

Yosdan Martínez Camejo

**Estudo das propriedades físicas de sistemas
multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**

Brasil

2017

Yosdan Martínez Camejo

Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física , do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação

Orientador: José de los Santos Guerras

Coorientador: Aimé Peláiz Barranco

Brasil
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M385e
2017

Martinez Camejo, Yosdan, 1986-
Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados
em Ferrita de Bismuto / Yosdan Martinez Camejo. - 2017.
100 f. : il.

Orientador: José de los Santos Guerra.
Coorientadora: Aimé Peláis Barranco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Ferromagnetismo - Teses. 3. Ferroeletricidade -
Teses. 4. Nanoestrutura - Teses. I. Santos Guerra, José de los. II.
Barranco, Aimé Peláis. III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Trabalho aprovado. Brasil, 24 de novembro de 2012:

José de los Santos Guerras

Orientador

Professor

Convidado 1

Professor

Convidado 2

Brasil

2017

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que, quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

Agradecimentos

A Deus e a família.

Ao meu orientador José de los Santos Guerras pela paciência e a atenção prestada. A minha Coorientador Aimé Peleáis Barranco pelos conselhos dados.

Aos amigos que fiz no laboratório e o grupo GFeMM neste período de pesquisa, obrigado pela ajuda ,conhecimentos físicos e pelos momentos de descontração. Aos amigos feitos fora do ambiente de pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de cursar o mestrado, ao Grupo de Materiais Ferróicos, Magnéticos e Multifuncionais (GFeMM), pelo suporte ao meu trabalho, ao laboratório da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade e o suporte para as medidas realizadas.

À instituição CAPES, pelo suporte financeiro.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente, a
fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.*

(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades físicas do sistema multiferroíco BiFeO_3 (BFO) modificado com íons de terras-raras, substituindo o íon bismuto no sitio *A* da estrutura perovskita. A influência das terras-raras nas características estruturais e microestruturais do sistema BFO foram analisadas. Os resultados sugerem que o íon de menor raio iônico, utilizado neste trabalho (Gd), tende também a ocupar o sítio *B* da estrutura, revelando o caráter anfotérico para este elemento. Mediante o estudo das medidas dielétricas a baixas temperaturas pode-se concluir que as anomalias presentes na permissividade dielétrica a partir de 200K estão associadas a mecanismos de condução típicos dos materiais magnéticos, afetados fortemente pelas interações de dupla-troca e super-troca com ordenamento antiferromagnético. Este resultado foi confirmado pelos valores obtidos da energia de ativação de cada sistema estudado. Por outro lado, a dependência obtida para a energia de ativação com o raio iônico, para a interação de dupla-troca, confirmou que a inclusão do íon de Gd alterou a variação de defeitos por vacâncias de oxigênio, com a diminuição de E_a deste processo, resultado que confirma o caráter anfotérico deste elemento quando usado como dopante no BFO. Este resultado, não reportado na literatura atual, é de extrema importância pois abre novas perspectivas, tanto do ponto de vista fundamental, quanto tecnológico, uma vez que os parâmetros físicos necessários podem ser otimizados por dopagens com íons anfotéricos e ainda promover a substituição de elementos pesados que podem ser prejudiciais ao meio ambiente.

Palavras-chave: Cerâmicas, Materiais ferroelétricos, Multiferroícos, Ferritas, BiFeO_3

Abstract

The physical properties of the rare-earth modified BiFeO_3 (BFO) multiferroic system have been investigated, considering the substitution of the bismuth ion placed in the *A* site of the perovskite structure. The influence of the rare-earth content on the structural and microstructural properties were taken into account. The obtained results suggest that the smaller rare-earth doping ion (Gd) tend to occupy the *B* site of the perovskite structure, revealing thus its amphoteric character. Through the investigation of the dielectric properties, performed on cryogenic temperatures, it was also possible to identify a low temperature dielectric anomaly, which has been related to both the double- and super-exchanges interactions mechanisms, related to the magnetic component of the ferrite BFO samples. This result was obtained from the activation energies values. On the other hand, the ionic radius dependence of the activation energy has shown that the Gd ion strongly affected the defect mechanisms through oxygen vacancies, which confirm the amphoteric characteristics of the Gd ion. This result, which has not been reported up today, is very important from both fundamental and the technological point, leading to new perspectives for practical applications since the involved physical parameter could be optimized by doping with amphoteric ions, as well as to promote the substitution of hazardous and heavy chemical elements, in order to preserve the environment.

Keywords: Ceramics, Ferroelectric materials, Multiferroics, Ferrites, BiFeO_3

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma que permite identificar os sistemas multiferroícos mediante a relação direta (e indireta) entre as variáveis envolvidas (SPALDIN, 2005).....	22
Figura 2. Representação da célula unitária da estrutura tipo perovskita com fórmula química ABO_3 (DEMIC, 2017).....	26
Figura 3. Algumas simetrias da estrutura tipo perovskita (GOTARDO, 2011).....	27
Figura 4. Representação dos diferentes tipos de acoplamentos magnéticos: (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético. Adaptada de Hill (HILL, 2000).....	29
Figura 5. Ciclo de histerese de um material ferromagnético (KOVAL, 2015).....	30
Figura 6. Tipos de ordenamento antiferromagnéticos. Os dois possíveis estados são marcados como '+' e y '-'. (BLUNDELL, 2001).....	31
Figura 7. Estruturas magnéticas espirais (KIMURA, 2007).....	32
Figura 8. Ciclo de histerese para um ferroelétrico comum (MOHAMMADI, 2013).....	34
Figura 9. Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo, para um campo elétrico aplicado (KAO, 2004).....	39
Figura 10. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência associada ao modelo de Debye.....	41
Figura 11. Representação de Argand, mostrando a dependência da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da permissividade dielétrica real (ϵ') para o modelo de Debye.....	42
Figura 12. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência associada ao modelo de Cole-Cole.....	44
Figura 13. Diagrama de Cole-Cole, mostrando a dependência da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da permissividade dielétrica real (ϵ').....	44
Figura 14. Diagrama de fases do sistema $BiFeO_3$ (SPERANSKAYA, 1965).....	46
Figura 15. Representação da célula unitária do sistema BFO com estruturas cristalinas hexagonal ($R3c$) e ortorrômbica ($Pbnm$) (LEE, 2012).....	47
Figura 16. Fluxograma do processo de síntese das amostras de BFO, pelo método de reação de estado sólido.....	50
Figura 17. Largura do pico de difração de raios-x: (a) ideal, (b) devido aos efeitos instrumentais, (c) superposição dos efeitos instrumentais e os de tamanho de domínio coerente, (d) combinação	

dos efeitos instrumentais, de tamanho de domínio coerente e os efeitos de deformação da rede cristalina.....	57
Figura 18. Padrões de DRX das amostras calcinadas.....	68
Figura 19. Padrões de DRX das amostras sintetizadas.....	69
Figura 20. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de BLFO (a), BNFO (b), BEFO (c), BGFO (d).....	71
Figura 21. Dependência do volume da célula unitária com o raio iônico dos elementos dopantes.....	72
Figura 22. Dependência da micro-defromação com o raio iônico dos elementos dopantes.....	74
Figura 23. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de BLFO (a), BNFO (a), BEFO (a) e BGFO (d), realizadas com feixe elétrons de intensidade de 20kV e uma magnificação de 25k.....	75
Figura 24. Dependência do tamanho médio de grão com o raio iônico dos elementos dopantes.....	76
Figura 25. Medidas de EDS para as amostras de BLFO (a), BNFO (b), BEFO (c) e BGFO (d).....	78
Figura 26. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura das amostras estudadas, para algumas frequências selecionadas.....	80
Figura 27. Comportamento do máximo da temperatura da componente imaginária da permissividade dielétrica com a variação do raio iônico dos elementos de terras-raras.....	82
Figura 28. Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência, para várias temperaturas.....	83
Figura 29. Dependência do tempo de relaxação ($\ln\tau$), obtido a partir do ajuste dos pontos experimentais da Figura 28 com as equações de Cole-Cole (1.16 e 1.17), com o inverso da temperatura para as amostras estudadas.....	84
Figura 30. Dependência da energia de ativação (E_{at}) com o raio iônico dos elementos dopantes.....	86
Figura 31. Dependência da frequência ($\ln f$), com o inverso da temperatura para as amostras estudadas.....	87

