aumento da concentração de BaTiO₃ e com o aumento da temperatura, as amostras apresentam um estado paramagnético. Os resultados obtidos por Suryanarayana e col. [60] estão listados na tabela abaixo fig. 3.15.

Composition $x \cdot \text{BiFeO}_3 - (1-x) \cdot \text{BaTiO}_3$	M versus H				χ versus T	$1/\chi$ versus T
	at 14 K		at RT		T_c (K)	θ_p (K)
	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)		
$x = 0.9$	0.120	250	0.313	1261	255	190
$x = 0.8$	0.125	250	0.383	2260	271	185
$x = 0.75$	0.010	200	–	–	257	220
$x = 0.7$	0.040	200	–	–	267	226
$x = 0.6$	0.006	100	–	–	270	210

Fig. 3.15 – Resultado obtidos por Suryanarayana e colaboradores de suas medias de magnetização e histerese magnética. Adaptado de [60].

Em relação ao efeito magnetoelétrico nos sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ foi encontrado, até o presente momento, na literatura apenas um trabalho, feito também, por Suryanarayana e col. [61]. Nesse trabalho os autores aplicaram um campo magnético nas amostras, variando-o de 0 até 8000 Oe, e mediram a correspondente resposta elétrica. Com os resultados obtidos os autores concluíram que o alinhamento espiral dos spins do BiFeO₃ é destruído com a aplicação do campo magnético, assim como com a adição de BaTiO₃. Com a diminuição da simetria a polarização espontânea reduz, e portanto, o efeito magnetoelétrico também o faz. O que mostra a dependência da resposta magnetoelétrica com a simetria.

Kim e colaboradores [58] também estudaram cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ e obtiveram alguns resultados diferentes dos obtidos por Suryanarayana e col. [60,60]. Os materiais foram processados pelo mesmo método, só que com temperaturas e tempos de sinterização diferentes. As

propriedades das cerâmicas foram estudadas através de difração de nêutrons, medidas de histerese elétricas e magnéticas foram realizadas a temperatura ambiente. As curvas de histerese magnética mostraram momento magnético espontâneo para todas as composições com $x \geq 0,5$. A maior magnetização remanescente obtida foi de 0,08 emu/g para a composição $x = 0,08$, com um campo coercitivo de 1 kOe. Esse resultado é uma ordem de grandeza menor do que o obtido por Suryanarayana e col. [60] para a mesma composição. As curvas de histerese elétrica, fig. 3.16, apresentaram um comportamento ferroelétrico para todas as composições, exceto para $x = 0,9$, que apresentou um comportamento paraelétrico. Os valores medidos de polarização remanescente ficaram entre 2,5 e 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, com campo coercitivo entre 10 e 30 kV/cm.

Outra diferença entre os resultados obtidos por Suryanarayana e col. foi o comportamento ferroelétrico encontrado para a composição $x = 0,6$, a qual Suryanarayana e col. [57] classificaram como tendo uma simetria cúbica não ferroelétrica através dos dados de difratometria de raios X e das medidas da constante dielétrica em função da temperatura, que deveria apresentar uma transição de fases se fosse ferroelétrica. Já Kim e colaboradores [58] classificaram-na, através do refinamento estrutural dos dados de difração de nêutrons, como tendo uma simetria romboédrica.

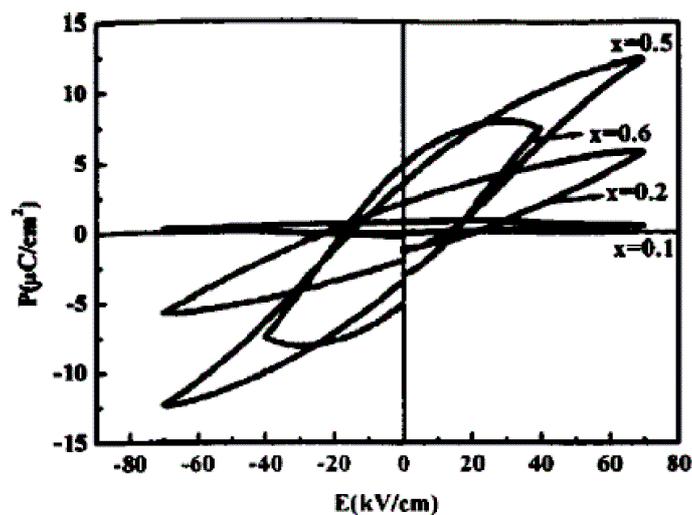


Fig. 3.16 – Curvas de P – E do sistema $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{BaTiO}_3$ $x = 0,1, 0,2, 0,5$ e $0,6$. Adaptado de [58].

Os parâmetros de rede obtidos por Kim e col. [58] são um pouco menores que os obtidos por Suryanarayana e col. [57]. Dos dados de difração de nêutrons Kim e col. [58] também puderam constatar que as reflexões originadas do ordenamento antiferromagnético diminuem com o aumento da concentração de BaTiO₃ até desaparecerem totalmente para a composição $x = 0,5$; e que o momento magnético espontâneo desaparece junto com o ordenamento antiferromagnético e com a simetria romboédrica.

Em outro trabalho, Buscaglia e col. [18] investigaram a cerâmica 0,7BiFeO₃-0,3BaTiO₃ processada por reação de estado sólido, onde a amostra foi calcinada a 750 °C por 8 h e sinterizada a 900 °C por 2 h. Eles classificaram a fase como romboédrica mais muito próxima da cúbica, na região morphotrópica. Analisaram a microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observaram uma distribuição homogênea de tamanhos de grão dos pós calcinados em torno de 200-300 nm. As medidas da constante dielétrica em função da temperatura, a 4 kHz, apresentaram um máximo em torno de 175 °C, indicando uma transição de fases ferro-paraelétrica. Devemos recordar, porém, que Suryanarayana e col. [57] relataram uma temperatura de Curie de 372 °C para esta mesma composição.

As propriedades magnéticas também foram estudadas por Buscaglia e col. [18]. A magnetização observada por eles foi muito pequena, mesmo a baixas temperaturas, na ordem de 0,0015 emu/g e a medida de magnetização em função do campo magnético aplicado não apresentou histerese. Transições de fase foram detectadas, da fase ferromagnética fraca para antiferromagnética em torno de 10 K e de antiferromagnética para paramagnética em torno de 265 K.

Como podemos claramente perceber os dados encontrados na literatura para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ são confusos, e os autores apresentam resultados divergentes. As técnicas de síntese não são detalhadas e diferem muito em relação ao tempo e temperatura de sinterização, e as propriedades microestruturais geralmente não são apresentadas e discutidas. Com isso, mais estudos sobre esse sistema são necessários, principalmente relacionando suas propriedades magnéticas e elétricas com a estrutura e microestrutura das cerâmicas obtidas.

4 Descrição Experimental

Neste capítulo, o método experimental utilizado para processar e caracterizar as amostras é descrito. O processo utilizado para preparar as amostras, como já citado anteriormente, foi a moagem em altas energias, na qual empregamos um moinho de bolas planetário de alta energia Retsch PM 200. As caracterizações estruturais e microestruturais foram realizadas utilizando um difratômetro de raios X Rigaku modelo RU – 200B, e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SuperScan SS-550. Caracterizações elétricas e magnéticas foram realizadas a partir das curvas de histereses elétrica e magnética das amostras obtidas. Estudos de dispersão dielétrica em função da frequência também foram realizados. Abaixo serão descritos os métodos e as condições utilizadas para a preparação e a caracterização das amostras estudadas nesta dissertação.

4.1 Preparação das amostras

Para o processamento de amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ foram usados os precursores Fe_2O_3 , Bi_2O_3 e BaTiO_3 , todos com pureza analítica. Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada. As composições variaram entre $0,9 \geq x \geq 0,6$. A seguir, a mistura de óxidos foi colocada em um vaso de moagem de zircônio, com volume de 125 ml, juntamente com 75 bolas do mesmo material, que somadas possuíam uma massa de 7 g. A moagem em altas energias foi realizada em um moinho planetário Retsch PM 200, em atmosfera ambiente e a seco. A razão massa das bolas/massa dos óxidos foi de 1:2, sendo 15 g a massa dos óxidos, a velocidade de moagem foi de 400 rpm.

Primeiramente foi feito um estudo de tempo de moagem na composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$. Esta composição foi moída, nas condições especificadas acima, por 3, 6 e 9 h, e tratadas termicamente a 800 °C, por 1 h. A cada um desses intervalos foram retiradas pequenas quantidades de amostra para análise. A fig. 4.1(a)-1(c) mostra os dados de difratometria de raios X para

essas amostras. As três amostras apresentam uma estrutura perovskita distorcida com simetria romboedral semelhante a do BiFeO_3 . As amostras, em sua maior parte, são monofásicas, exceto por pequenas quantidades de uma fase espúria. Na literatura vários autores relatam essa fase como sendo Bi_2FeO_9 ou $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [18,57], no entanto acreditamos que essa fase espúria seja $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, uma vez que o diagrama de fases do BiFeO_3 [63] mostra que para a formação do mesmo, a quantidade dos precursores Fe_2O_3 e Bi_2O_3 deve ser exatamente a mesma para a reação acontecer. Já que um dos problemas no processamento de materiais por moagem em altas energias é o controle de estequiometria, e quando se usa o precursor hematita, Fe_2O_3 , um pouco desse óxido sempre permanece nas paredes do vaso de moagem e não reage totalmente com o precursor Bi_2O_3 , dando origem a fase espúria $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Foi necessário corrigir a estequiometria adicionando-se ao sistema $0,8\text{BiFeO}_3\text{-}0,2\text{BaTiO}_3$ moído por 9 h, 5 % de Fe_2O_3 em excesso, e depois, tratado termicamente nas mesmas condições. Os dados de DRX para essa amostra estão apresentados na fig. 4.1(d), onde a fase espúria não aparece mais, reforçando a nossa hipótese de que era a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Com base nesses resultados as outras composições foram processadas seguindo o mesmo critério. Onde as amostras foram moídas por 6 h, após isso foi colocado 5 % de excesso de Fe_2O_3 e então as amostras foram tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Após ter-se obtido o pó e feitas as devidas caracterizações o próximo passo realizado foi a produção de cerâmicas. Para isso os pós foram prensados uniaxialmente a 1,5 ton para a conformação das cerâmicas e depois prensadas isostaticamente a uma pressão de 20 ton. A sinterização foi feita levando em conta a alta temperatura de sinterização do BaTiO_3 , e conforme o aumento da quantidade deste aumentou-se a temperatura de sinterização. A tabela 4.1 apresenta as temperaturas e tempos de sinterização para cada amostra. A figura 4.2 ilustra as cerâmicas sinterizadas.

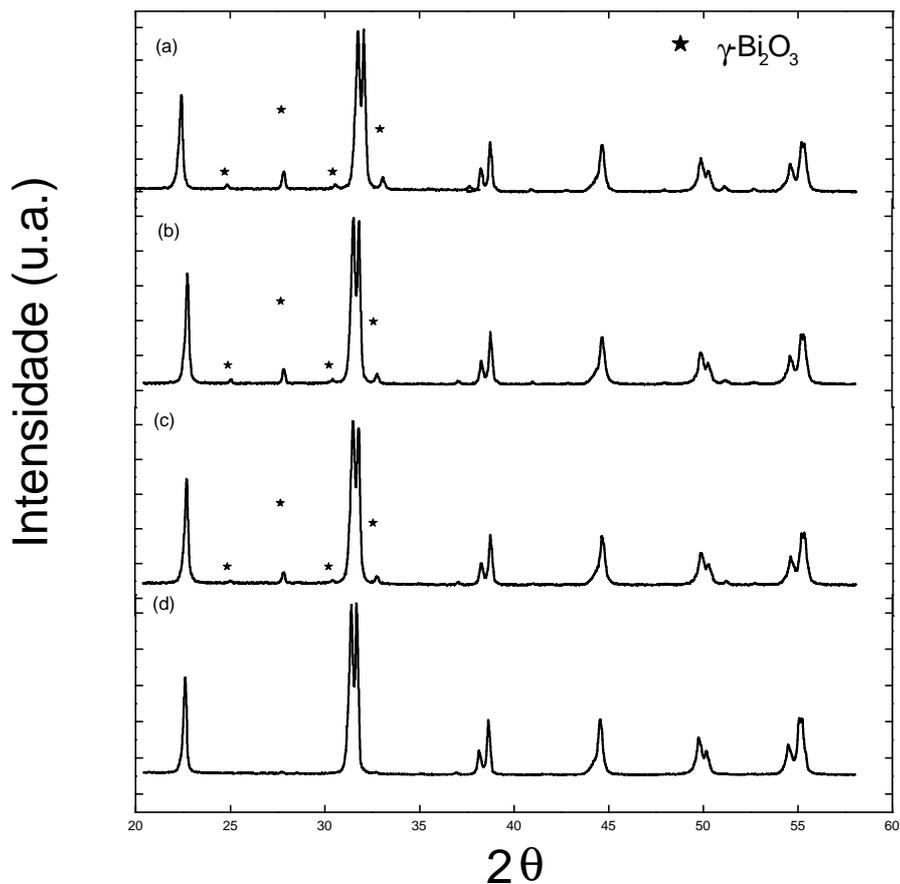


Fig. 4.1(a)-(d) – Perfis de difração de raios-x dos pós do sistema $0,8\text{BiFeO}_3\text{-}0,2\text{BaTiO}_3$, moídos por (a) 3h, (b) 6h, (c) 9h e (d) 9 h com 5 % de Fe_2O_3 em excesso, tratados termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Amostra	Temperatura $^\circ\text{C}$	Tempo h
0,9BF-0,1BT	985	2
0,8BF-0,2BT	1000	2
0,75BF-0,25BT	1010	2
0,7BF-0,3BT	1015	2
0,6BF-0,4BT	1020	2

Tab. 4.1 – Temperaturas e tempo de sinterização de cada amostra



Fig. 4.2 – Cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ em função da concentração de BiFeO_3 .

O diagrama esquemático da preparação das amostras está ilustrado na figura 4.3.