Lista de tabelas

Tabela 1. Relação de materiais precursores usados na preparação das amostras.....	51
Tabela 2. Composição nominal obtida para cada amostra, conforme a relação de estequiometria dada pela equação 2.1, e nomenclatura utilizada.....	52
Tabela 3. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para todas as amostras sintetizadas, incluindo os parâmetros de rede do modelo teórico (BFO) tomado da base de dados de cristalografia DATA-CAPES, usando a ficha ICSD 15299.....	72
Tabela 4. Razões estequiométricas calculada através das medidas de EDS para cada uma das composições analisadas.....	77
Tabela 5. Resultados do cálculo da energia de ativação (E_{at}) e do tempo de relaxação característico (τ_0) obtidos usando a lei de Arrhenius (equação 3.1) para todas as amostras analisadas.....	85
Tabela 6. Tabela 5. Resultados do cálculo da energia de ativação (E_{af}) e da frequência característica do sistema (f_0) obtidos usando a lei de Arrhenius (equação 3.2) para todas as amostras analisadas.....	88

Lista de abreviaturas e siglas

La	Elemento químico Lantânia
N d	Elemento químico Neodímio
Sm	Elemento químico Samário
Eu	Elemento químico Európio
Gd	Elemento químico Gadolínio
BiFeO ₃	Ferrita de Bismuto
Bi ₂ O ₃	Óxido de Bismuto
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
La ₂ O ₃	Óxido de Lantânia
Nd ₂ O ₃	Óxido de Neodímio
Eu ₂ O ₃	Óxido de Európio
Gd ₂ O ₃	Óxido de Gadolínio
BLFO	Ferrita de Bismuto dopada com Lantânia ao 0.1%
BNFO	Ferrita de Bismuto dopada com Neodímio ao 0.1%
BEFO	Ferrita de Bismuto dopada com Európio ao 0.1%
BGFO	Ferrita de Bismuto dopada com Gadolínio ao 0.1%
DRX	Difração de raios X
F W H M	Largura a media altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
μ_{orbital}	Momento magnético orbital
μ_{spin}	Momento magnético de spin
μ_B	Magneton de Bohr
T _C	Temperatura de Curie
T _N	Temperatura de Néel
\underline{H}	Vetor campo magnético
M _s	Magnetização de saturação
M _r	Magnetização remanescente
H _c	Campo magnético coercitivo

Lista de símbolos

- η : Deformação (*Strain*)
- δ : Tamanho de domínio coerente
- ϵ^* : Permissividade dielétrica complexa
- ϵ' : Permissividade dielétrica real
- ϵ'' : Permissividade dielétrica imaginária
- λ : Comprimento de onda
- β : Largura máxima a média altura (*Full Width at Half Maximum*)
- β_η : Largura máxima a média altura associada à deformação (*Strain*)
- β_δ : Largura máxima à média altura associada ao tamanho de domínio coerente
- g : Fator giromagnético
- s : Número quântico de spin
- l : Número quântico magnético
- τ : Tempo de relaxação

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	18
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1 Sistemas multiferroícos	21
1.2 Estrutura perovskita	25
1.3 Ferromagnetismo	27
1.3.1 Interações de troca	30
1.3.2 Espiral magnética	32
1.4 Ferroeletricidade	33
1.4.1 Transição de fases	36
1.4.2 Relaxação dielétrica e funções de distribuição	39
1.5 Sistema BiFeO ₃ (BFO)	45
1.5.1 Estrutura	47
1.5.2 Transição de fases	48
1.5.3 Aplicações	49
2. MATERIAIS E MÉTODOS	50
2.1 Reação de estado sólido e síntese dos materiais	50
2.2 Técnicas de caracterização	52
2.2.1 Difração de raios-x (DRX)	52
2.2.2 Microdeformação e tamanho de domínio coerente	56
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
2.2.4 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS)	62
2.2.5 Resposta dielétrica	65
3. RESULTADOS E DISCUSÃO	68
3.1 Propriedades estruturais	68
3.1.1 Difração de raios-x	68
3.1.2 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld	70
3.1.3 Método de Williamson-Hall: Análise de micro-deformações	73
3.2 Propriedades microestruturais	75
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	75
3.3 Propriedades dielétricas	79
4. CONCLUSÕES	89
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo dos materiais multiferróicos surgiu a partir da última década (FIEBIG, 2005). Estes materiais se caracterizam pelo acoplamento de mais de uma ordem ferroíca, tais como magnética, elétrica ou elástica, cujo nome refere-se fundamentalmente ao ordenamento ferro-ou antiferromagnético. Do ponto de vista de aplicação prática, o acoplamento entre a ferroelétricidade e o ferro-, ferri- ou antiferromagnetismo pode ser de muita utilidade para dispositivos de memórias multiestados ou com mecanismo duplo (leitura/escrita), e outros dispositivos voltados para a spintrônica (HILL, 2000). Por outro lado, do ponto de vista fundamental, o caráter multiferróico representa um problema científico atual de grande importância que tem sido observado, particularmente em materiais com estrutura tipo perovskita (ABO_3), cujos cátions no sítios B possuem maioritariamente valência 3+, 4+ ou 5+, onde é necessário que os íons possuam um orbital $3d$ vazio, que é incompatível com o ordenamento magnético (HILL, 2000). No intuito de contornar esta incompatibilidade, dois tipos de sistemas têm sido investigados na literatura recente:

- i*- materiais com mecanismos não convencionais de ferroelétricidade e/ou ordenamento magnético
- ii*- materiais que combinam a ferroelétricidade e ferromagnetismo a nível nanoestrutural.

Os materiais integrantes do primeiro (*i*-) grupo são chamados de multiferróicos geométricos, e dentre eles se encontram sistemas tais como $YMnO_3$, cuja natureza ferroelétrica é ainda uma controvérsia (AKEN, 2004; FENNIE, 2005), sistemas com spins altamente congelados, tais como $TbMn_2O_5$ ou $TbMnO_3$ (HUR, 2004), e por último, materiais que combinam os sítios A , com ordenamento ferroelétrico, e sítios B com ordenamento ferromagnético da estrutura perovskita, tais como $BiFeO_3$ (WANG, 2003), $BiMnO_3$ (SANTOS, 2002), entre outros. Outros exemplos são os sistemas compósitos com clusters auto segregados formados por uma fase magnética e outra ferroelétrica (tais como o $CoFe_2O_4/BaTiO_3$, por exemplo) (ZHENG, 2004), assim como as super-redes que combinam o ferromagnetismo do $(La,Ca)MnO_3$ com a ferroelétricidade do $BaTiO_3$ (SINGH, 2005). Devido o acoplamento (parcial ou total) entre as propriedades elétricas e magnéticas, os materiais multiferróicos proporcionam um conjunto de novas aplicações que incluem memórias com múltiplos estados (nas quais os dados são gravados na polarização elétrica e/ou magnética), sensores e novos dispositivos de memórias que podem utilizar campos elétricos e/ou magnéticos para operações de leitura ou escrita. Existem vários tipos de dispositivos de memória usados na tecnologia de

informação que podem se beneficiar com as novas descobertas sobre este material. Os mais comuns são memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM), memórias de acesso aleatório estático (SRAM) e memória flash.

O estabelecimento do acoplamento multiferróico, em todos os casos, requer que sejam realizadas medidas do efeito de um campo magnético na polarização ferroelétrica, ou o efeito de um campo elétrico na magnetização do sistema. No entanto, uma dificuldade comumente encontrada está associada ao fato de que muitos dos materiais candidatos a serem multiferróicos não são bons isolantes elétricos (EERENSTEIN, 2005). Esta limitação pode ser resolvida medindo uma corrente de despolarização seguindo de um ciclo de histerese ferroelétrica, processo que não requer a aplicação de altos campos elétricos. Isto pode ser observado, por exemplo, no sistema $TbMn_2O_5$ (HUR, 2004). Uma alternativa para controlar este problema tem sido o investimento na obtenção e estudo de sistemas multiferróicos intrínsecos (TANABE, 1998; KATSUFUJI, 2001). Do ponto de vista estrutural, estes sistemas combinam intrinsecamente as propriedades elétricas e magnéticas antes mencionadas e possuem a vantagem de minimizar os defeitos inerentes que originam a forte condução nestes sistemas. No entanto, apesar de existir na literatura atual publicações relacionadas ao estudo destes sistemas, os resultados reportados continuam sendo bastante conflitantes, uma vez que as ideias fundamentais relacionadas à real estrutura (e simetria) associadas a cada sistema não estão bem esclarecidas.

Dentre os materiais multiferróicos intrínsecos destaca-se, por exemplo, o $BiFeO_3$ (BFO), devido ao grande potencial para aplicações tecnológicas, em virtude de sua elevada temperatura de Curie ferroelétrica ($T_C \approx 1103K / 830^\circ C$) e temperatura de transição antiferromagnética, conhecida como temperatura de Néel ($T_N \approx 643K / 370^\circ C$). Desta forma, o sistema BFO possui uma ampla faixa de temperatura com a coexistência das fases ferroelétrica e antiferromagnética, tornando-o um potencial candidato para aplicações práticas, que serão mais detalhadas posteriormente no item 1.5.3. No intuito de contribuir para um melhor entendimento em relação à natureza multiferroíca do sistema BFO, neste trabalho de dissertação propõe-se investigar as propriedades físicas (estruturais, microestruturais e dielétricas) do sistema BFO, modificado com elementos de terra-raras ($BiLnFeO_3$, onde $Ln = La, Eu, Nd$ e Gd). A inclusão de íons de terras raras como elementos doadores e/ou aceitadores na estrutura é considerada no intuito de estudar com maior profundidade a influência do raio iônico nas propriedades a níveis micro- e macroscópicos. Para tanto, técnicas experimentais, tais como difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) servirão como suporte fundamental para obter as informações detalhadas sobre as características estruturais e microestruturais do sistema em estudo. Em todos os casos, técnicas poderosas de refinamento estrutural serão usadas para

identificação e confirmação da estrutura cristalina, bem como analisar detalhadamente os parâmetros estruturais, visando investigar a influência dos íons de terras-raras na variação das propriedades estruturais. As propriedades dielétricas serão investigadas, para todos os casos, em uma ampla faixa de temperatura e frequência, no intuito de verificar os mecanismos envolvidos na anomalia de baixa temperatura, observada para este sistema, e sua relação com o tamanho do raio iônico do elemento de terra-rara. O presente trabalho será estruturado da seguinte forma:

Na Seção 1 será abordada a parte introdutória do trabalho, onde se apresentam um conjunto de conceitos e informações teóricas necessárias para entender melhor os sistemas de estudo. Serão abordados os conceitos relacionados com os materiais multiferróicos, assim como sua importância, materiais magnéticos e ferroelétricos. Uma breve discussão será dedicada às propriedades físicas do sistema BiFeO_3 , estudado neste trabalho, reportadas na literatura. A Seção 2 apresenta a metodologia e materiais de trabalho que deram lugar à síntese e caracterização dos sistemas estudados. Uma breve descrição das técnicas utilizadas também será apresentada. A Seção 3 abordará os resultados e discussões oriundo das investigações das propriedades físicas dos sistemas estudados e, por fim serão apresentadas a conclusões do trabalho.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Sistemas multiferróicos

Os materiais magnéticos e ferroelétricos estão presente em quase todos os aspectos tecnológicos da vida moderna (NAN, 2008). Diariamente são geradas quantidades gigantescas de dados devido à utilização da tecnologia da informação e produtos eletrônicos pela maioria da população. Esses grandes volumes de dados são armazenados em materiais magnéticos que possuem uma magnetização espontânea (\vec{M}), reversível mediante a aplicação de um campo magnético externo alternado (\vec{H}), formado por regiões de magnetização oposta, onde as configurações de *spin-up* e *spin-down* podem ser utilizadas como um bit de informação. Também são usados os materiais ferroelétricos, que possuem uma polarização espontânea (\vec{P}) também reversível com a aplicação de um campo elétrico externo alternado (\vec{E}), onde a orientação dos dipolos elétricos pode ser usada para a configuração do bit de informação (NAN, 2008).

No entanto, do ponto de vista tecnológico, a quantidade de informação que é necessária armazenar e processar dispositivos modernos é tão grande que impõe limites no avanço da indústria de dispositivos eletrônicos. Estes limites devem ser, portanto, superados para poder gerar a próxima geração de equipamentos eletrônicos. No intuito de contornar estas dificuldades, uma nova geração de materiais que manifestam um acoplamento (parcial ou total) entre as propriedades magnéticas e elétricas têm surgido como potenciais alternativas (CATALAN, 2009), abrindo assim uma nova janela de possibilidades no desenho de novos dispositivos eletrônicos, o que levou a um aumento nas pesquisas de materiais nos últimos anos. As aplicações destes materiais, denominados multiferróicos, trazem muitas vantagens na área de dispositivos de armazenamento de informação, uma vez que os dados podem ser armazenados/lidos magneticamente, devido à aplicação de um campo elétrico (EERENSTEIN, 2006), e vice-versa. Esta propriedade promoveu o desenvolvimento de novos dispositivos para aplicação na espintrônica, tais como memórias de quádruplo estado, dada a possibilidade de poder armazenar informação tanto nos estados de polarização quanto de magnetização (FIEBIG, 2005), novos sensores magnéticos (WANG, 2009), na área da computação quântica, sistemas de segurança (CATALAN, 2009), entre outros.

Entretanto, nos últimos anos têm se visto um grande interesse em pesquisas e desenvolvimento de materiais que exibem o efeito magnetoelétrico, que se manifesta pelo acoplamento das componentes magnéticas e elétricas, evidenciado por meio de correlações de deformações estruturais devido à aplicação de um campo elétrico ou magnético externo, de

forma que o campo magnético aplicado modifique as propriedades elétricas do material e vice-versa. Os multiferróicos que apresentam propriedades (anti- ou) ferromagnéticas e ferroelétricas simultaneamente foram chamados de materiais multiferróicos magnetoelétricos (SCHMID, 1994). De forma geral, os materiais multiferróicos podem ser identificados por meio de um fluxograma que descreve a relação entre as variáveis envolvidas (SPALDIN, 2005).

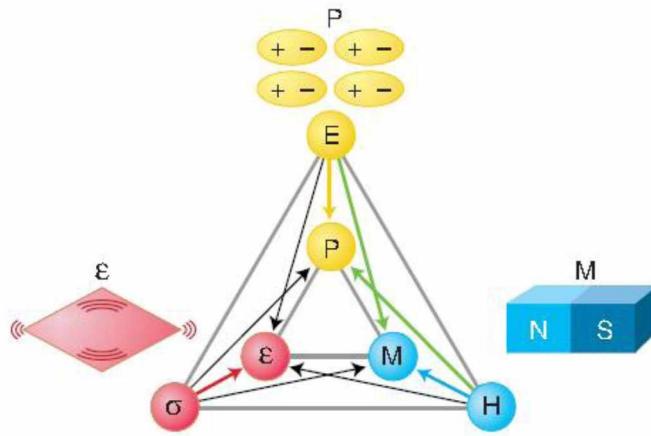


Figura 1. Fluxograma que permite identificar os sistemas multiferróicos mediante a relação direta (e indireta) entre as variáveis envolvidas (SPALDIN, 2005).