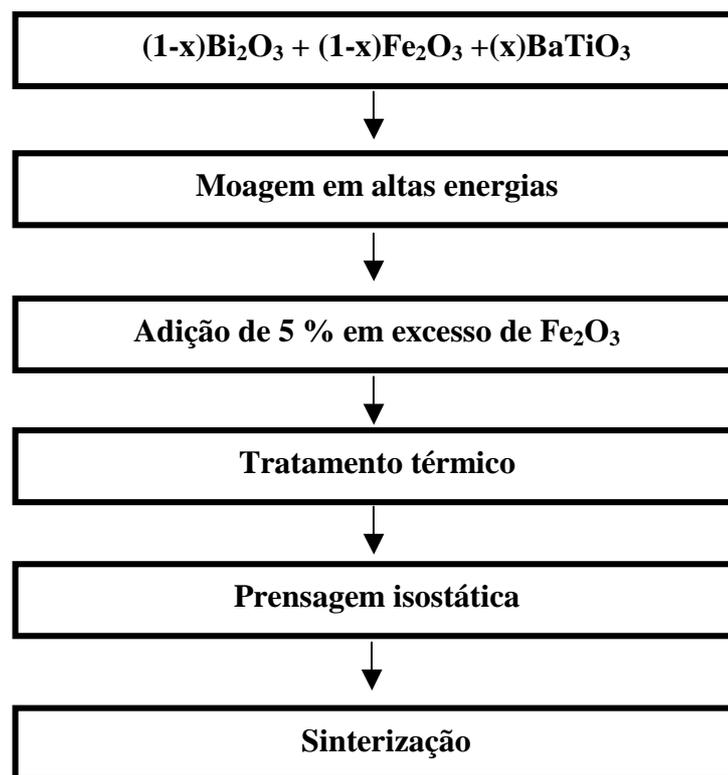


Fig. 4.3 – Diagrama da rota de preparação das amostras.

4.2 Difratometria de raios X

A técnica de difratometria de raios X baseia-se no espalhamento de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material analisado [64,65]. Essa rede cristalina é caracterizada por uma repetição infinita, nas três dimensões, de uma mesma estrutura elementar, grupo de átomos ou moléculas que estão dispostos periodicamente [64]. Pode-se descrever a rede cristalina em termos de parâmetros de rede, que são os comprimentos e ângulos que definem uma cela unitária. A qual gera a rede cristalina através de operações de simetria, operações as quais a estrutura pode ser submetida tornando-se ela mesma [64]. Devido a essa periodicidade da rede cristalina, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na ordem dos parâmetros de rede da cela unitária podem ser difratados ao incidirem na rede de acordo com a lei de Bragg [64, 65] dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1,2,3\dots \quad (4.1)$$

Sendo θ o ângulo incidente, d o espaçamento interplanar e λ o comprimento de onda.

As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela simetria da rede cristalina, que ao formar planos de átomos em distâncias características irão difratar essa radiação incidente em determinados ângulos com diferentes intensidades, gerando assim um difratograma padrão para cada simetria, fig. 4.4.

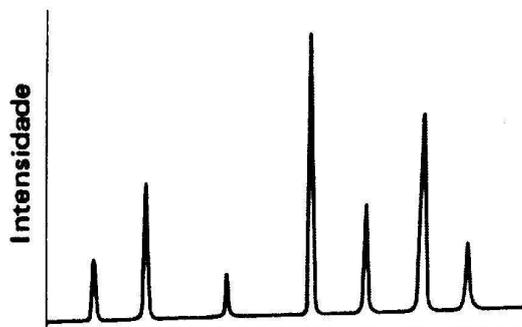


Fig. 4.4 - Resultado de uma medida de difração.

Através da difratometria de raios X pode-se tirar várias informações a respeito da estrutura cristalina do material. Uma delas é o valor dos parâmetros de rede, que para a estrutura hexagonal podem ser obtidos através da seguinte equação [65]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

Sendo h, k, l os índices de Müller [64,65] e a, b, c os parâmetros de rede. Uma vez obtidos os parâmetros de rede pode-se obter o volume da cela unitária através da relação:

$$V = \left| \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \right| \quad (4.3)$$

Que para a cela hexagonal é dada por:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (4.4)$$

De posse do volume da cela unitária e sabendo-se o número e quais os átomos que a formam, podemos calcular a densidade da cela unitária também chamada de densidade teórica do material. Esta, quando comparada com a densidade aparente da amostra, calculada pelo princípio de Arquimedes, por exemplo, nos leva a chamada densidade relativa do material.

Neste trabalho os dados de difratometria de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku RU – 200B com radiação Cu K_α de λ = 1,54 Å dos pós moídos e tratados termicamente, assim como das cerâmicas densificadas.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de criar imagens focalizando um feixe de elétrons com alta energia na superfície de uma amostra e então detectando os sinais da interação dos elétrons incidentes com a superfície da amostra. Os tipos de sinais obtidos em um microscópio

eletrônico de varredura variam e podem incluir elétrons secundários, raios X característicos, e elétrons retro-espalhados. Esses sinais não são gerados somente pela incidência do feixe principal na amostra, mas de outras interações na superfície da amostra. O MEV é capaz de produzir imagens de alta resolução. Devido à maneira com que as imagens são criadas, as imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra. Os raios X característicos são emitidos quando o feixe de elétrons primário incide com a amostra causando a ejeção de elétrons, e são usados para determinar a composição química aproximada da amostra, uma vez que cada átomo constituinte do material analisado irá emitir raios X em um determinado comprimento de onda. Os elétrons retro-espalhados emitidos pela amostra podem ser usados sozinhos para formar uma imagem ou em conjunto com os raios X característicos para se ter uma idéia da composição da amostra.

As imagens obtidas por MEV neste trabalho foram feitas nos pós tratados termicamente e nas cerâmicas densificadas. Os pós e as cerâmicas foram colocados em um equipamento de “sputtering” para depositar uma fina camada de ouro na sua superfície de modo a se tornarem condutores. Os corpos cerâmicos densificados foram polidos e atacados termicamente a uma temperatura igual a 90% de sua temperatura de sinterização. O microscópio eletrônico de varredura usado foi um Shimadzu SuperScan SS-550, equipado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDX).

4.4 Caracterizações de Natureza Elétrica

4.4.1 Determinação da Curva de Histerese Ferroelétrica

Uma das mais importantes caracterizações para o estudo do fenômeno da ferroeletricidade é o levantamento da curva de histerese ferroelétrica do material. O circuito elétrico utilizado para tais medidas está implementado no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos. O circuito se baseia no proposto por Sawyer-Tower [66]. A fig. 4.5 representa esquematicamente a montagem implementada para o levantamento da curva

de histerese ferroelétrica. Utilizou-se além do circuito um microcomputador para ler os resultados e um osciloscópio TEKTRONICS 2232, programável, com o qual os dados foram adquiridos do circuito, e armazenados.

No canal 1 do osciloscópio, armazena-se a tensão no resistor (r), que é proporcional e em fase ao campo aplicado na amostra, e no canal 2 armazena-se a tensão no capacitor, que é proporcional à polarização da amostra que esta fora de fase com o campo aplicado. As tensões medidas são coletadas e armazenadas na memória do osciloscópio. Após a coleta ter sido concluída, os dados são transferidos pelo software para o microcomputador, para os ajustes necessários, como retirar o zero ajustado pelo osciloscópio, converter as tensões lidas nos canais 1 e 2 para campo elétrico aplicado e polarização, para depois gravá-los em um novo arquivo.

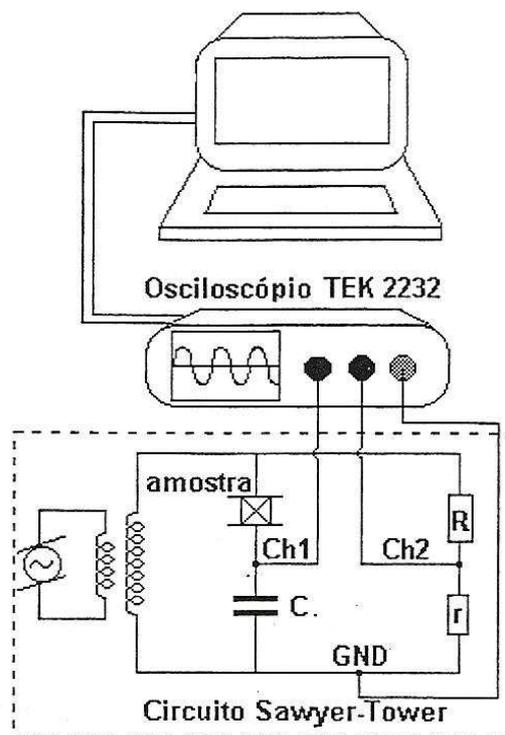


Fig. 4.5 – Representação do circuito para levantamento da curva de histerese, análogo ao proposto por Sawyer-Tower.

A medida é realizada quando uma voltagem alternada é aplicada sobre um capacitor comercial (C) colocado em série com a amostra, é feita então

uma leitura da tensão (V) que é proporcional à polarização da amostra e pode ser determinada pela razão carga/área representada pela equação [67]:

$$P = \frac{CV}{A} \quad (4.5)$$

Sendo A a área da amostra. Sobre o resistor de medida (r) é realizada a leitura de uma tensão que é proporcional ao campo elétrico aplicado na amostra, sendo V_r a voltagem lida sobre o resistor de medida. O campo elétrico sobre a amostra é dado por:

$$E = \frac{RV_r}{rd} \quad (4.6)$$

sendo d é a espessura da amostra. Os valores de C e de r são dimensionados de modo que uma baixa tensão incida sobre o osciloscópio. Para evitar a formação de arco voltaico à amostra fica imersa em um banho de óleo de silicone.

Para a realização das medidas elétricas foram confeccionados contatos elétricos pintando com tinta prata as faces polidas das cerâmicas sinterizadas, e tratando-as termicamente a 600 °C por 1 h, para a eliminação do solvente e cristalização do eletrodo. As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas em uma frequência de 60 Hz.

4.4.2 Caracterização Ddielétrica – Espectroscopia de Impedância

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico, podem-se produzir dois efeitos: polarização e/ou condução elétrica. Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação [68]. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa [35, 68]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (4.7)$$

Onde a parte real ϵ' é a permissividade relativa, e a parte imaginária ϵ'' é o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia sob a forma de calor é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e é descrita pela expressão:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.8)$$

A técnica utilizada para a caracterização dessas grandezas é a Espectroscopia de Impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t}$, que responde à excitação com uma corrente $I^*(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV$, sendo C a capacitância da amostra dada por:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.9)$$

Com A e d sendo a área e a espessura da amostra respectivamente.

Podemos então obter ϵ' e ϵ'' se considerarmos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual a admitância complexa da por:

$$Y = G + iB \quad (4.10)$$

sendo G a condutância e B a susceptância. As partes real e imaginária da constante dielétrica podem então ser escritas na forma:

$$k' = \frac{Bd}{\omega A \epsilon_0} \text{ e } k'' = \frac{Gd}{\omega A \epsilon_0} \quad (4.11)$$

Desse modo, através da medida de $Y(\omega)$ caracterizamos a permissividade elétrica das cerâmicas estudadas em função da frequência. Utilizamos um analisador de impedâncias HP4194A, o qual fornece a admitância complexa, uma vez conhecidas as dimensões das amostras. Esse

analisador de impedância e mais o sistema automatizado para a coleta de dados também está implementado no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos.

4.5 Caracterização Magnética – Determinação da curva de histerese magnética

O equipamento utilizado para a determinação da curva de histerese magnética foi um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Lakeshore, modelo 7410, implementado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Nesse equipamento a amostra é posta a vibrar em um campo magnético. Solenóides sensores são colocados próximos à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais dos solenóides sensores. Esta tensão é proporcional à magnetização do material em teste. O peso da amostra deve ser conhecido, a precisão da maioria desses equipamentos geralmente é melhor que 2% e momentos magnéticos de até 5×10^{-6} emu/g para amostras de 100 g[69].

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões obtidos através das caracterizações: estrutural, microestrutural, elétrica e magnética. Comparações com dados da literatura serão apresentados e discutidos, sempre que possível. Todas as amostras estudadas foram preparadas conforme descrito na seção 4.1.

5.1 Identificação de fase e caracterização estrutural

Os dados de difratometria de raios X dos pós estão ilustrados na fig. 5.1. A identificação de fase foi realizada indexando os picos dos difratogramas com fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Studies).

Essa identificação revelou a formação de uma estrutura perovskita monofásica com simetria romboédrica semelhante a do BiFeO_3 (JCPDS nº 86-1518) para todas as amostras, exceto para a amostra $0,6\text{BiFeO}_3\text{-}0,4\text{BaTiO}_3$, que apresentou pequenas quantidades da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS nº 45-1344). A ficha do BaTiO_3 (JCPDS nº 34-0129) também foi comparada com os difratogramas das amostras na forma de pó, onde nenhuma indexação foi possível, indicando que não houve a formação da fase BaTiO_3 e que também as soluções sólidas não adquiriram sua simetria básica a temperatura ambiente “tetragonal”. Assim, podemos dizer que houve a substituição parcial ou completa dos íons de Ba pelos de Bi e dos íons de Ti pelos de Fe, como o esperado.

Os difratogramas também mostram um deslocamento do pico de maior intensidade, em torno de 31° , na direção dos ângulos menores com o aumento da concentração de BaTiO_3 , como anteriormente foi observado por Suryanarayana e col. [57]. Na fig. 5.1(a) podemos observar que o pico mais intenso é acompanhado por outro pico com quase a mesma intensidade, mas com um ângulo um pouco menor. Com o aumento da quantidade de BaTiO_3 fig. 5.1(b) as intensidades desses picos se equivalem, e aumentando ainda mais a quantidade de BaTiO_3 , fig. 5.1(c-e), ocorre a inversão das posições dos picos

mais intensos. Essa inversão dos picos mais intensos acompanha o aumento do parâmetro de rede e pode estar relacionado com uma transição de fases estrutural.

Comparando os nossos difratogramas com os publicados por Suryanarayana e col. [57] notamos algumas diferenças. Primeiro, como já citado na revisão bibliográfica (capítulo 3.4), estes autores relataram transições de fase estruturais com o aumento da concentração de BaTiO₃, o que não é aparentemente observado, nos difratogramas da fig. 5.1 para as composições estudadas. Além disso, para as amostras 0,75; 0,7; e 0,6; Suryanarayana e col. consideraram o segundo pico, em torno de 28°, como sendo do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃. Este mesmo pico foi indexado neste trabalho como pertencendo a fase γ -Bi₂O₃ e por outros pesquisadores que estudaram o composto BiFeO₃ [15,16,46,50], como pertencente à fase γ -Bi₂O₃ ou à fase Bi₂₅FeO₄₀.