Na Figura 1, as setas indicam, por exemplo, que quando um material multiferróico é submetido a um estímulo externo alterno (magnético, elétrico ou elástico), surgem no material grandezas tensoriais estáveis de magnetização (M_{ij}), polarização (P_{ij}) e deformações (ϵ_{ij}), respetivamente. Observa-se que o campo elétrico (\vec{E}), o campo magnético (\vec{H}), e a tensão mecânica ($\vec{\sigma}$) controlam a polarização (\vec{P}), a magnetização (\vec{M}) e a deformação elástica ($\vec{\epsilon}$), respetivamente. Nos materiais ferróicos \vec{P} , \vec{M} e $\vec{\epsilon}$ surgem espontaneamente para produzir a ferroelétricidade, o ferromagnetismo e a ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferróico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferróico conduz à interações adicionais. Por exemplo, nos materiais magnetoelétricos um campo magnético pode controlar a polarização elétrica, enquanto que um campo elétrico pode controlar a magnetização (NEATON, 2005). Muitos materiais multiferróicos, principalmente as denominadas perovskitas, são também ferroelásticos, isto é, uma mudança de sua polarização elétrica é acompanhada por uma deformação no material. Como resultado, esses materiais são utilizados para converter ondas sonoras e energia mecânica, em sinais elétricos para sonares e impulsos elétricos em vibrações mecânicas respetivamente (NEATON, 2005). Esse

acoplamento entre as propriedades ferroelásticas e ferroelétricas intensifica o conhecido efeito piezoelétrico, devido ao fato de combinarem mais de uma propriedade ferroíca na mesma fase. Também existem materiais que combinam as propriedades ferroelásticas e ferromagnéticas na mesma fase, produzindo o efeito conhecido como efeito magnetoestrítivo, no qual mediante a aplicação de uma tensão mecânica podem-se modificar as propriedades magnéticas do material e vice-versa (NEATON, 2005).

Do ponto de vista teórico, o efeito magnetoelétrico é tradicionalmente descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos do campo elétrico e magnético aplicado, conforme mostrado na equação 1.1

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (1.1)$$

sendo P_i^s e M_i^s a polarização e magnetização espontâneas, respectivamente, e ε_{ij} e μ_{ij} são a permissividade dielétrica e permeabilidade magnética, respectivamente. O parâmetro tensor α_{ij} representa o tensor relacionado com a indução de uma polarização devido a um campo magnético (ou uma magnetização devido a um campo elétrico); ou seja, α_{ij} representa o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} representam os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico quadrático. Pode-se estabelecer também o efeito magnetoelétrico na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$ por diferenciação da equação 1.1 em relação E_i e em seguida fazendo $E_i = 0$, obtendo assim a equação 1.2, por diferenciação da equação 1.1 em relação H_i e em seguida fazendo $H_i = 0$, obtendo assim a equação 1.3.

$$P_i(\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \quad (1.2)$$

$$M_i(\vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha_{ij} E_i + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (1.3)$$

As equações 1.2 e 1.3 são as equações básicas para o efeito magnetoelétrico linear e quadrático, pois nelas estão todos os coeficientes de acoplamento e a polarização depende somente do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende somente do campo elétrico.

Para multiferróicos cujas componentes ferróicas são compostas por fases ferroelétricas e

ferromagnéticas espera-se que apresentem alto valor de coeficiente magnetoelétrico linear, devido aos elevados valores de permissividade dielétrica e permeabilidades magnética, respectivamente, onde o coeficiente α_{ij} satisfaz a condição dada pela relação 1.4.

$$\alpha_{ij} \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (1.4)$$

O acoplamento magnetoelétrico pode ser observado indiretamente e/ou diretamente, de acordo ao tipo de caracterização realizada. Indiretamente, por exemplo, obtém-se uma resposta magnetoelétrica quando ocorre alguma mudança ou anomalia na magnetização para temperaturas próximas à temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, ou uma anomalia na permissividade dielétrica para temperaturas próximas da transição de fase magnética. Por outro lado, para que o efeito possa ser observado diretamente é necessário uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético aplicado. É importante salientar que os materiais magnetoelétricos se classificam em três grupos, de acordo com os mecanismos que originam o fenômeno da ferroelectricidade, bem como as características do acoplamento. O primeiro grupo é constituído por sistemas em que a ferroelectricidade se deve à polarização de um par de elétrons isolados "*lone pair*", do orbital 6s dos íons Bi^{3+} e Pb^{2+} , nos quais a polarização espontânea é relativamente alta, porém possuem um acoplamento fraco, uma vez que a origem dos ordenamentos elétricos e magnéticos é de natureza diferente (BLUNDELL, 2001; SÓLYOM, 2007). O segundo grupo é composto por sistemas em que a ferroelectricidade é devido a um ordenamento de cargas "*charge ordering*", onde a polarização é baixa, mas o acoplamento é muito superior ao primeiro grupo. Neste caso, as propriedades elétricas apresentam uma variação significativa quando o material é submetido a um campo magnético externo (WANG, 2009). Por fim, o terceiro grupo está relacionado a sistemas em que a ferroelectricidade é devido a um ordenamento magnético "*magnetic ordering*", onde polarização elétrica continua sendo baixa, porém os ordenamentos elétricos e magnéticos estão diretamente acoplados, sendo que o ordenamento elétrico somente ocorre devido a um ordenamento magnético (WANG, 2009). Pode se observar que os mecanismos que originam a ferroelectricidade estão diretamente ligados com as características do acoplamento magnetoelétrico nesses sistemas e, portanto, um estudo detalhado desses mecanismos é de fundamental importância para o melhor entendimento da fenomenologia envolvida na resposta desses sistemas.

Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados e conhecidos por serem bons candidatos para aplicações práticas estão aqueles constituídos por estrutura perovskita (ABO_3), tais como o BaTiO_3 (BT), PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), entre outros (XU, 1991). A ferroelectricidade

nesses materiais, e assim como na maioria das perovskitas ferroelétricas, é causada pelo deslocamento do íon do sítio *B* da estrutura perovskita, constituído majoritariamente por metais de transição com a camada *d* vazia, fora do centro de simetria. Este deslocamento é devido à formação de fortes ligações covalentes com um (ou três) oxigênio, onde ocorre a transferência virtual de elétrons dos íons de oxigênio, preenchendo as camadas *d* vazias dos íons de metais de transição (HILL, 2000; KHOMSKII, 2009). Desta forma, tanto no ordenamento magnético quanto no ordenamento ferroelétrico a forma como as camadas eletrônicas são preenchidas é fundamental para que ocorra um estado ordenado. Contudo, as diferentes formas de se preencher essas camadas tornam esses dois ordenamentos mutuamente incompatíveis (HILL, 2000).

Embora o estudo dos fenômenos da ferroeletricidade e o ferromagnetismo sejam o foco da física da matéria condensada e ciência dos materiais desde as suas descobertas, muitos desafios surgem quando se trata de materiais multiferróicos, tanto do ponto de vista de física fundamental quanto das aplicações tecnológicas. Existem, a princípio, duas questões fundamentais no entendimento dos materiais multiferróicos. A primeira é que a coexistência da ferroeletricidade e o ferromagnetismo na mesma fase é rara. A segunda questão é que um acoplamento eficiente entre as duas ordens em um sistema multiferróico, é mais importante do que a própria coexistência das duas ordens ferróicas. Uma vez que somente a coexistência das ordens não garante um acoplamento magnetoelétrico efetivo, o que representa a base para potenciais aplicações em dispositivos multifuncionais. No entanto, para melhor compreender como ocorre a coexistência dos ordenamentos magnéticos e ferroelétricos, bem como o acoplamento magnetoelétrico, é necessário entender os mecanismos microscópicos promotores da ferroeletricidade e do magnetismo, mecanismos esses que determinam as propriedades de cada material multiferróicos.

1.2 Estrutura perovskita

A estrutura perovskita possui fórmula química ABO_3 , e geralmente combina em sua célula unitária elementos metálicos com elementos não metálicos dispostos em um arranjo atômico particular. Os materiais com estrutura perovskita apresentam variadas propriedades físicas, tais como supercondutividade ($Ba_{1-x}K_xO_3$) (KING, 2010), magnetorresistências colossal ($SrRuO_3$) (ALLEN, 1996), comportamento multiferróico ($TbMnO_3$) (KIMURA, 2003), ferroeletricidade ($BaTiO_3$) (COHEN, 1992), ferromagnetismo ($BiMnO_3$) (ATOU, 1999), piezoelectricidade ($PbZ_{1-x}Ti_xO_3$) (HAERTLING, 1999), entre outras. A célula unitária da perovskita ideal, mostrada na Figura 2, possui simetria cúbica, onde o cátion do sítio *A* possui maior raio iônico que o cátion do sítio *B*, encontrando-se este último no sítio octaédrico com os aníons de oxigênio como vizinhos mais próximos. Os íons do sítio *A*, com número de

coordenação 12, são tipicamente preenchidos por íons mono-, di- e trivalentes enquanto o sítio *B*, com número de coordenação 6, é ocupado geralmente por íons tetra- ou pentavalentes.

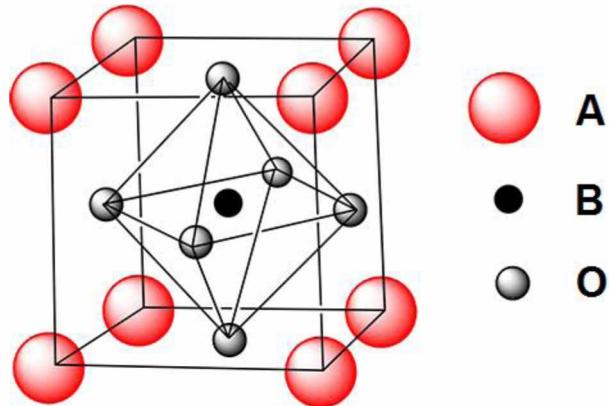


Figura 2. Representação da célula unitária da estrutura tipo perovskita com fórmula química ABO_3 (DEMIC, 2017).

A estabilidade da estrutura perovskita é alcançada quando os íons se arranjam de forma a obedecerem às regras de Pauli (CHIANG, 1997). Sendo assim, o primeiro pré-requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo octaédrico BO_6 estável. O segundo pré-requisito é que o cátion *A* tenha um tamanho adequado para ocupar o sítio adequado entre os octaedros. Uma grande variedade de cátions *A* e *B* podem ser substituídos na estrutura. Com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que conformam a estrutura perovskita, Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926) definiu um parâmetro chamado de *fator de tolerância* (*t*) para atingir a estabilidade estrutural, de acordo com a equação 1.5.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A - R_O}{R_B - R_O} \quad (1.5)$$

Os parâmetros R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos dos íons localizados no sítio *A*, *B* e nos oxigênios, respectivamente. Devido a sua geometria, parâmetros de rede e ângulos iguais, a estrutura cúbica ideal possui um fator de tolerância igual à unidade ($t = 1$). Assim, o fator de tolerância oferece uma medida do quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0.95 < t < 1.0$ são consideradas cúbicas (BHALLA, 2000). Os valores de *t* a pressão normal e temperatura ambiente podem ser calculados a partir da soma dos raios iônicos empíricos. Porém, os comprimentos das ligações *A-O* e *B-O* têm compressibilidade e expansão térmica diferentes. Dessa forma, $t(T, P) = 1$ só

pode ocorrer para uma dada temperatura e pressão. Distorções da estrutura cúbica ideal, para simetrias menores, podem também ocorrer devido à variação da temperatura para que a estrutura atinja a estabilidade. Essa redução na simetria da célula unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente são essas distorções que provocam o desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade dos materiais ferroelétricos. Um exemplo dessas distorções são as diferentes transições estruturais cúbica \rightarrow tetragonal \rightarrow romboédrica \rightarrow ortorrômbica, conforme a temperatura diminui. Outras distorções ocorrem por substituições catiônica, que em muitos casos provocam uma rotação dos octaedros, reduzindo a simetria de forma a atingir a estabilidade. A Figura 3 ilustra um exemplo dos diferentes tipos de simetrias para a estrutura perovskita.

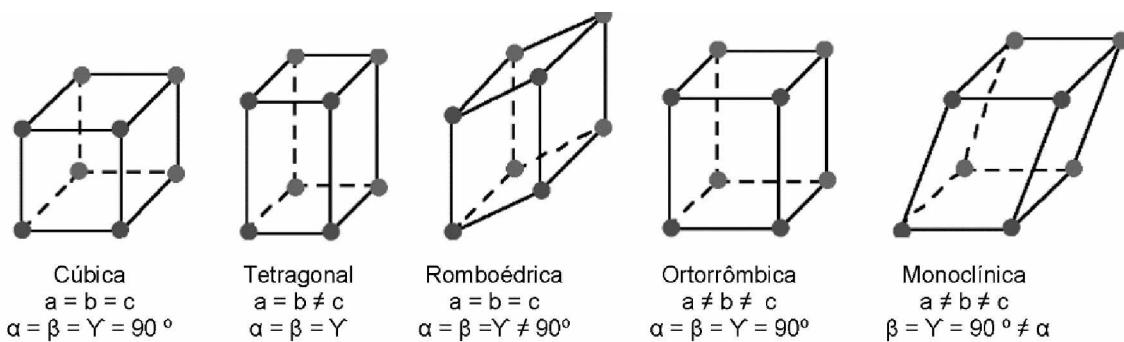


Figura 3. Algumas simetrias da estrutura tipo perovskita (GOTARDO, 2011).

Na estrutura perovskita uma simetria se difere das outras em relação às posições atómicas. Por exemplo, a simetria tetragonal pode ser representada por uma simetria cúbica deformada ao longo do eixo c , devido ao deslocamento dos íons octaédricos nessa direção. Já em uma simetria romboédrica a deformação se dá por uma variação nos ângulos entre cada eixo (a , b e c), sendo todos diferentes de 90° .

1.3 Ferromagnetismo

Os materiais magnéticos são aqueles cujos átomos apresentam um momento magnético diferente de zero. Esses materiais apresentam uma transição de fases a uma dada temperatura, acima da qual esses momentos não possuem um alinhamento uniforme, não apresentando magnetização total. Abaixo dessa temperatura de transição ocorre o alinhamento desses momentos magnéticos em um arranjo que determinará o tipo de simetria presente. Esse alinhamento é criado por interações de trocas quânticas, para as quais a energia magnética associada pode favorecer um alinhamento paralelo, antiparalelo ou algumas variações de um

alinhamento antiparalelo (CULLITY, 2008). A origem dos momentos magnéticos nestes materiais baseia-se, fundamentalmente, no movimento dos elétrons em torno dos núcleos atómicos, o que gera duas contribuições para o momento magnético total do átomo. Uma contribuição está associada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo. O elétron em movimento pode ser basicamente considerado como uma corrente que flui por um fio condutor que coincide com a órbita do elétron. O momento magnético de um elétron devido a esse movimento depende do estado eletrônico ocupado pelo elétron, definido por seu número quântico l , que é dado pela equação 1.6 (BUSCHOW, 2003).

$$\vec{\mu}_{orbital} = \mu_B \sqrt{\vec{l}(\vec{l} + 1)} \quad (1.6)$$

Sendo μ_B o magnéton de Bohr, que é uma quantidade fundamental de momento magnético, assim como a carga do elétron é quantidade fundamental da carga elétrica. A outra contribuição para o momento magnético total do átomo se deve ao fato do elétron possuir um momento angular intrínseco, o momento de spin. O spin de um elétron é caracterizado pelo seu número quântico de spin (s), o qual apresenta somente dois valores possíveis $s = \pm 1/2$. O momento angular de spin é associado com um momento magnético cuja magnitude é dada pela equação 1.7.

$$\vec{\mu}_{spin} = \mu_B g \sqrt{\vec{s}(\vec{s} + 1)} \quad (1.7)$$

Na equação 1.7 o parâmetro g é a constante conhecida como fator giromagnético e possui um valor de aproximadamente 2 (BUSCHOW, 2003), para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z , seja aproximadamente $\pm \mu_B$. Os momentos magnéticos orbitais e de spin são quantidades vetoriais. O momento magnético total do átomo é a soma vetorial desses momentos. Desse modo, existem duas possibilidades: *i*- os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de forma a se anularem, para que o átomo como um tudo não apresente um momento magnético resultante, ou *ii*- o cancelamento é somente parcial e com isso o átomo apresenta um momento magnético resultante diferente de zero, no qual as forças de troca possibilitam um ordenamento magnético macroscópico do material. Existem duas teorias fenomenológicas para o magnetismo que explicam satisfatoriamente várias das propriedades dos materiais magnéticos, destacando-se entre elas a teoria do momento magnético localizado de Curie-Weiss e a teoria de bandas de energia de Stoner, também chamada de teoria dos elétrons itinerantes (CULLITY, 2008). Em ambas as

teorias as forças de troca são as principais responsáveis pelo alinhamento dos momentos magnéticos. No entanto, por estar fora do objetivo central deste trabalho essas teorias não serão abordadas.