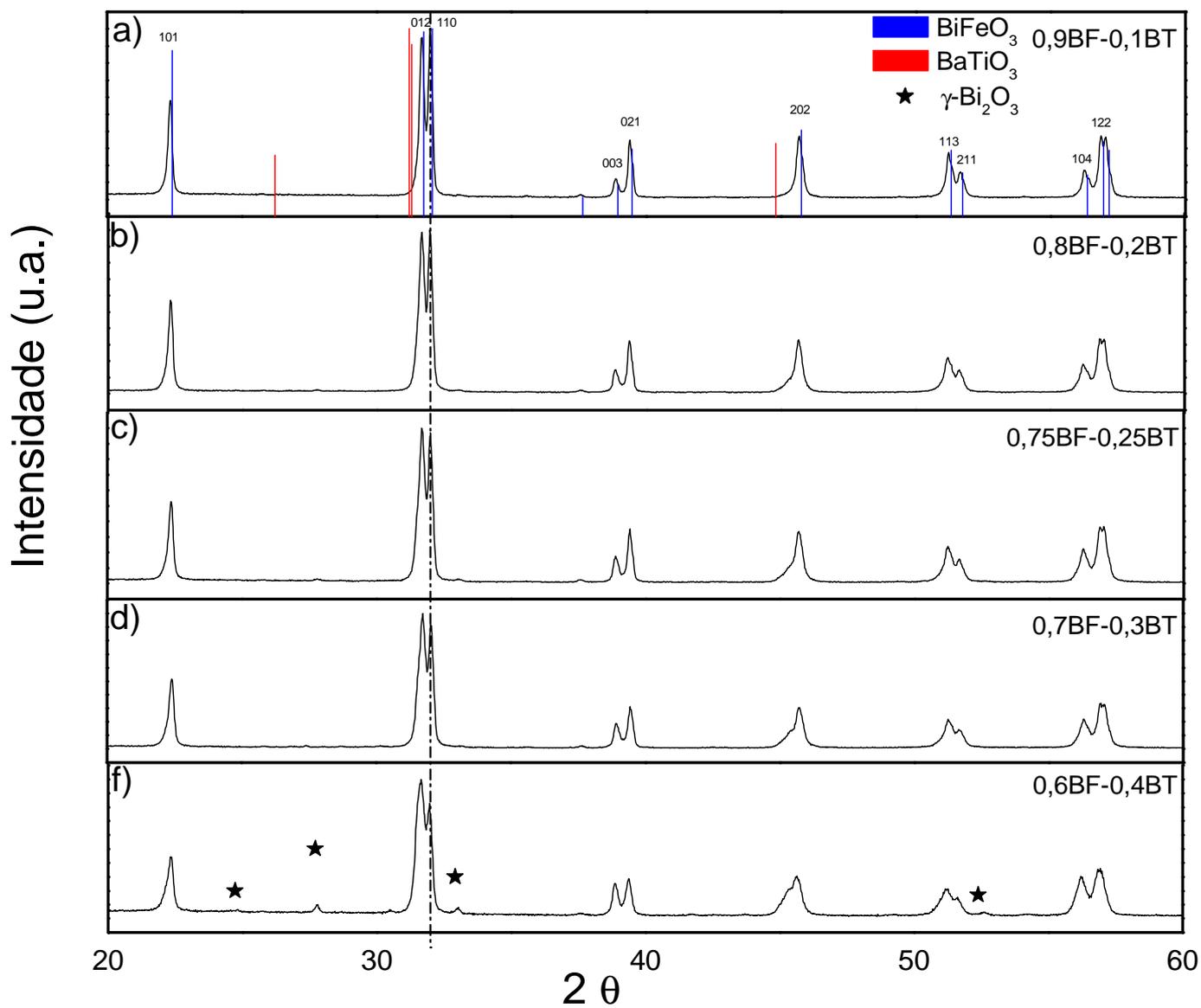


Fig. 5.1(a-e) – Perfis de difração de raios X das amostras em pó do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ para $x = 0,9; 0,8; 0,75; 0,7$ e $0,6$, a temperatura ambiente.

A difratometria de raios X também foi realizada em amostras na forma de corpos cerâmicos densificados, fig. 5.2 (a-e). A estrutura perovskita com simetria romboédrica semelhante a do BiFeO_3 foi mantida após a sinterização, mais a divisão dos picos que ocorria nas amostras em pó não aparece nas cerâmicas, o que pode ser devido a resolução da medida de difratometria de raios X ou a algum efeito superficial. Com os dados de difratometria de raios X das cerâmicas foram calculados alguns parâmetros estruturais, tais como: parâmetro de rede “a” fig. 5.3, volume da cela unitária, fig. 5.4, e densidade teórica, fig. 5.5. Os resultados estão listados na tabela 5.1.

Tanto para o volume da cela unitária quanto para o parâmetro de rede “a”, ocorre um acréscimo em seus valores com o aumento da concentração de BaTiO_3 e então em $x = 0,6$ ocorre uma redução nesses parâmetros estruturais. Para a densidade teórica observamos um decréscimo na densidade com o aumento da concentração de BaTiO_3 . A diferença entre nossos resultados e os de Suryanarayana e col. [57] é que no resultado desses autores a densidade teórica em função da concentração de BiFeO_3 decresce até $x = 0,75$ e então cresce para $x = 0,7$ e decresce novamente em $x = 0,6$. A composição $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$ esta definida na literatura, por esses e outros autores [18, 57], como estando na região de contorno de fases morfotrópico (romboédrica-cúbica). Nas amostras estudas neste trabalho não observamos o contorno de fases morfotrópico, apesar de a amostra $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$ apresentar uma grande redução no parâmetro de rede “a” e no volume da cela unitária, não podemos afirmar que essa amostra está na região de contorno de fases morfotrópico e mais análises como o refinamento estrutural Rietveld e o estudo da composição $0,5\text{BiFeO}_3-0,5\text{BaTiO}_3$ serão necessários para podermos afirmar que a amostra $0,6$ está no contorno de fases morphotrópico ou mesmo que ele de fato exista, já que os resultados da literatura não são unânimes.

Para uma análise quantitativa da densidade dos materiais estudados em função da quantidade de BaTiO_3 , foram realizadas medidas de densidade aparente total utilizando o princípio de Arquimedes. Foram realizadas três medidas para cada amostra e a média aritmética destas medidas está listada na tabela 5.1, assim como as densidades relativas, densidade aparente total/densidade teórica, que está ilustrada na fig. 5.6. Analisando os valores obtidos para densidade aparente total podemos perceber que as condições de

preparo das amostras favoreceram a obtenção de uma amostra densa para a composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$, além disso como veremos adiante nas análises de MEV, essa amostra foi a única que foi moída por 9 h. Esse tempo de moagem apresentou uma menor aglomeração das partículas do que o tempo de 6 h utilizado para as outras amostras. A amostra 0,9 apresentou uma densificação inferior a das outras composições. Na literatura, os trabalhos relativos a corpos cerâmicos de $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ não apresentam dados sobre a densidade aparente desses materiais a única comparação que pode ser feita foi com os valores de densidade teórica reportados por Suryanarayana e col. [57] e o da densidade relativa para a composição $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$, que apresentou uma densidade relativa de 97 %, reportado por Buscaglia e col. [18].

Tabela 5.1 – Valores obtidos para o parâmetro de rede “a”, volume da cela unitária, densidade teórica, ρ_T , densidade aparente, ρ_A , e densidade relativa, ρ_R , para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

Amostra	Parâmetro de rede “a” (Å)	Volume da cela unitária (Å ³)	ρ_T (g/cm ³)	ρ_A (g/cm ³)	ρ_R (%)
0,9BF-0,1BT	5,60(6)	376,08(5)	8,00	6,93(0)	86
0,8BF-0,2BT	5,68(6)	387,22(3)	7,58	7,14(4)	94
0,75BF-0,25BT	5,67(5)	389,18(2)	7,46	6,82(1)	91
0,7BF-0,3BT	5,67(5)	389,18(1)	7,28	6,82(6)	93
0,6BF-0,4BT	5,62(7)	379,64(2)	7,26	6,84(5)	94

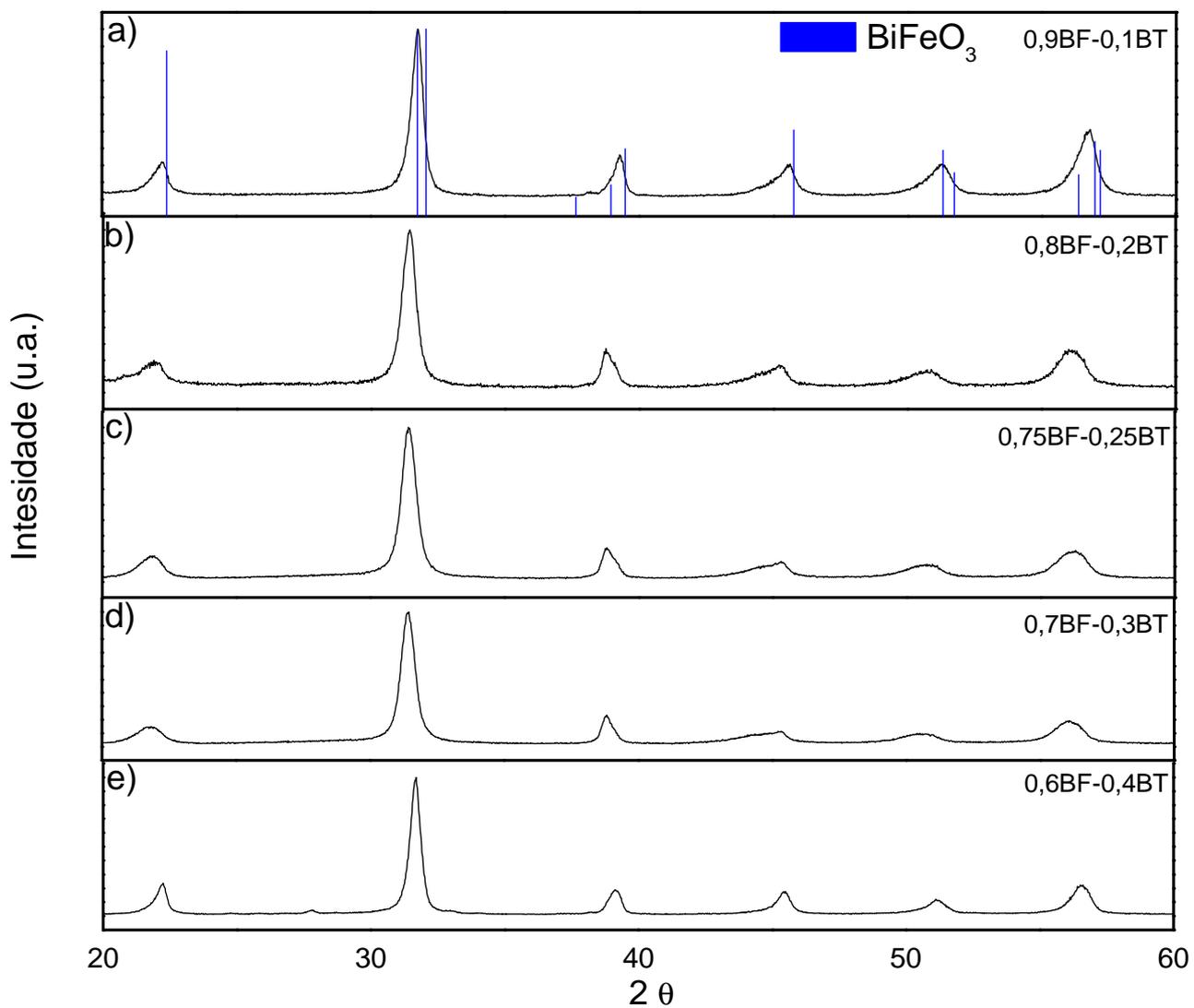


Fig. 5.2(a-e) - Difractogramas das cerâmicas $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ para $x = 0,9$ $0,8$ $0,75$ $0,7$ e $0,6$ respectivamente a temperatura ambiente.

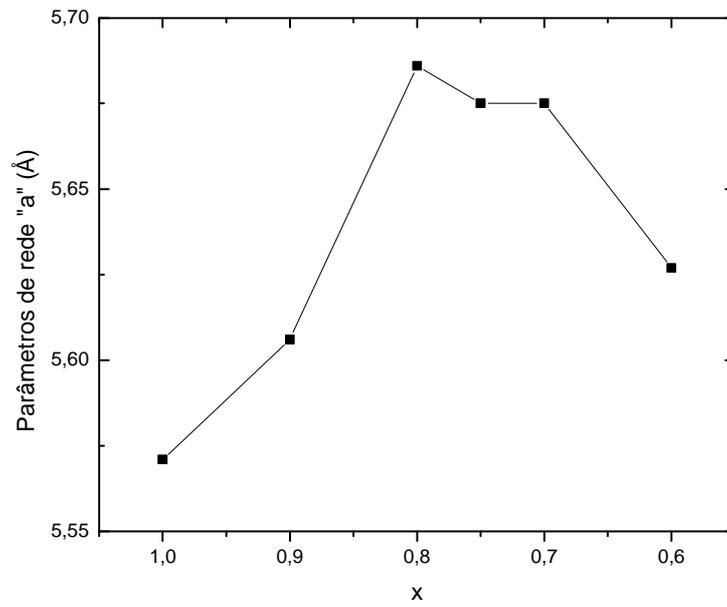


Fig. 5.3 – Variação do parâmetro de rede "a" em função da concentração de BiFeO_3 na solução sólida $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

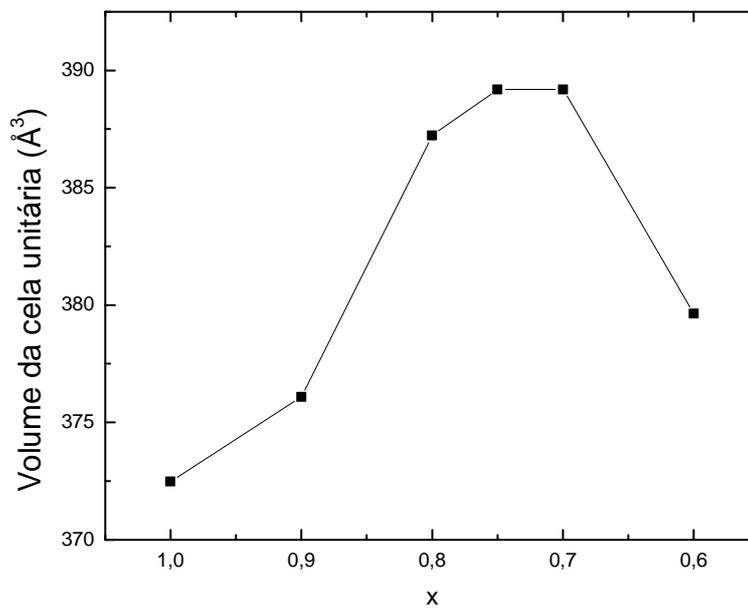


Fig. 5.4 – Variação do volume da cela unitária em função da concentração de BiFeO_3 na solução sólida $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