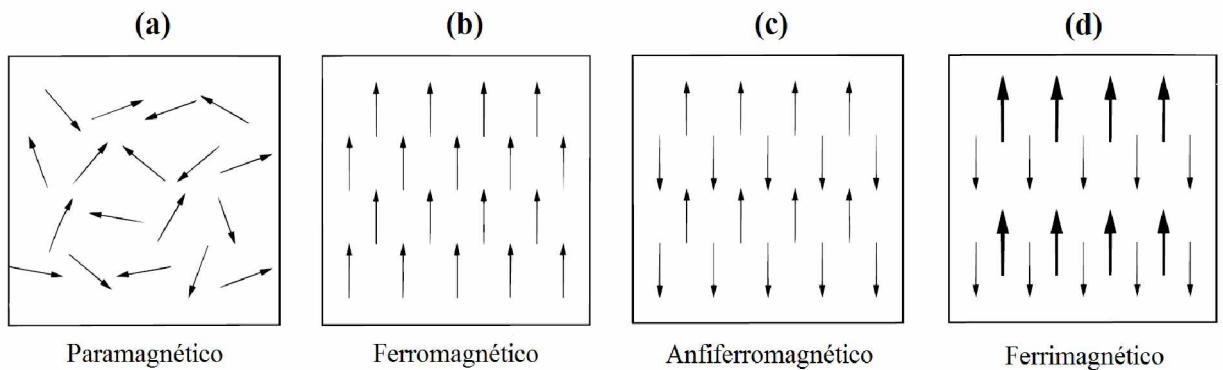


Figura 4. Representação dos diferentes tipos de acoplamentos magnéticos: (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético. Adaptada de Hill (HILL, 2000).

A Figura 4 mostra a configuração dos domínios magnéticos para diferentes ordenamentos. Inicialmente, em altas temperaturas, os momentos magnéticos em materiais magnéticos estão em um estado paramagnético (Figura 4a), orientados aleatoriamente, onde a energia térmica é suficientemente alta para anular as interações de troca responsáveis pelo ferromagnetismo. Ao diminuir a temperatura, uma vez que o material atinge a temperatura de transição de fases, ou temperatura de Curie magnética (T_C), as interações de troca começam a predominar e favorecem ao alinhamento ordenado dos momentos magnéticos, originando ferromagnetismo (Figura 4b). Ainda para temperaturas inferiores à T_C , quando as interações de troca favorecem um alinhamento antiparalelo dos spins, ocorre o ordenamento antiferromagnético (Figura 4c). Neste caso, o material pode ser visualizado como constituído de duas sub-redes (*I* e *II*) magnéticas independentes. No estado ordenado, os momentos magnéticos são paralelos na mesma sub-rede e antiparalelos quando pertencerem a sub-redes magnéticas diferentes. Desde que os momentos das duas sub-redes possuam a mesma magnitude, e desde que sejam orientados em direções opostas, a magnetização total em um material antiferromagnético é nula. A temperatura de transição de fases antiferromagnética é chamada de temperatura de Néel (T_N). Se a magnitude dos momentos magnéticos das sub-redes *I* e *II* não forem iguais, ocorrerá o ordenamento ferrimagnético (Figura 4d), onde momentos magnéticos localizados nas sub-redes *I* e *II* possuem um ordenamento antiferromagnético. No entanto, os sítios das sub-redes *I* e *II* são diferentes, o que resulta em um diferente número de átomos das sub-redes por célula unitária, ou em diferentes valores de momento magnético dessas sub-redes. Neste caso, embora pequena, o material possui uma magnetização resultante

diferente de zero para temperaturas abaixo de T_N .

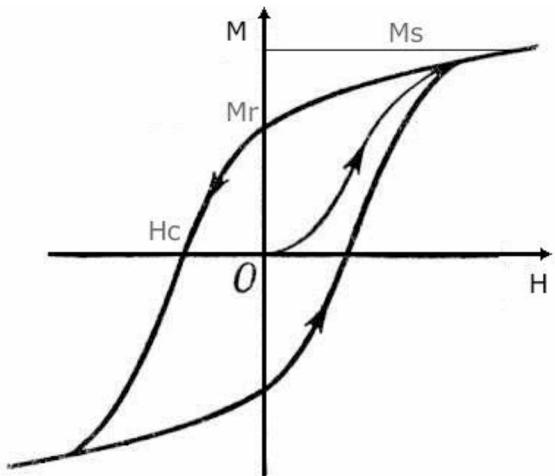


Figura 5. Ciclo de histerese de um material ferromagnético (KOVAL, 2015).

Um material magnético divide-se em regiões denominadas de domínios magnéticos com diferentes direções de magnetização, de modo a minimizar sua energia. A orientação desses domínios em uma mesma direção, ou magnetização, devido à aplicação de um campo magnético resulta em uma curva chamada de ciclo de histerese magnética, representado pela magnetização em função do campo magnético aplicado, conforme mostrado na Figura 5. Inicialmente, no estado virgem, o material magnético encontra-se em um estado desmagnetizado e com o aumento do campo magnético a magnetização sai do zero até atingir o seu valor de saturação (M_s). Quando o campo magnético é reduzido à zero, o material possui uma magnetização remanescente (M_r). O campo magnético necessário para reduzir à zero a magnetização é chamado de campo coercitivo (H_c). Nos materiais compostos por íons magnéticos e não magnéticos, as interações que resultam em um alinhamento dos momentos magnéticos são feitas por meio de interações diretas entre os íons de ferro, ou indiretas, que ocorrem mediadas por íons não magnéticos. Essas interações geralmente resultam em um alinhamento antiferromagnético. Contudo, dependendo de como os orbitais dos íons magnéticos estão ocupados, podem resultar em uma interação ferromagnética (SÓLYOM, 2007). Estas interações serão discutidas na próxima seção.

1.3.1 Interações de troca

As interações de troca são possíveis por meio do mecanismo de troca direta (entre os íons $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$) ou indireta (via íon de oxigênio $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$), também chamados de interações de *dupla-troca* (CHEN, 2010) e *supertroca* (BLUNDELL, 2001), respectivamente. Estes mecanismos de troca, conhecidas como *double-exchanges* e *super-exchanges*, por suas siglas

em Inglês, representam a fonte dos fenômenos de condução apresentados pelos materiais magnéticos (SÓLYOM, 2007). A interação magnética de troca direta consiste na interação de troca entre elétrons de átomos magnéticos vizinhos, sem que ocorra a participação de um íon intermediando o acoplamento. O acoplamento, neste caso, entre os íons de metais de transição se dá por intermédio de um elétron itinerante que permuta entre esses íons. Por outro lado, na interação de troca indireta, a interação se dá entre íons não vizinhos, mediada por um terceiro íon não magnético. Neste caso, os íons de metais com carga positiva, os quais possuem momento magnético, estão muito longe uns dos outros para que as forças de troca diretas atuem. Ao invés disso, elas atuam indiretamente por meio de íons vizinhos. Por exemplo, no sistema BFO, dois íons de Fe^{3+} são trazidos de uma distância muito grande para perto de um íon de O^{2-} . Os momentos magnéticos de spin desses dois íons de ferro em um primeiro momento não estão alinhados. Agora, quando um íon de ferro com spin no estado "up" se aproxima do íon de O^{2-} , que possui um elétron com spin no estado "up" e um no estado "down" resultando em um momento magnético resultante nulo, a parte do spin no estado "up" do íon de oxigênio será deslocado, porque spins paralelos repelem-se uns aos outros. Se outro íon de ferro é trazido pela direita, ele é forçado a possuir o spin no estado "down" quando se aproxima do spin no estado "up" do íon de oxigênio, formado assim um alinhamento antiferromagnético (CULLITY, 2008). Estas interações de *supertroca* possibilitam diversas formas de se arranjar os spins na rede cristalina de forma que exista um número igual de spins "up" e "down", ou mesmo um alinhamento ferromagnético. A maneira como os spins irão se arranjar na rede depende de relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos.

Como discutido anteriormente, se dois íons magnéticos com orbitais semipreenchidos se acoplam por meio de um íon não magnético, as interações de troca resultam em um alinhamento antiferromagnético. Agora, em algumas circunstâncias, as interações de *supertroca* podem resultar em um alinhamento ferromagnético. Isso ocorre quando o acoplamento por meio do íon não magnético acontece entre dois íons magnéticos (BLUNDELL, 2001). Alguns possíveis ordenamentos antiferromagnéticos são ilustrados na Figura 6.

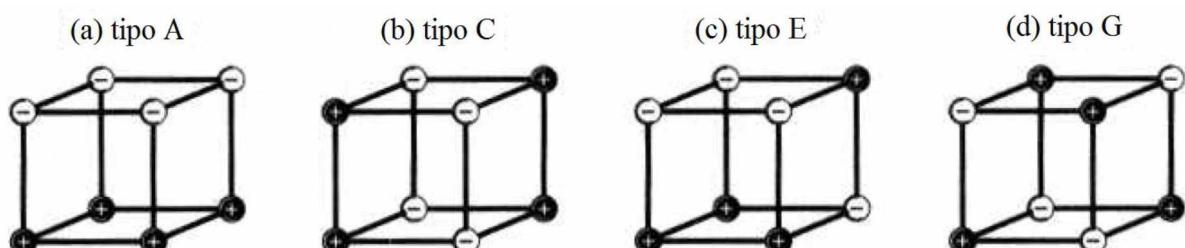


Figura 6. Tipos de ordenamento antiferromagnético. Os dois possíveis estados são marcados como '+' e '-'. (BLUNDELL, 2001).

A força do acoplamento antiparalelo entre íons metálicos depende, assim como a interação de troca direta, do ângulo da ligação $M-O-M$ e é geralmente maior quando o ângulo é de 180° . Pequenos desvios de um acoplamento antiferromagnético ideal também podem existir. Em alguns materiais os spins de duas sub-redes não são totalmente antiparalelos, mas sim levemente inclinados. O resultado é uma pequena magnetização em uma dada direção. Além dos ordenamentos magnéticos, ou configurações de momentos magnéticos descritos até agora, existem muitos outros, principalmente, quando um mesmo material possui mais de um tipo de ordenamento magnético, frustração magnética (BLUNDELL, 2001; BUSCHOW, 2003), ou quando o tamanho das partículas do material possui forte influência, como no superparamagnetismo (BUSCHOW, 2003). Em especial, configurações dos momentos magnéticos em espirais são também de interesse neste trabalho e serão abordadas na próxima seção.

1.3.2 Espiral magnética

Nas estruturas chamadas, ou caracterizadas, como espirais magnéticas, os momentos magnéticos situados em um determinado plano sofrem uma variação periódica, em torno de um eixo, ao longo de uma direção arbitrária da rede cristalina (BLUNDELL, 2001; KIMURA, 2007). A Figura 7 ilustra algumas dessas estruturas magnéticas.

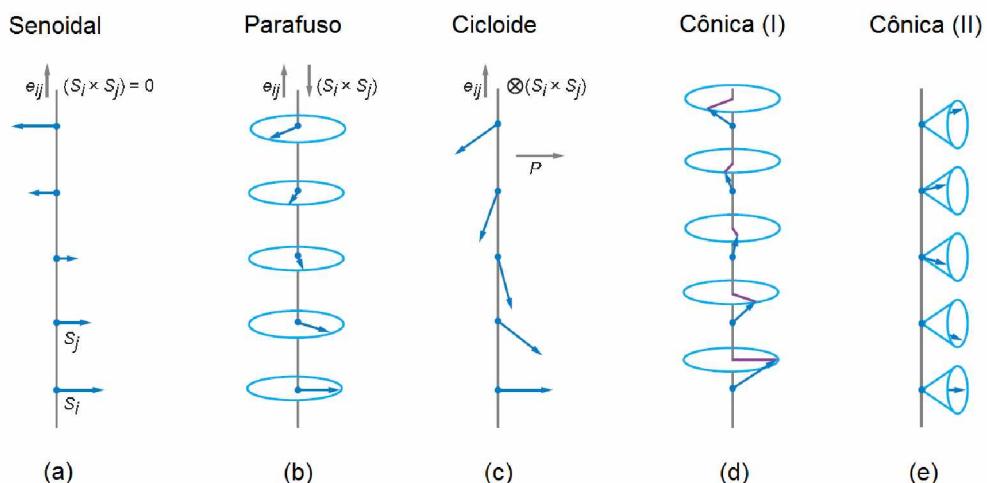


Figura 7. Estruturas magnéticas espirais (KIMURA, 2007).

Na Figura 7 e_{ij} é o vetor unitário que conecta os sítios vizinhos i e j , cuja direção de orientação é ao longo do vetor de propagação (q) da estrutura espiral. O vetor de propagação q é o vetor que liga um momento magnético localizado em um determinado ponto da rede até o próximo ponto da rede, com um momento magnético de igual orientação. O vetor $S_i \times S_j$ é paralelo ao eixo de rotação do momento magnético. Se o eixo de rotação dos momentos

magnéticos for paralelo ao vetor de propagação, o arranjo dos momentos magnéticos se dá na forma de uma espiral ("screw" ou parafuso), conforme ilustrado na Figura 7b. Quando o eixo de rotação dos momentos magnéticos for perpendicular ao vetor de propagação da espiral, o arranjo dos momentos magnéticos é da forma de uma espiral na forma de cicloide (Figura 7c). Um arranjo mais complicado é o da espiral cónica, a qual consiste em uma componente ferromagnética, formada por um momento de spin fixo em uma posição com um arranjo espiral na forma de parafuso "screw" (Figura 7d), ou espiral na forma de cicloide (Figura 7e). Essas estruturas cónicas também podem ser obtidas quando se aplica um pequeno campo magnético externo nas estruturas espirais em forma de parafuso ou na espiral da forma de cicloide.

1.4 Ferroelectricidade

O fenômeno da ferroelectricidade se manifesta em um material pela presença de uma polarização elétrica macroscópica, mesmo na ausência de um campo elétrico externo aplicado (XU, 1991). Essa polarização permanente pode ser mudada, e mesmo invertida por um campo elétrico externo alternado. Esse fenômeno foi descoberto no ano 1921 quando Joseph Valasek estudava as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle (VALASEK, 1922). Ele observou um comportamento análogo ao observado em um material magnético onde a magnetização pode ser mudada quando é aplicado um campo magnético externo alternado, o que gera uma histerese magnética. No caso dos ferroelétricos, no entanto, este comportamento histerese foi observado para a polarização, quando aplicado um campo elétrico externo, obtendo a chamada histerese ferroelétrica, dada por uma dependência não linear da polarização em função do campo elétrico externo aplicado. Outra característica semelhante com os materiais magnéticos é a existência nestes materiais ferroelétricos de uma temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, denominada também de temperatura de Curie. Do ponto de vista estrutural, geralmente as estruturas cristalinas podem ser descritas pelas redes de Bravais em conjunto com os 32 grupos pontuais de simetria (GPS), que representam a simetria ou combinações de simetria que levam a um padrão de repetição diferente de um ponto no espaço deixando este invariante. Os 32 grupos pontuais possíveis são formados pelos 10 elementos básicos de simetria que são os eixos de rotação (roto-inversão) permitidos, e o plano espelho (m , 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , $\underline{1}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$) e mais 22 combinações entre estes ($2/m$, $4/m$, $6/m$, 222 , 32 , 422 , 622 , 432 , 23 , mmm , $\underline{3}m$, $4/mmm$, $6/mmm$, $m\underline{3}m$, $m\underline{3}$, $mm2$, $3m$, $4mm$, $\underline{4}m2$, $\underline{4}3m$, $6mm$, $\underline{6}m2$) que são permitidas (CULLITY, 2001). Desses grupos pontuais 11 são centrossimétricos, não apresentando polarização macroscópica, uma vez que não existe separação dos centros de cargas positivas e negativas. Os outros 21 GPS restantes são não-centrossimétricos, dos quais

somente 20 possuem polarização sob aplicação de tensões mecânicas externas, fenômeno este conhecido como piezoelectricidade. Das 20 classes piezoelectricas, 10 possuem polarização espontânea fortemente dependente da temperatura, sendo este fenômeno conhecido como piroelectricidade e os materiais com tais características são chamados de piroelétricos. Contido como um subgrupo dos piroelétricos, encontram-se os sistemas ferroelétricos, cuja polarização, além de ser dependente da temperatura pode ser revertida com aplicação de um campo elétrico externo alternado. Estes materiais, portanto, possuem a capacidade singular de reorientar os momentos de dipolos ao aplicar um campo elétrico.