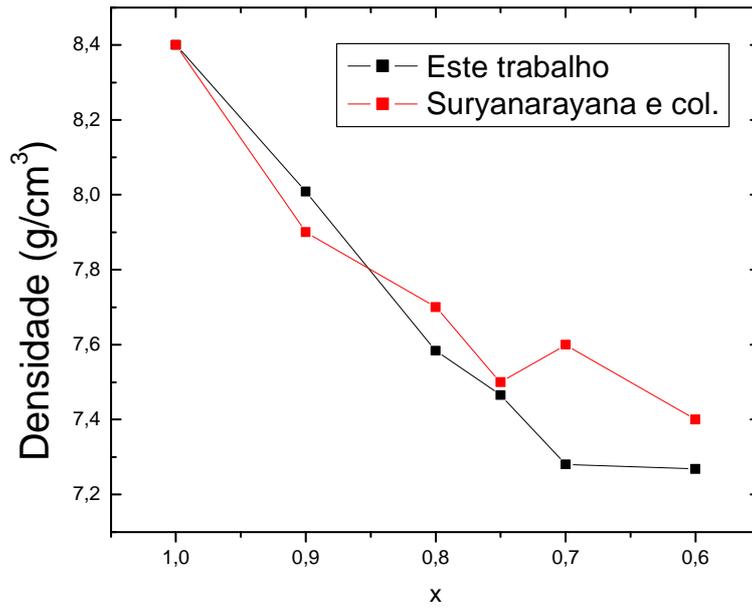


Fig. 5.5 – Variação da densidade teórica em função da concentração de BiFeO_3 na solução sólida $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

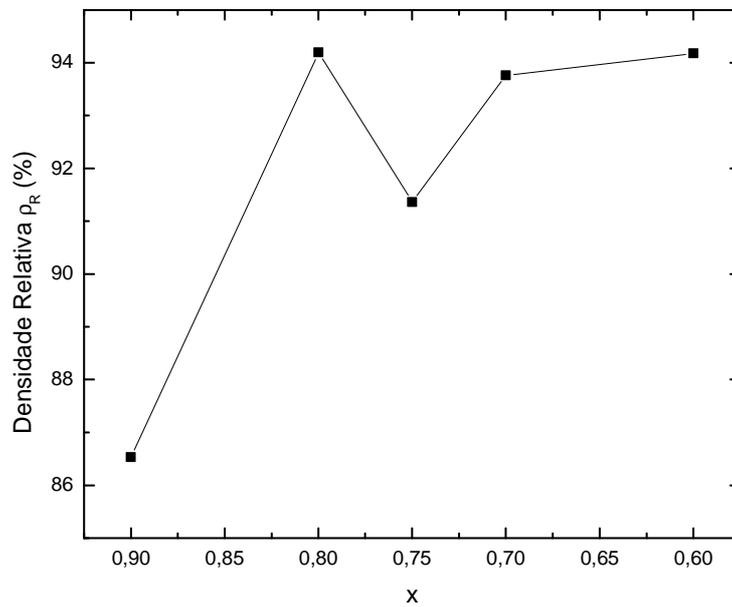


Fig. 5.6 – Variação da densidade relativa em função da concentração de BiFeO_3 na solução sólida $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Pós moídos e calcinados.

No capítulo 4.1, onde a preparação das amostras foi descrita, apresentamos os difratogramas das amostras $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ moídas por 3, 6 e 9 h e calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. As figuras 5.7 - 5.9 ilustram as micrografias destas amostras.

A amostra moída por 3 h apresenta um tamanho médio de partículas em torno de 200-500 nm com morfologia relativamente uniforme. São observados indícios de pré-sinterização como formação de pescoço e placas, e baixa aglomeração de partículas. Com o aumento do tempo de moagem, 6 h, o tamanho médio das partículas continuou o mesmo, assim como a morfologia das partículas. Contudo a aglomeração das partículas aumentou significativamente com as partículas formando aglomerados com tamanho variando de 2 a 8 μm . A formação de pescoços e placas também ocorre nestas amostras. Para 9 h de moagem o tamanho médio das partículas ainda continua o mesmo, o que nos leva a inferir que com 3 h de moagem ocorreu uma saturação na diminuição do tamanho das partículas, com a aglomeração diminuindo um pouco em relação à amostra moída por 6h. Esse processo cíclico é característico do processo de moagem em altas energias [26]. Podemos dizer então que o principal mecanismo, que ajuda na formação da fase nas temperaturas empregadas, é a diminuição do tamanho de partículas nos pós. Solda a frio e introdução de defeitos parecem não contribuir de forma significativa. Ou seja, o tamanho de partículas diminui, a área superficial aumenta e, juntamente com os defeitos provocados pela moagem, fazem com que a mobilidade atômica para a reação do estado sólido se intensifique.

As figuras 5.10-5.13 ilustram as micrografias das outras composições, $x = 0,9; 0,75; 0,7$ e $0,6$ respectivamente moídas por 6 h e tratadas termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Essas amostras seguem as características da composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$, apresentando morfologia relativamente uniforme, tamanho médio das partículas em torno de 200 -500 nm, alta aglomeração e formação de pescoços indicando uma pré-sinterização das partículas, o que

indica que a temperatura de tratamento térmico escolhida foi muito elevada em todos os casos.

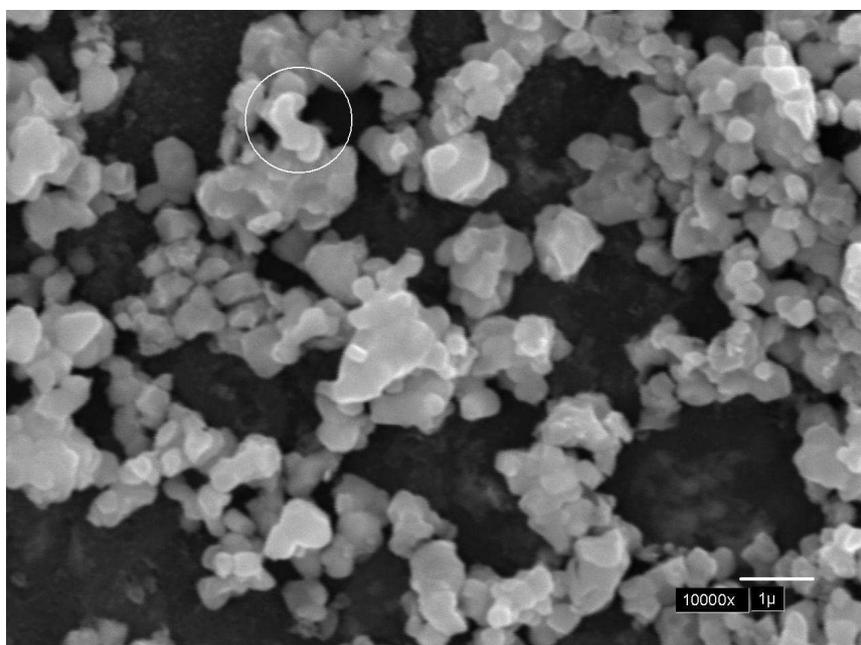


Fig. 5.7- Micrografia da amostra $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ moída por 3 h e tratado termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Círculo evidenciando a formação de pescoço.

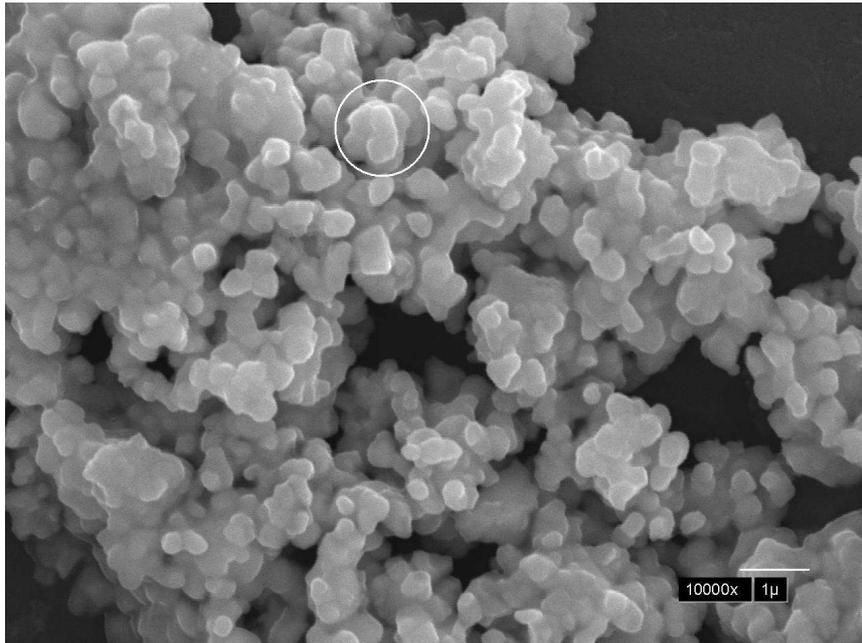


Fig. 5.8- Micrografia da amostra $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ moída por 6 h e tratada termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Círculo evidenciando a formação de pescoço.

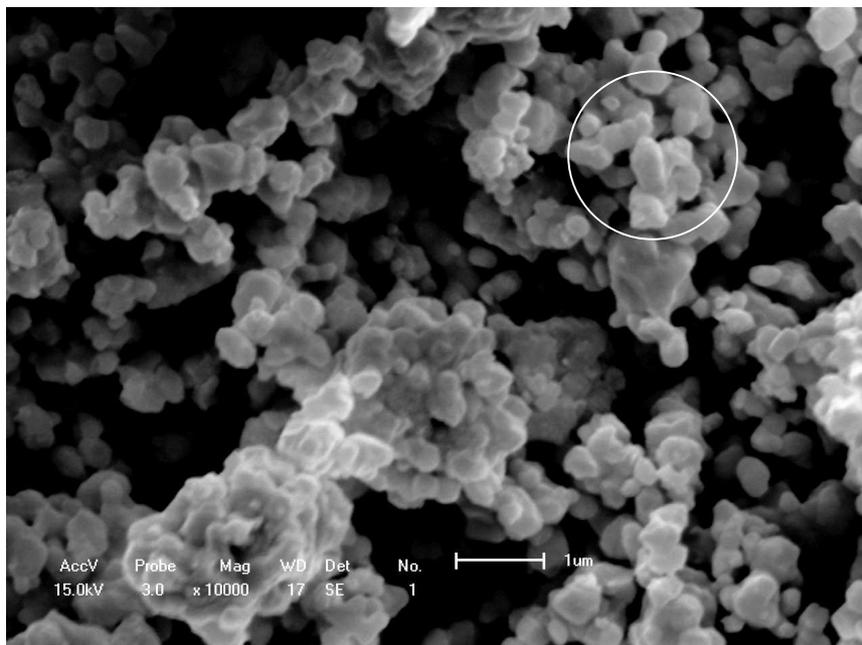


Fig. 5.9- Micrografia da amostra $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ moída por 9 h e tratada termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Círculo evidenciando a formação de pescoço.

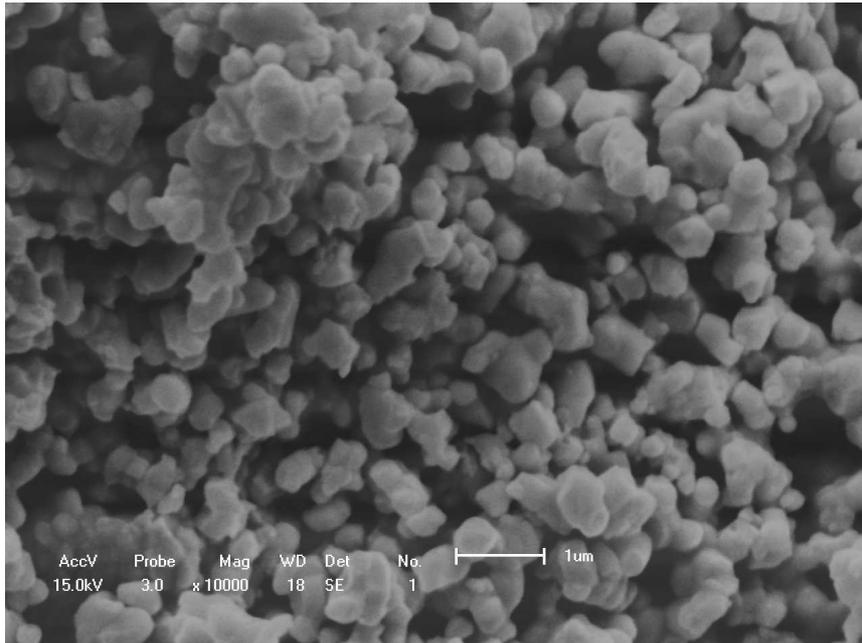


Fig. 5.10 - Micrografia da amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ moída por 6 h e tratada termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

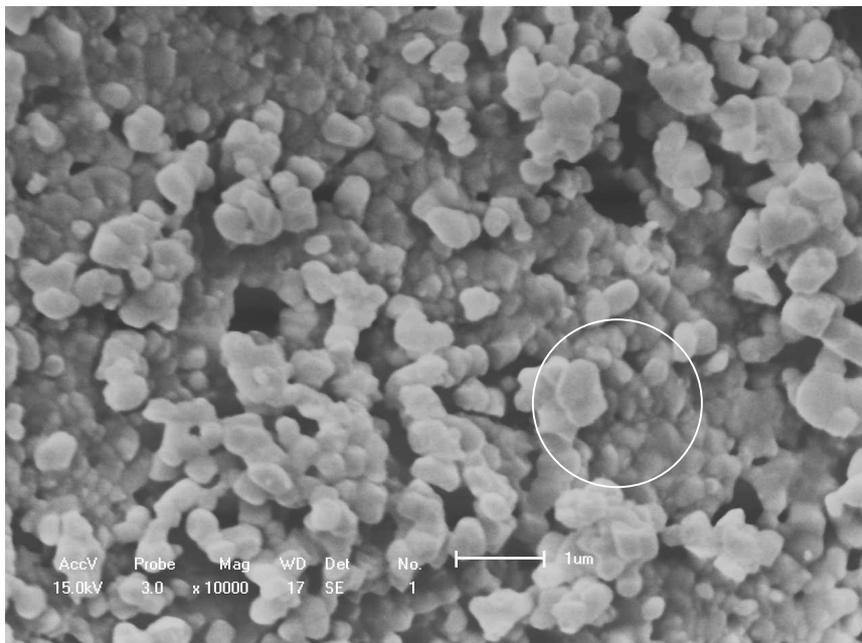


Fig. 5.11 - Micrografia da amostra $0,75\text{BiFeO}_3-0,25\text{BaTiO}_3$ moída por 6 h e tratada termicamente por 1 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Círculo evidenciando a formação de pescoço e placas.

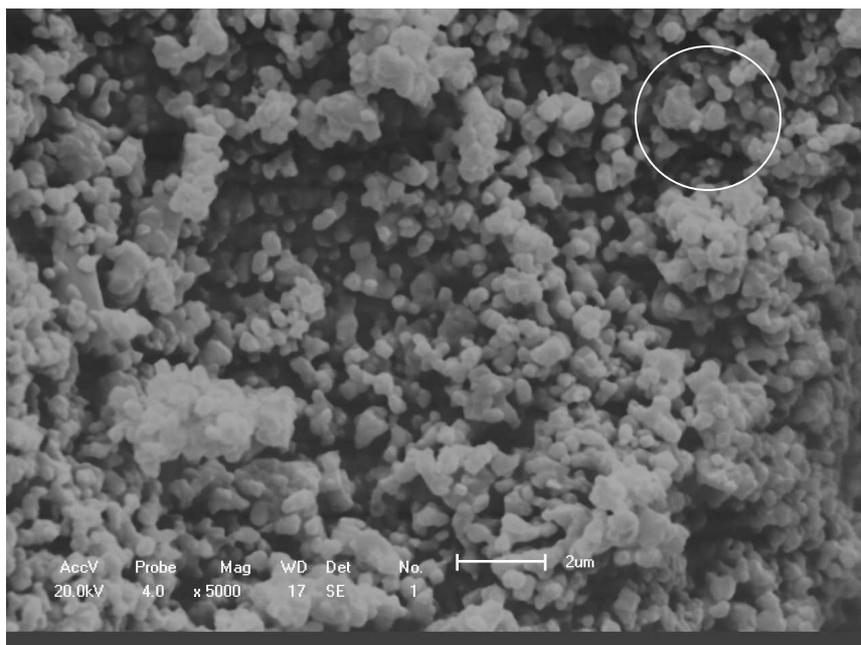


Fig. 5.12 - Micrografia da amostra 0,7BiFeO₃-0,3BaTiO₃ moída por 6 h e tratado termicamente por 1 h a 800 °C. Círculo evidenciando a formação de pescoço.

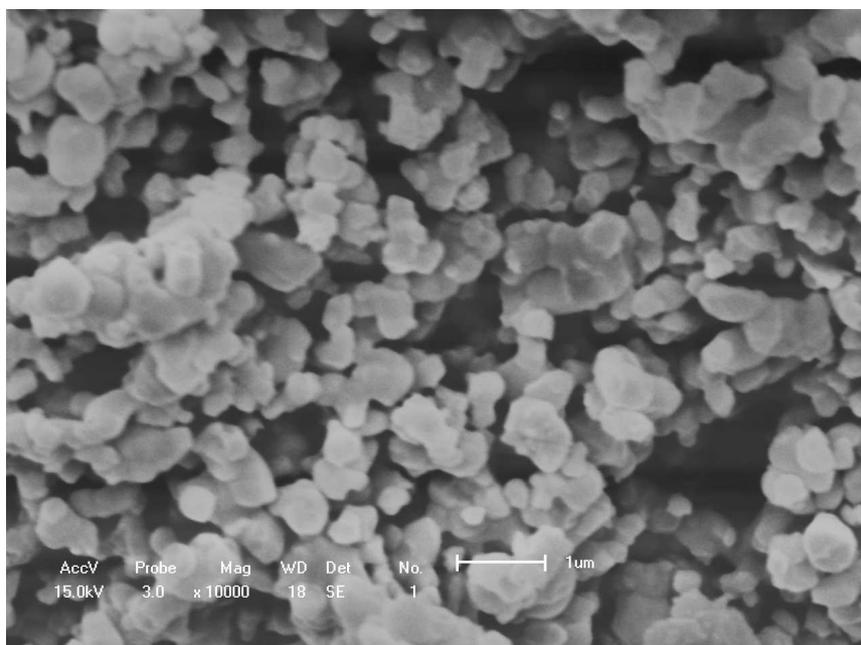


Fig. 5.13 - Micrografia da amostra 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃ moída por 6 h e tratada termicamente por 1 h a 800 °C.

5.2.2 Corpos Cerâmicos Densificados

As figuras 5.14 - 5.20 ilustram as micrografias de superfície atacadas termicamente a 1000 °C por 1 min. dos corpos cerâmicos densificados. Podemos observar que em geral os grãos apresentam uma morfologia relativamente uniforme, e a distribuição de tamanhos de grãos não é muito ampla, tal qual a observada nos pós calcinados. Apresentando regiões de boa densificação, mas apresentando poros, como pode ser observado nas figuras 5.14 e 5.19. A formação de macro poros pode ser observada na figura 5.18. O aparecimento desses macros poros se deve, provavelmente, a alta aglomeração dos pós e pode ter prejudicado significativamente o processo de densificação. A cerâmica de composição $0,75\text{BiFeO}_3-0,25\text{BaTiO}_3$, fig.5.18, juntamente com a de composição $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, figura 5.14, foram as que apresentaram a densidade relativa mais baixa, 91% e 86 % respectivamente. Nas micrografias dessas duas cerâmicas podemos observar que os grãos possuem um formato mais arredondado em relação aos grãos das outras cerâmicas.

Na literatura, até o presente momento, foi encontrado apenas um trabalho que apresenta explicitamente a microestrutura de cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ [18]. Nesse trabalho os autores relataram a produção de uma cerâmica $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$ com 97 % de densificação, e apresentaram uma micrografia tirada dentro de um macro poro, fig. 5.21, a microestrutura dessa cerâmica é relativamente semelhante a das nossas cerâmicas com distribuição de tamanhos de grãos não muito ampla e morfologia uniforme.

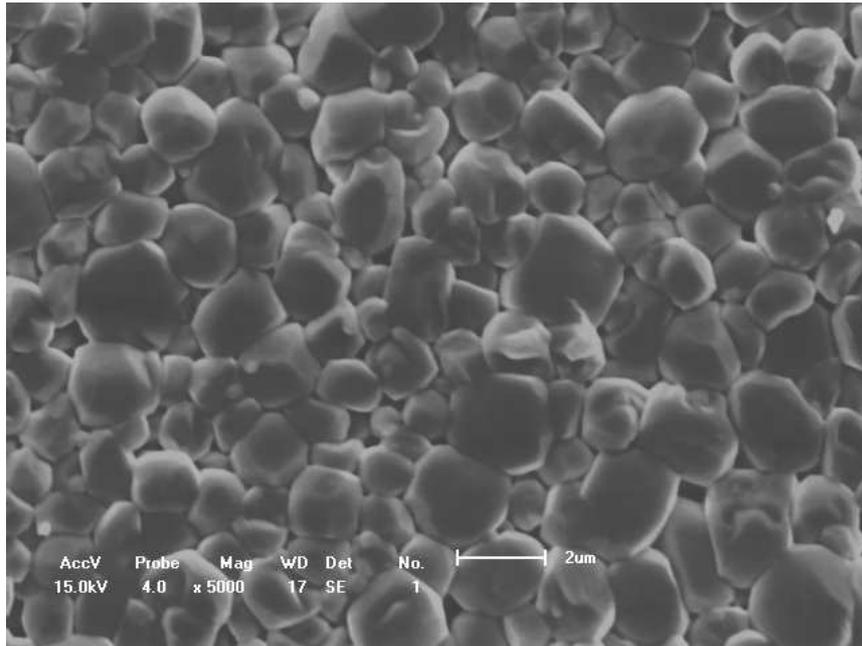


Fig. 5.14 – Micrografia da cerâmica $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$.

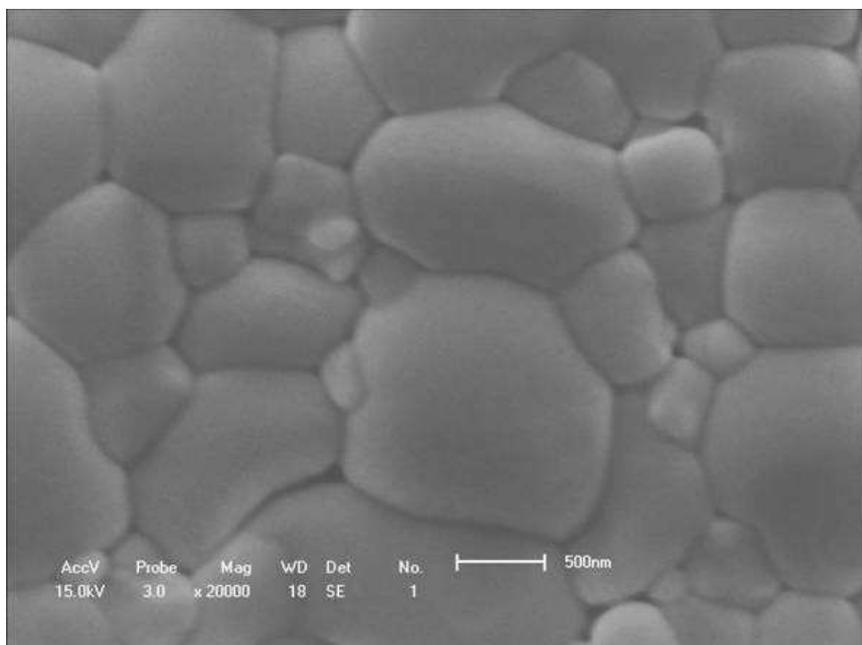


Fig. 5.15 – Micrografia da cerâmica $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$.

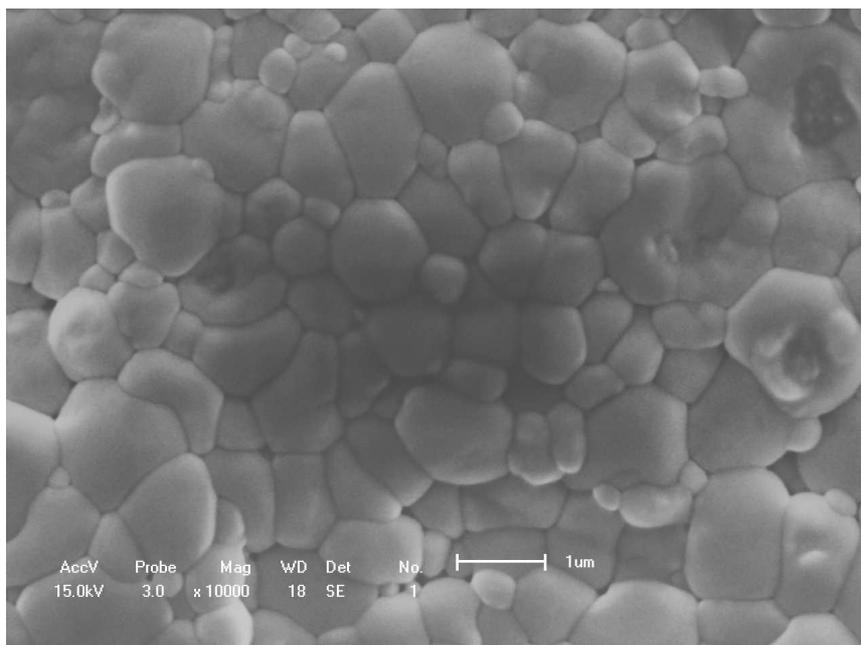


Fig. 5.16 – Micrografia da cerâmica $0,8\text{BiFeO}_3\text{-}0,2\text{BaTiO}_3$.

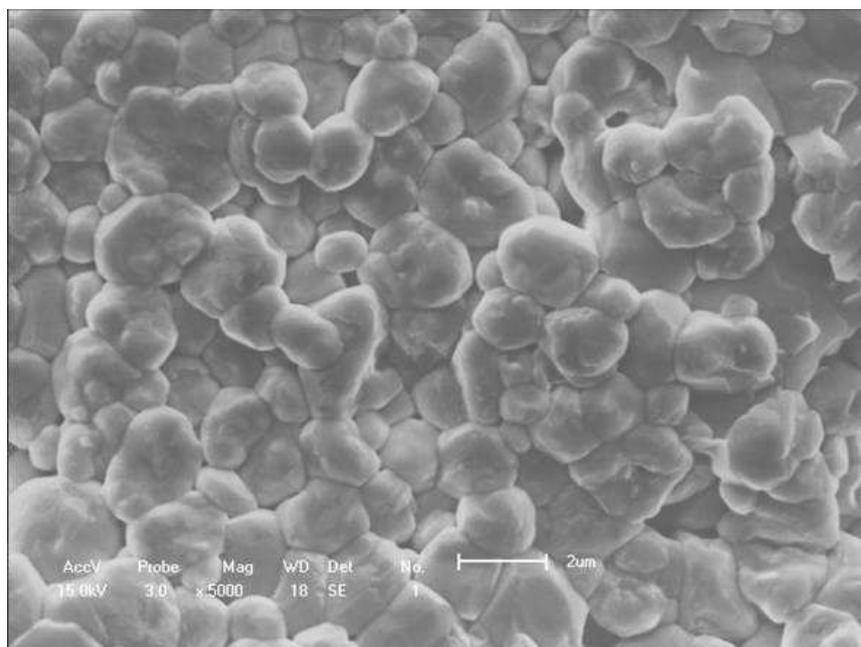


Fig. 5.17 – Micrografia da cerâmica $0,75\text{BiFeO}_3\text{-}0,25\text{BaTiO}_3$.

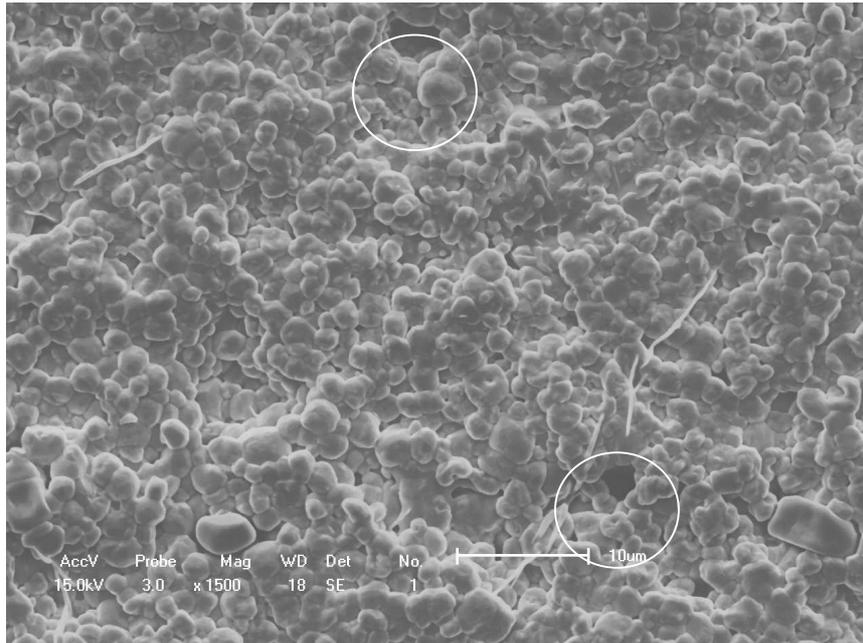


Fig. 5.18 – Micrografia da cerâmica $0,75\text{BiFeO}_3-0,25\text{BaTiO}_3$.
Círculos evidenciando a formação de macro poros.

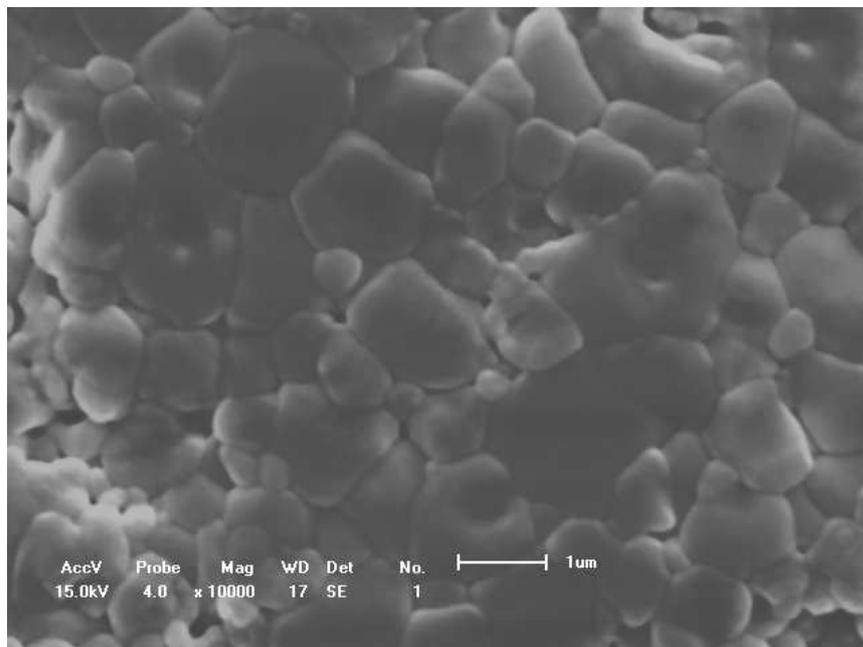


Fig. 5.19 – Micrografia da cerâmica $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$.

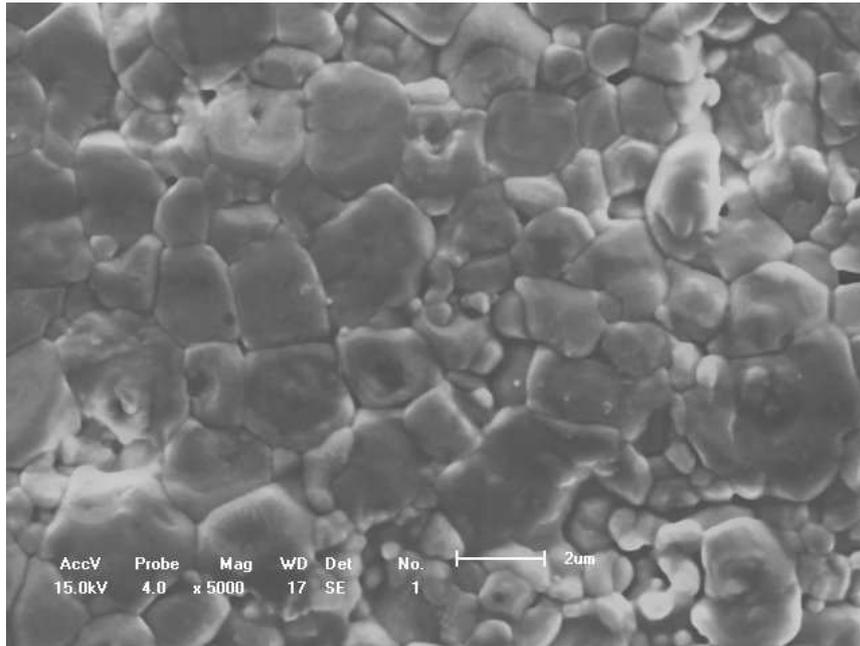


Fig. 5.20 – Micrografia da cerâmica $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$.

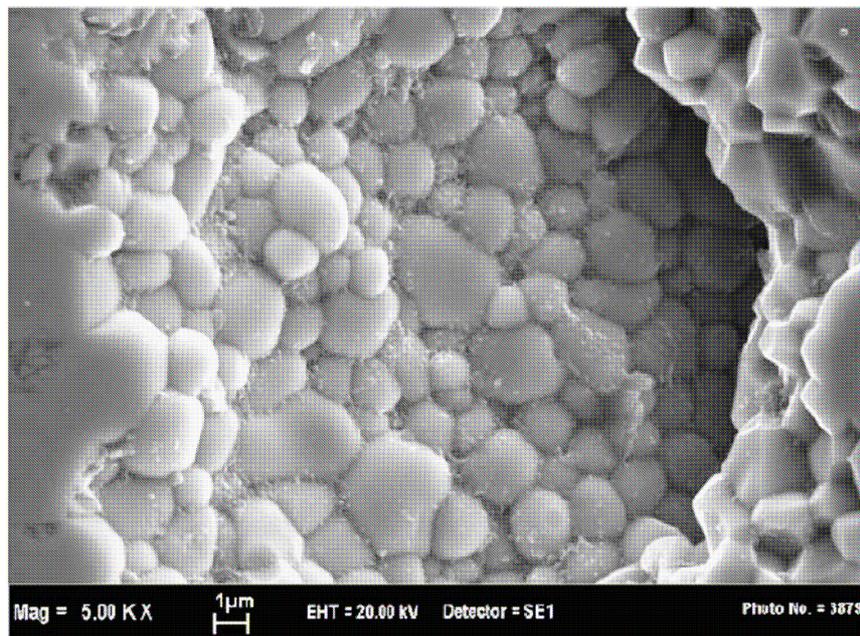


Fig. 5.21 – Micrografia da cerâmica $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$ retirada de [18].

5.3 Caracterizações de Natureza Elétrica

5.3.1 Determinação da curva de histerese ferroelétrica

A fig. 5.22 ilustra as curvas de histerese ferroelétrica (P-E) das cerâmicas $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$. Todas as composições estudadas apresentam um comportamento ferroelétrico, com polarização remanescente entre $2 - 0,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo entre $12 - 3 \text{ kV}/\text{cm}$. Na cerâmica $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$ o campo elétrico aplicado pode ser somente elevado até $20 \text{ kV}/\text{cm}$, devido resistividade elétrica desta amostra, outras amostras, todavia, conseguimos campos elétricos de até $30 \text{ kV}/\text{cm}$. A cerâmica que apresentou a maior polarização remanescente foi a de composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$, seguida da cerâmica $0,75\text{BiFeO}_3-0,25\text{BaTiO}_3$, $P_r = 1,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e da $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$, $P_r = 0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Os valores da polarização remanescente e campo coercitivo de todas as amostras estão listados na tabela 5.2.

Esse comportamento de o caráter ferroelétrico diminuir com o aumento da quantidade de BaTiO_3 é o mesmo que o reportado por Suryanarayana e col. na ref. [57], exceto pelo fato de que em nossas medidas a cerâmica $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ apresenta uma histerese muito menor do que a das composições $0,8$; $0,75$; e $0,7$. De fato, na Suryanarayana e col. [57], relataram que o caráter ferroelétrico diminui com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , através do estudo da dependência da constante dielétrica, ϵ' , com a temperatura. Suryanarayana e col. [57], por sua vez, observaram que as temperaturas de transição de fase ferro-paraelétrica diminuem com o aumento da quantidade de BaTiO_3 até $x = 0,6$; para a qual, a transição de fase não foi observada mesmo elevando-se a temperatura da amostra até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, estes autores consideraram essa composição como sendo uma fase não ferroelétrica. Suas explicações fundamentam-se no fato de que no BiFeO_3 a hibridização dos orbitais $6s$ e $6p$ do íon Bi^{3+} causa o movimento desse íon na direção $\langle 111 \rangle$ da cela unitária, promovendo um deslocamento cooperativo do íon Fe^{3+} na mesma direção e o aparecimento de uma polarização ferroelétrica. Com a adição do íon Ba^{2+} essa polarização se reduz progressivamente, diminuindo o movimento do íon Bi^{3+} na direção $\langle 111 \rangle$, até que para uma concentração de $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$ esse movimento cessa-se totalmente, resultando em uma fase

cúbica e não ferroelétrica. Com adições posteriores de BaTiO₃ a simetria tetragonal deste composto, com polarização ferroelétrica na direção <001>, predomina.

Kim e col. [58], por outro lado, reportaram resultados diferentes na análise de amostras do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃, apresentando curvas de histerese ferroelétrica até a composição 0,4BiFeO₃-0,6BaTiO₃, e comportamento paraelétrico para a cerâmica 0,9BiFeO₃-0,1BaTiO₃. De fato, os autores relataram que a polarização aumenta com o aumento da quantidade de BaTiO₃ até a concentração $x = 0,4$; para a qual o valor da polarização remanescente cai um pouco. Para essa cerâmica, especificamente, os autores não conseguiram aplicar um campo elétrico tão alto quanto o das demais devido a baixa resistividade elétrica, o que pode ser um motivo para a redução de sua polarização. Esses autores também não relataram nenhuma transição de fases estrutural, romboedral para cúbica, como no caso de Suryanarayana e col. [57]. De fato, Kim e col. [58] classificaram a composição 0,6BiFeO₃-0,4BaTiO₃ como possuindo simetria romboédrica, e as demais composições, $x = 0,5$ e $0,4$; como tetragonais.

Diferentemente do comportamento paraelétrico da cerâmica 0,9BiFeO₃-0,1BaTiO₃ apresentado por Kim e col. [58], nossos resultados para a cerâmica de mesma composição apresentaram histerese ferroelétrica, mais os valores obtidos estão muito abaixo dos encontrados na literatura para o BiFeO₃ puro [15]. O fato de a polarização diminuir com o aumento da quantidade de BaTiO₃ pode ter influência da qualidade das cerâmicas, sendo que para as cerâmicas de composição 0,8; 0,75; e 0,7 a diferença na curva de histerese ferroelétrica é muito pequena. Por exemplo, a cerâmica 0,8BiFeO₃-0,2BaTiO₃, que apresentou a maior polarização remanescente, também apresentou a melhor densificação. Ou podemos considerar que a explicação para o comportamento ferroelétrico do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃ dada por Suryanarayana e col. [57], que a ferroeletricidade diminui com o aumento da quantidade de BaTiO₃ no sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃, exceto para a concentração $x = 0,9$ está de acordo; o que não pode ser descartado uma vez que cálculos de primeiros princípios mostraram uma polarização de até 90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o BiFeO₃ [49].

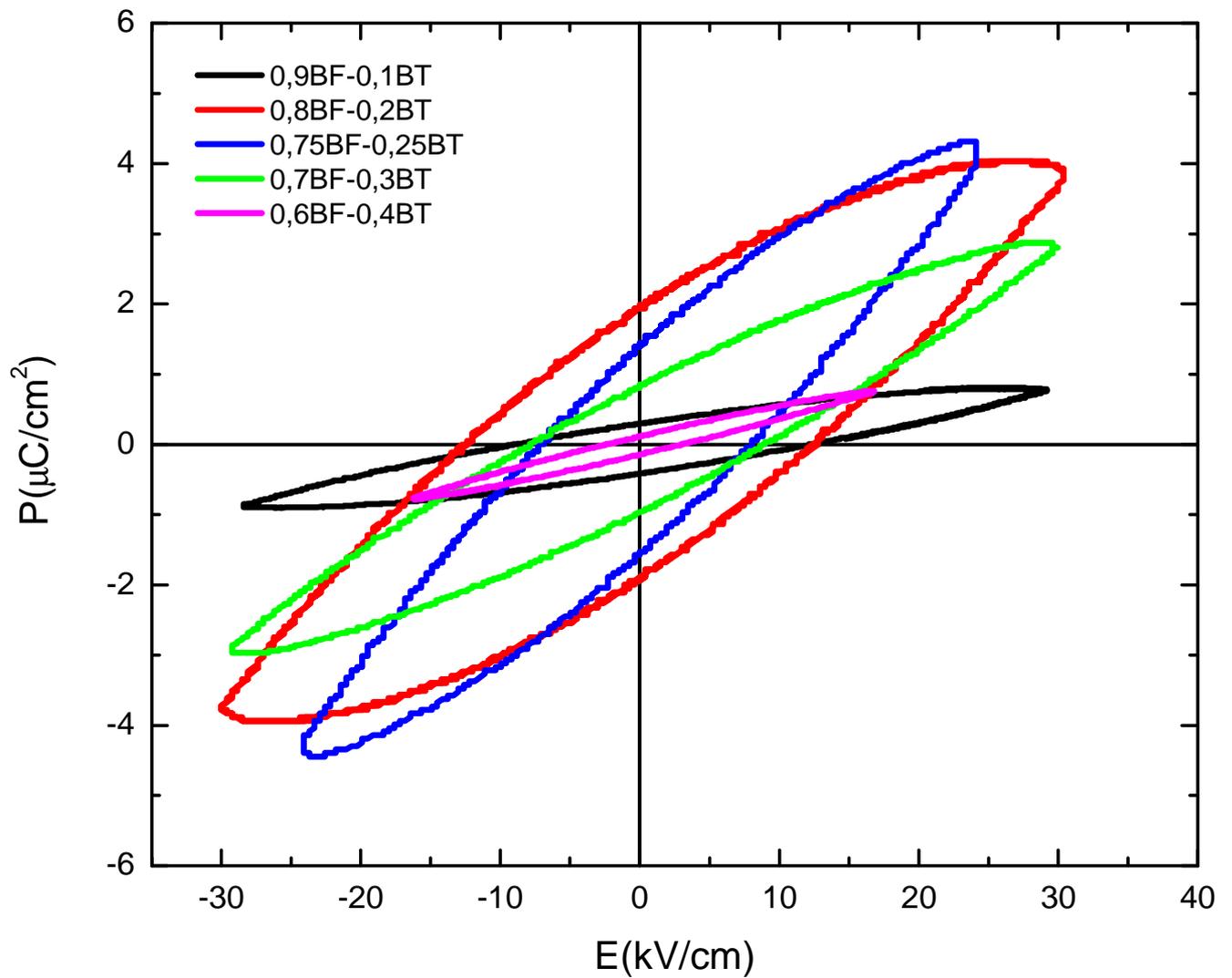


Fig. 5.22 – Curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ($x=0,9; 0,8; 0,75; 0,7$ e $0,6$) a temperatura ambiente e a uma frequência de 60 Hz.

5.3.2 – Caracterização dielétrica

Medidas de permissividade dielétrica e fator de dissipação em função da frequência a temperatura ambiente são apresentadas nas figuras 5.23 e 5.24. Os valores de permissividade dielétrica relativa, ϵ_r' , variaram bastante, entre 200 e 1000 para medidas feitas a 1000 Hz. Esses valores estão bem acima dos do BiFeO_3 puro que na mesma frequência ficam em torno de 80 a 90 [15,50]. Como podemos observar, os valores de permissividade dielétrica decrescem com o aumento da frequência, como em um típico material ferroelétrico. Os resultados obtidos das medidas de permissividade dielétrica, quando comparados com os resultados encontrados para a polarização remanescente, mostram que as cerâmicas de composição 0,8; 0,75 e 0,7; as quais apresentaram os maiores valores de polarização, também apresentaram os maiores valores de permissividade. Isto é ilustrado na fig. 5.24, que apresenta os valores de permissividade dielétrica a 1000 Hz e da polarização remanescente, em função da concentração de BiFeO_3 nas amostras $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

O resultado esperado para as medidas de permissividade dielétrica relativa seria, que com o aumento da concentração de BaTiO_3 , que possui uma permissividade dielétrica muito mais alta que a do BiFeO_3 , em torno de 10.000 [1,28], a permissividade aumentasse. O que não aconteceu, sendo que a cerâmica de composição $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$ apresentou um valor para a permissividade relativa menor do que o das composições $x = 0,8; 0,75$ e $0,7$. Podemos atribuir esses resultados ao fato de que a composição $x = 0,6$ é a única que apresenta, em seu difratograma, uma fase espúria que pode ser responsável pela sua baixa resistividade elétrica, o que não permitiu que fosse aplicado um campo tão alto quanto o das outras composições nas medidas de histerese ferroelétrica, e pela baixa permissividade dielétrica relativa, quando comparada com as composições $x = 0,8; 0,75$ e $0,7$.

Os fatores de perdas para todas as amostras são altos quando comparados com os resultados encontrados na literatura para o BiFeO_3 puro [15,50]. Para baixas frequências o fator de perda decresce, e então acima 10 KHz, em média, o comportamento passa a ser crescente. Esses altos valores

de perda indicam uma alta condutividade, que pode ser devido fases condutivas nos contornos de grãos, flutuações na valência do Fe ou a presença de outros mecanismos de dissipação ainda não revelados.

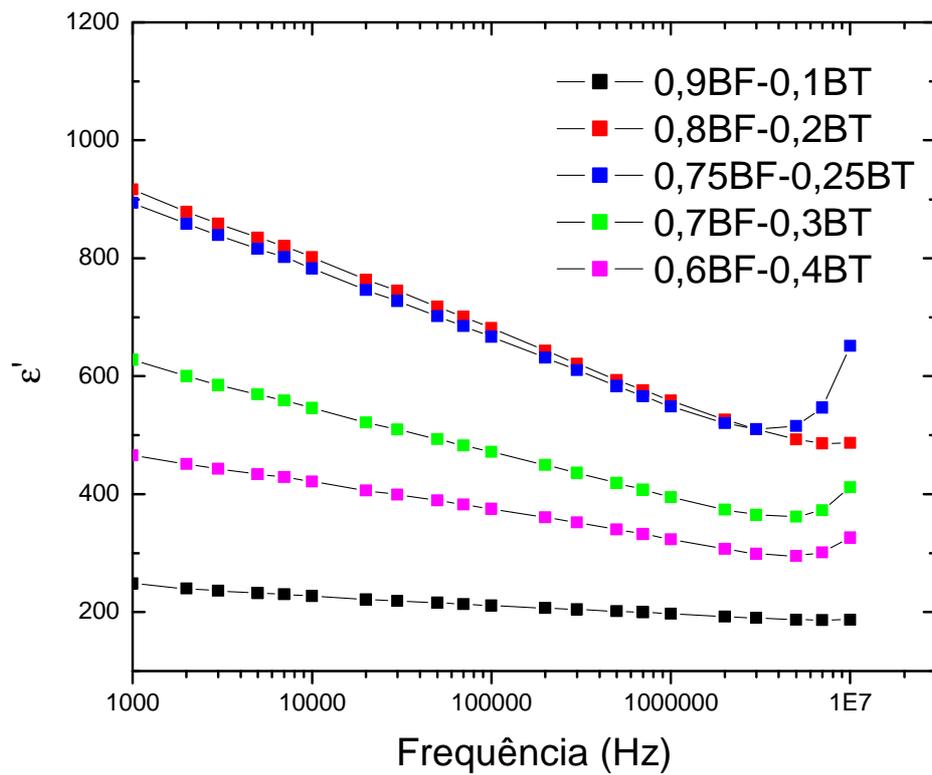


Fig. 5.23 – Permissividade dielétrica, ϵ' , em função da frequência para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

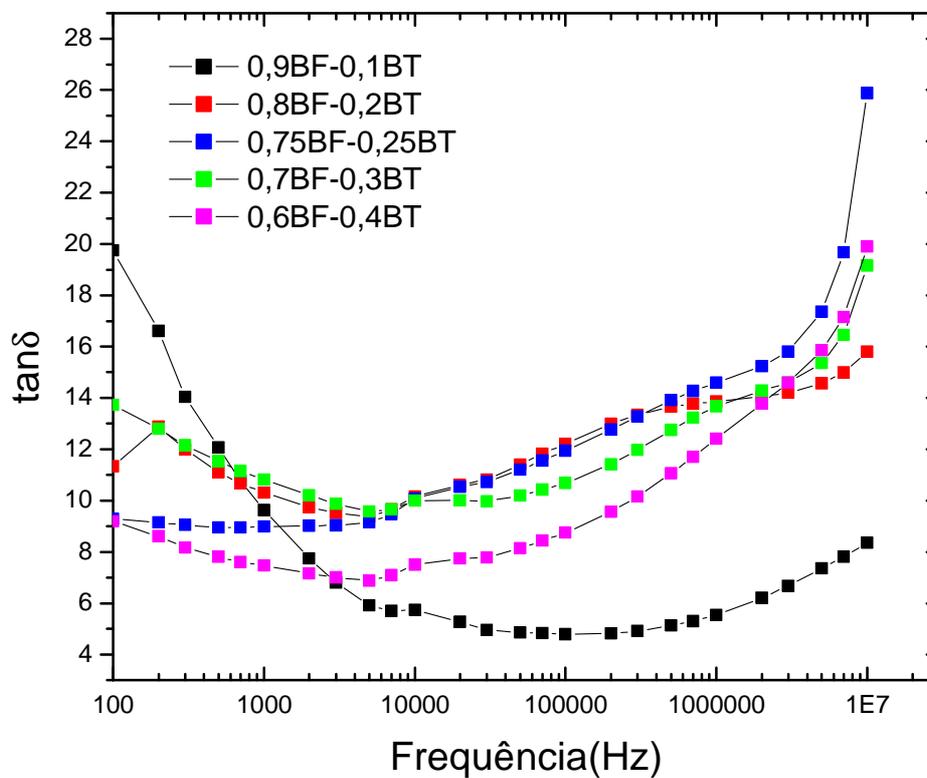


Fig.5.24 – Dissipação dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

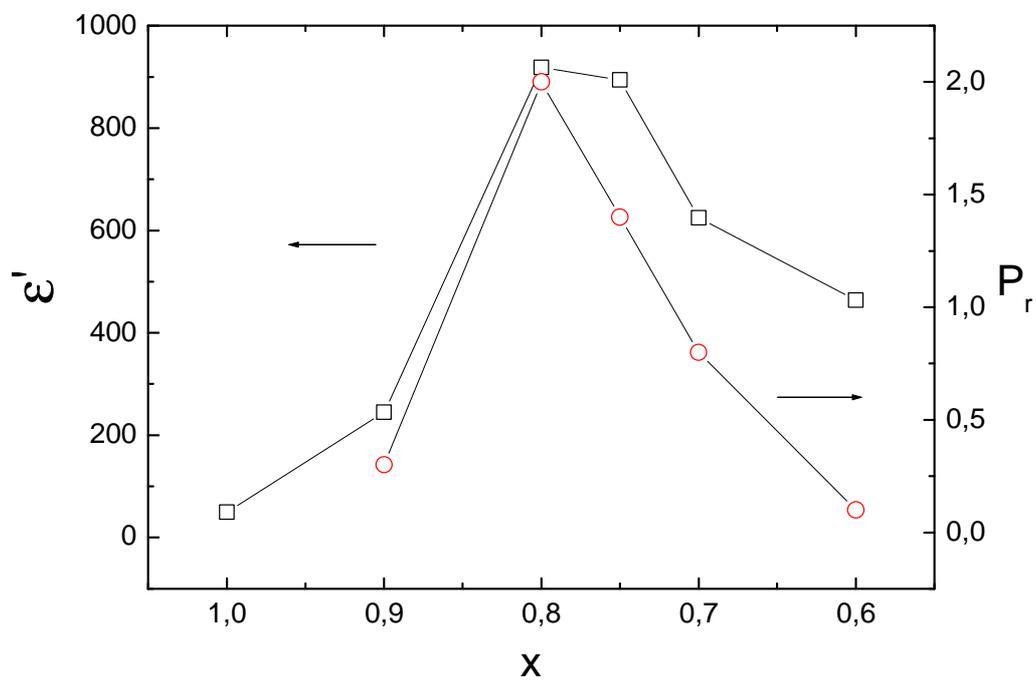


Fig. 5.25 – Permissividade dielétrica, ϵ' a 1000 Hz, e polarização remanescente em função da concentração de BiFeO_3 no sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

5.4 – Caracterizações Magnéticas

A fig. 5.26 ilustra os resultados das medidas de histerese magnética de pós calcinados do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$. Os resultados estão listados na tabela 5.2 e mostram uma pequena melhora nas propriedades magnéticas em comparação com o BiFeO_3 monofásico relatado nas refs. [15,46].

Todas as nossas amostras apresentam uma dependência linear com o campo magnético aplicado, pequena magnetização remanescente e sem apresentar saturação, o que indica um comportamento tipicamente antiferromagnético. A magnetização remanescente ficou entre 0,008 - 0,0035 emu/g, com campos coercitivos variando entre 0,038 - 0,021 T. Os valores da magnetização remanescente diminuíram com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , sendo que para a composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$, a baixos campos a magnetização é ligeiramente maior. Esse comportamento está de acordo com o apresentado nas refs. [58,60], exceto pelo fato de que nesses trabalhos a amostra $x = 0,8$ apresentou maior magnetização remanescente, 0,383 e 0,08 emu/g respectivamente. Suryanarayana e col. [60] obtiveram curvas de histerese a uma temperatura de 14 K, com o campo magnético alcançando 0,3 T, e também a temperatura ambiente com campos de até 1,3 T. Nas medidas a baixas temperaturas eles obtiveram uma magnetização remanescente entre 0,120 - 0,006 emu/g para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ e a temperatura ambiente só as composições 0,9 e 0,8 apresentaram magnetização remanescente, de 0,313 e 0,383 emu/g, respectivamente. Esses valores estão bem acima dos obtidos em nossas amostras e também dos encontrados na literatura. Por exemplo, Kim e col. [58] encontraram uma magnetização remanescente para a amostra $x = 0,8$ de 0,08 emu/g a temperatura ambiente.

A partir desses resultados podemos perceber que o magnetismo nos materiais estudados por Suryanarayana e col. [60] pode ter sido induzido pelo campo magnético aplicado, e que a introdução do BaTiO_3 também pode ter destruído a estrutura cicloidal, uma vez que a magnetização remanescente nesses materiais é muito maior que a encontrada para o BiFeO_3 . Já Kim e col. classificaram o ordenamento dos materiais como “weak ferromagnetism” ou ferromagnetismo fraco, e que os materiais se comportam segundo a teoria de

magnetização sugerida por De Gennes [70] que por sua vez considera o efeito da presença de portadores de carga em uma rede antiferromagnética, que causam uma distorção no arranjo dos spins, gerando assim momentos magnéticos espontâneos em baixos campos, mas não apresentando saturação em altos campos.

A diferença entre os nossos valores de magnetização em comparação com os dados encontrados na literatura para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ podem ser atribuídos a diferença nos tamanhos de partícula. De fato nas refs. [58,60] o método utilizado para a produção dos pós cerâmicos foi a reação de estado sólido convencional, que geralmente produz partículas maiores que a moagem em altas energias. Isso também é observado no trabalho de Buscaglia e col. [18], que produziram pós cerâmicos com tamanho de partícula entre 200 – 300 nm e encontraram para a composição $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$ uma magnetização muito inferior as apresentadas nas refs. [58,60] e menor do que as apresentadas neste trabalho até mesmo a baixas temperaturas.

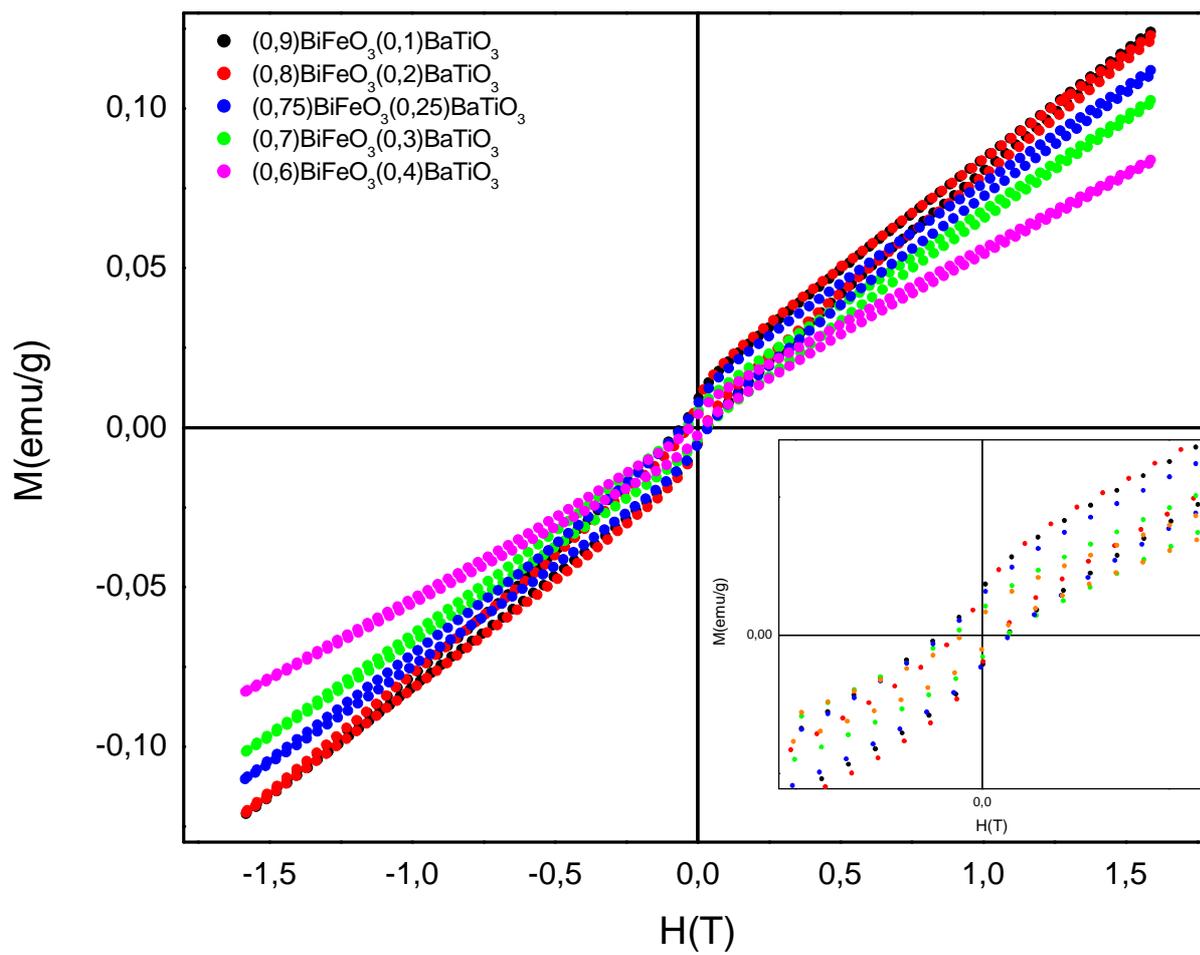


Fig. 5.26 – Curvas magnetização em função do campo magnético aplicado para o do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

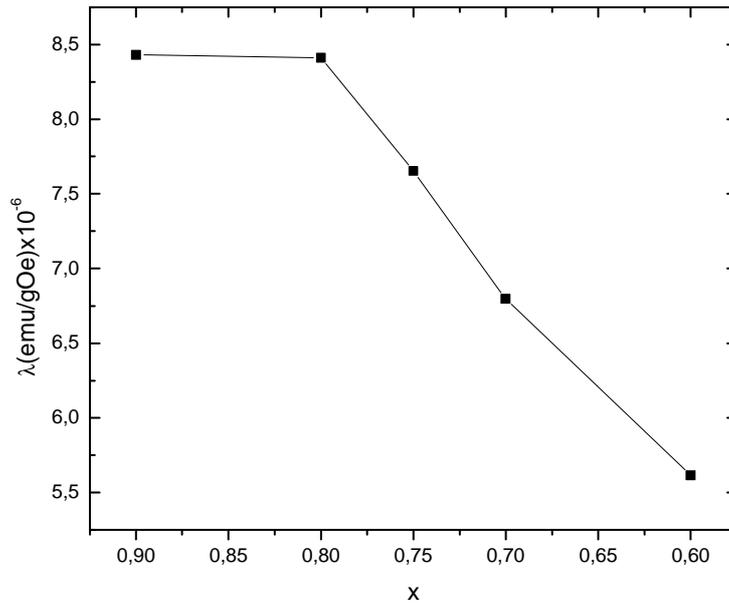


Fig. 5.27 – Valores de susceptibilidade magnética em função da concentração de BiFeO₃ para pós do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃.

Tabela 5.2 – Valores de polarização remanescente, P_r, campo elétrico coercitivo, E_c, magnetização remanescente, M_r, campo magnético coercitivo, H_c, e permissividade dielétrica relativa, ε_r' , para o sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃ obtidos a temperatura ambiente.

Amostra	Pr (μC/cm ²)	Ec (kV/cm)	Mr (emu/g)	Hc (T)	ε _r ' (1000 Hz)	λ(μemu/gOe)
0,9BF	0,3	12,40	0,008	0,0330	244	8,431
0,8BF	2,0	12,70	0,007	0,0250	918	8,411
0,75BF	1,4	8,02	0,007	0,0384	894	7,653
0,7BF	0,8	8,90	0,004	0,0330	624	6,798
0,6BF	0,1	2,90	0,003	0,0250	463	5,614

6 Conclusões

O processo de moagem em altas energias produziu com sucesso pós do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$. Foram obtidos materiais monofásicos para as composições $x = 0,9; 0,8; 0,75$ e $0,7$. Contudo, a composição $x = 0,6$ apresentou pequenos traços da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. O tempo de moagem utilizado foi 6 h, exceto para a composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$, que foi utilizado 9 h. A análise por DRX mostraram que com 3 h de moagem já seria possível a formação da fase desejada. A análise de raios X também revelou a formação de uma estrutura perovskita distorcida, com simetria romboedral semelhante a do BiFeO_3 para todas as composições estudadas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura nos pós evidenciou a formação de partículas com tamanhos entre 200 – 500 nm, independente do tempo de moagem. No entanto, o tempo de moagem influenciou na aglomeração das partículas, sendo que para 3 h de moagem a aglomeração foi pequena, para 6 h foi alta e para 9 h diminuiu um pouco. Isso influenciou significativamente a síntese das cerâmicas uma vez que pós com partículas aglomeradas dificultam o processo de sinterização. A microscopia eletrônica de varredura realizada nos corpos cerâmicos densificados nos levou a concluir que houve uma boa densificação quando comparamos os nossos resultados com aqueles apresentados na literatura para o mesmo sistema. No entanto, o estudo de densificação revelou que a cerâmica $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ apresentou uma densificação inferior as demais. Desta forma, um estudo mais apurado do tempo de moagem, temperatura e tempo de tratamento térmico para a obtenção de pós com melhores características para o processo de sinterização se torna necessário, assim como do próprio processo de sinterização para a produção de cerâmicas com densidades mais elevadas. Uma alternativa que está sendo empregada com sucesso em sistemas relacionados é a sinterização reativa com atmosfera controlada de oxigênio.

Todas as cerâmicas apresentaram histerese ferroelétrica, com a cerâmica $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ apresentando o maior valor de polarização remanescente, estando de acordo com os resultados encontrados na literatura

para esta composição e semelhantes a alguns resultados observados para o BiFeO_3 . As outras composições apresentaram resultados divergentes com os da literatura, apresentando um decréscimo nos valores de polarização com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , exceto para a composição $x = 0,9$, que apresentou um valor inferior ao das composições $x = 0,8$; $0,75$ e $0,7$. Os resultados obtidos nas medidas de permissividade dielétrica relativa em função da frequência mostraram que a adição de BaTiO_3 fez com que ocorresse um acréscimo significativo nos valores da permissividade dielétrica relativa em relação aos reportados na literatura para o BiFeO_3 . As medidas do fator de perda em função da frequência apresentaram altos valores, comparados com os do BiFeO_3 , provavelmente devido a alta condutividade elétrica das amostras.

As medidas de histerese magnética mostraram que houve uma significativa melhora nos valores de magnetização remanescente em comparação com a do BiFeO_3 . Em comparação com o mesmo sistema os valores ficaram um pouco abaixo, sendo que atribuímos esse fato a diferença no tamanho de partículas.

Esses resultados nos instigam a continuar o estudo desse sistema para determinar os mecanismos responsáveis pela alta condutividade desses materiais, e assim processá-los de tal modo a minimizar esses mecanismos potencializando suas propriedades elétricas. Do ponto de vista magnético, a adição de terras raras como o Dy e o La pode ser uma alternativa para potencializar as propriedades magnéticas, formando o sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(y)[\text{Dy,La}]\text{FeO}_3-(z)\text{BaTiO}_3$.

A partir desses fatos podemos concluir que o objetivo inicial que era produzir pós e cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ monofásicos por moagem em altas energias foi alcançado. E as caracterizações elétricas e magnéticas mostraram que todas as amostras apresentam ferroeletricidade e antiferromagnetismo simultaneamente sendo com isso classificadas como materiais multiferróicos magnetoelétricos que podem vir a apresentar o acoplamento magnetoelétrico.

Referências:

- [1]Haertling G H 1999 J. Am. Ceram. Soc. **82** 797.
- [2] Mondal S e Banthia A K 2005 J. Euro. Ceram. Society **25** 287.
- [3] Ozdemir O e Dunlop D J 1989 Science **243** 1043
- [4] Laegreid T, Fossheim K, Sandvold E e Julsrud S 1987 Nature **330** 637
- [5] Erenstein W, Mathur N D e Scott J F 2006 Nature **442** 759.
- [6] Fiebig M 2005 J. Phys.D: Appl. Phys. **38** R123.
- [7] Hill N 2000 J. Phys. Chem. B. 2000 **104** 6694.
- [8] Teague J R, Gerson R e James W J 1970 Solid State Commun. **8** 1073.
- [9] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I e Szymanski M 1980 J. Phys. C **13** 1931.
- [10] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier Te Steichele E J. Phys. C: Solid State Phys 1982 **15** 4835.
- [11] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A e Rabe K M 2005 Phys. Rev. B **71** 014113.
- [12] Smolenski G A 1982 Sov. Phys. **25** 475.
- [13] Béa H, Bibes M, Cherifi S, Nolting F, Warot-Fonrose B, Fusil S, Herranz G, Deranlot C, Jacquet E, Bouzenhouane K e Barthélémy A 2006 Appl. Phys. Lett **89** 242114.
- [14] Zhai J, Dong S, Xing Z, Li J e Viehland D 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 123513.
- [15]– Pradhan AK, Zhang K, Hunter D, Dadson JB, Loutts GB, Bhattacharya P, Katiyar P, Zhang J, Sellmyer DJ, Roy UN, Cui Y e Burger A 2005 J. Appl. Phys **97**, 093903.
- [16] Shvartsman V V, Kleemann W, Haumont R e Kreisel J 2007 Appl. Phys. Lett. **90** 172115.
- [17] Comyn TP, McBride SP e Bell AJ 2004 Mat. Lett. **58** 3844.
- [18] Buscaglia MT, Mitoseriu L, Buscaglia V, Pallecchi I, Viviani M, Nanni P e Siri AS 2006 J. Euro. Ceram. Society **26** 3027.
- [19] Kim J K, Kim S S e Kim W 2005 Mat. Lett. **59** 4006 .
- [20] Yuan G L, Or S W, Wang Y P, Liu Z G e Liu J M 2006 Solid State Commun. **138** 76.

-
- [21] Khan M A, Comyn T P e Bell A J 2005 J. Am. Ceram. Soc. **88** 2608.
- [22] Kong L B, Ma J, Zhu W e Tan O K 2001 J. Mat. Sci. Lt. **20** 1241.
- [23] Bolarin A M, Sanchez F, Ponce A e Martinez e E 2007 Mat. Sci. Eng. A **454**: 69.
- [24] Anand G, James A R, Vrishna T R e Sarah P 2007 Defense Sci. J. **57(1)** 29.
- [25] Miclea C, Tanasoiu C, Gheorghiu G, Miclea C F e Tonasoiu V 2004 J. Mat. Sci. **39** 5431.
- [26] Suryanarayana C 2001 Prog. Mater. Sci **46** 1.
- [27] Van Vlack LH 1973 Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Edgar Blücher Ltda, S. Paulo, Brasil.
- [28] Chiang Y, Birnie D III e Kingery W D 1997 Physical Ceramics Jonh Wiley & Sons.
- [29] Doppiu S, Dieny B, Suriñach S, Muñoz J S, Baró M D, Laurent C e Nogués J 2004 Nanotechnology **15** 211.
- [30] Koch C C, Cavin O B, McKamey C G e Scarbrough J O 1983 Appl. Phys. Lett. **43** 1017.
- [31] Ciência dos Materiais multimedia. Disponível em <http://www.cienciadosmateriais.org> acessado em 23/11/2007.
- [32] Yan M F Solid-State Sintering AT&T Bell Laboratories, Adaptado "Advances in Ceramics" **21** Ceramic Powder Science 1987 American Ceramic Society 635.
- [33] Kingery W D 1959 J. Appl. Phys. **30** 301.
- [34] de Camargo A S S, Nunes L A D, Santos I A, Garcia D e Eiras J A 2004 J. Appl. Phys **95** 2135.
- [35] Lines M E e Glass A M 1977 Principles and Applications of Ferroelectricis and Related Materials Clarendon Press Oxford.
- [36] Cullity B D 1972 Introduction to Magnetic Materials Addison-Wesley Publishing Company.
- [37] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Nguyen Van Dau, F, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A e Chazelas J 1988 Phys. Rev. Lett. **61** 2472.
- [38] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R e Chen L H 1994 Science **264** 413.

-
- [39] Weiss P 1907 J. Phys. **6** 661.
- [40] Stoner E C 1933 Philos. Mag. **15** 1080.
- [41] Valasek J 1921 Phys. Ver. **17** 475.
- [42] Cohen R E, Krakauer H 1990 Phys. Rev. B **42** 6416.
- [43] Spaldin N, Fiebig M 2005 Science **309** 391.
- [44] Cheong S e Mostovoy M 2007 Nature Materials **6** 13.
- [45] Mizokawa T, Khomskii D I e Sawatzky G A 1999 Phys. Rev. B **60** 7309.
- [46] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bonville P, Marucco J F e Fusil S 2007 Phys. Rev. B **76** 024116-1.
- [47] Yun K Y, Nodo M e Okuyama M 2003 Appl. Phys. Lett. **83** 3981.
- [48] Yun K Y, Ricinchi D, Nodo M e Okuyama M 2004 Jpn. J. Appl. Phys. **43** L647.
- [49] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A e Rabe K M 2005 Phys. Ver. B **71** 014113-1.
- [50] Chen J e Wu J 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 182903.
- [51] Teague J R, Gerson R e James W J 1970 Solide State Commun. **8** 1073.
- [52] Ruette B, Zvyagin S, Pyatakov A P, Bush A, Li J F, Belotelov V I, Zvezdin A K e Viehland D 2004 Phys. Rev. B **69** 064114-1.
- [53] Sosnowska I, Schafer W, Kockelman W, Andersen K H e Troyanchuck I O 2002 Appl. Phys. Lett. **74** 1040.
- [54] Yang C H, Koo T Y e Jeong Y H 2005 Solid State Commun. **134** 299.
- [55] Sosnowska I, Prezeniolo R, Fischer P e Murashov V A 1996 J. Magn. Magn. Mater. **16** 384.
- [56] Zhang S, Pang L, Zhang Y, Lu M e Chen Y 2006 J. Appl. Phys. **100** 114108.
- [57] Kumar M M, Srinivas A e Suryanarayana S V 2000 J. Appl. Phys. **87** 855.
- [58] Kim J S, Cheon C, Lee C e Jang P 2004 J. Appl. Phys. **96** 468.
- [59] Zhang L, Xu Z, Cao L e Yao X 2007 **61** 1130.
- [60] Kumar M M, Srinath S, Kumar G S e Suryanarayana S V 1998 J. Magn. Magn. Mater. **188** 203.
- [61] Kumar M M, Srinivas A, Kumar G S e Suryanarayana S V 1999 J. Phys. Condens. Matter **11** 8131.

-
- [62] Ismailzade I H, Ismailov R M, Alekberov A I e Salaev F M 1981 Phys. Status Solidi A **68** 81.
- [63] Yu J, Koshikawa N, Arai Y, Yoda S e Saitou H 2001 J. Crystal Growth **231** 568.
- [64] Kittell C 1996 Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons.
- [65] Cullity B D 1978 Elements of X-Ray Diffraction Addison-Wesley Publishing Company.
- [66] Sawyer T 1930 Phys. Ver. **35** 269.
- [67] Griffiths D J 1999 Introduction to Eletrodynamics Prentice Hall.
- [68] McDonald J R 1987 "Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system" John Wiley & Sons.
- [69] Faria R N, Lima L F C P 2005 Introdução ao Magnetismo dos Materiais Editora da Livraria da Física.
- [70] De Gennes P G 1960 Phys. Ver. **118** 141.