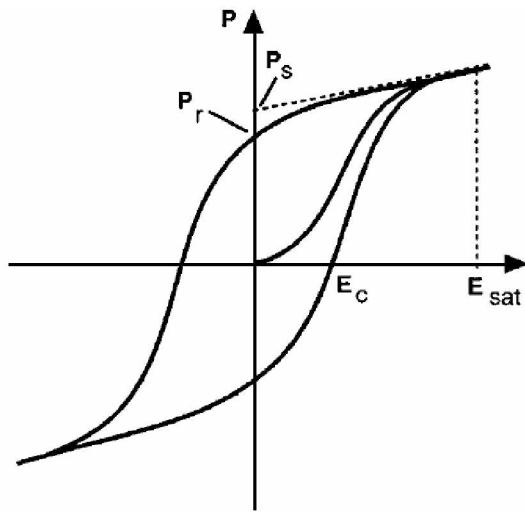


Figura 8. Ciclo de histerese para um ferroelétrico comum (MOHAMMADI, 2013).

Este efeito de reorientação dos dipolos se manifesta com a dependência da polarização com o campo elétrico alternado (curva de histerese ferroelétrica, $P-E$), apresentada na Figura 8, sendo este comportamento a assinatura principal dos ferroelétricos. No estado virgem, os dipolos do material estão aleatoriamente orientados e o material não apresenta polarização macroscópica. Com a aplicação de um campo elétrico os momentos de dipolo de um material ferroelétrico tendem a se orientar na direção desse campo, favorecendo um aumento da polarização. Para baixos campos, ocorre um alinhamento dos dipolos observando-se uma dependência linear de $P-E$. A partir de um determinado valor de campo elétrico aplicado, no entanto, alguns dipolos não conseguem se orientar mais, observando-se uma dependência não linear da polarização com o campo elétrico. Para altos valores de E , ocorre um alinhamento quase total dos dipolos e o sistema atinge o estado de saturação, no qual todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção do campo. A polarização desse estado é chamada de polarização de saturação (P_s). Uma vez que o campo elétrico é removido, alguns dipolos são desorientados, porém a maioria permanece no estado alinhado anterior, atingindo o valor de

polarização remanescente (P_r) para campo elétrico nulo. Para que ocorra uma reorientação dos dipolos na direção oposta, é necessário reverter o sentido do campo elétrico aplicado, com uma intensidade suficiente para que a polarização se torne nula novamente. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercitivo (E_c). Com o aumento contínuo do campo elétrico na direção oposta, a situação de polarização de saturação é novamente alcançada e o ciclo de histerese pode ser completado revertendo novamente o campo elétrico. Vale destacar que um material ferroelétrico está composto por um conjunto finito de domínios. Pode se definir os domínios ferroelétricos, ao considerar um determinado volume de um cristal e não somente a cela unitária de um material, onde percebe-se que esse volume está dividido em diversas regiões, cada uma polarizada em uma direção de forma a minimizar a energia do cristal. Essas regiões com orientação preferencial da polarização são chamadas de domínios ferroelétricos. O ciclo de histerese é uma representação da dinâmica de orientação/reorientação dos domínios ferroelétricos.

Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados e utilizados hoje em dia estão os óxidos com estrutura perovskita, conforme apontado anteriormente, os quais possuem uma estrutura cúbica de alta simetria chamada de fase paraelétrica para temperaturas acima de T_c . Abaixo da temperatura de Curie ocorre nesses materiais uma transição estrutural para uma fase ferroelétrica de menor simetria, acompanhada por um deslocamento para fora do centro de simetria do cátion localizado no sítio B . A polarização espontânea representa o resultado do dipolo elétrico formado por esse deslocamento do íon B e os oxigênios da célula unitária. A transição de fases ferroelétrica-paraelétrica pode ser descrita por duas fenomenologias complementares que caracterizam a ferroelectricidade como sendo transição de *ordem-desordem* ou transição do tipo *displaciva* (LINES, 1977). O cátion B em uma perovskita ferroelétrica deve sempre poder se deslocar ao longo de uma das direções da rede cristalográfica de modo a minimizar sua energia. Dessa maneira, a posição do cátion B entre os íons de oxigênio é caracterizada por um duplo poço de potencial, ou múltiplos poços de potencial. No modelo de *ordem-desordem*, o cátion B sempre é deslocado ao longo de uma das diagonais da estrutura perovskita cúbica. Para altas temperaturas, acima da temperatura de Curie, deslocamentos em todas as direções são permitidos, enquanto que para temperaturas abaixo da temperatura de Curie os deslocamentos se dão ao longo de determinadas direções promovendo simetrias romboédricas, tetragonais ou ortorrômbicas. Nos materiais ferroelétricos *displacivos* pode-se descrever a transição ferroelétrica pelo modelo de "soft-mode", ou *modo mole*. Nesse modelo o deslocamento dos cátions B só ocorre a baixas temperaturas. Acima da temperatura de Curie, existem forças restauradoras que tendem a manter os cátions B nos centros de simetria se os mesmos forem deslocados. Com a diminuição da temperatura, os fônons associados com essas

forças restauradoras, o chamado "*soft-mode phonon*", enfraquecem até que na temperatura de Curie a sua frequência seja zero e o deslocamento do cátion *B* para fora do centro de simetria (formando um dipolo elétrico) ocorre espontaneamente. Desse modo, pode-se dizer que nos ferroelétricos *displacivos* os dipolos elétricos somem na fase paraelétrica, enquanto que nos ferroelétricos de *ordem-desordem* ainda existem dipolos elétricos na fase paraelétrica. Entretanto, na média, esses dipolos remanescentes na fase paraelétrica se cancelam. Com o objetivo de esclarecer os fenômenos associados às transições de fase, na próxima seção serão abordadas brevemente as transições de fases e suas classificações.

1.4.1 *Transição de fases*

Assim como a assimetria cristalina pode resultar no aparecimento da fases ferroelétricas, verifica-se que os efeitos térmicos também estão ligados às formas dos arranjos dos íons em um sistema cristalino (LINES, 1977; XU, 1991). Neste sentido é possível inferir que a ferroeletricidade também tem uma forte dependência com os efeitos térmicos, pois há uma modificação do sistema cristalino em função da temperatura, mesmo estando o material no estado ferroelétrico. Estas modificações são produzidas mediante agitação térmica dos íons sobre suas posições de equilíbrio, onde pode se observar que alguns íons podem obter energia térmica suficiente para sair de sua posição de equilíbrio e mudar a configuração da estrutura cristalina. Estas modificações são evidentes nas transições de fases, as quais representam uma modificação da energia total do sistema. As transições de fases são caracterizadas por uma divergência (ou descontinuidade) nas grandezas termodinâmicas, tais como energia, entropia, polarização, permissividade, calor específico, entre outras grandezas relacionadas com a energia total do sistema (LINES, 1977). Nos ferroelétricos, a temperatura característica que determina a transição de fases está relacionada com o estado de polarização do material. Em outras palavras, existem temperaturas a partir das quais os materiais ferroelétricos mudam os eixos de polarização, ou até mesmo pode se anular a polarização espontânea. Estas temperaturas são conhecidas como temperaturas de transição e temperatura de Curie, respectivamente. Ambas temperaturas estão associadas às mudanças da simetria da rede cristalina.

A temperatura de transição é caracterizada pela mudança de uma fase ferroelétrica para outra fase ferroelétrica, com diferente simetria. No entanto, a temperatura de Curie (T_C) é caracterizada pela mudança da fase ferroelétrica (não centrossimétrica) para a fase paraelétrica (centrossimétrica), anulando completamente o estado de polarização. Esta transição de fases em torno de T_C , da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica pode ser classificada como ‘normal’, ‘difusa’ e ‘relaxoras’, cujas características serão apresentadas a seguir.

Transição de fases ‘normal’

A transição de fases ‘normal’ ocorre na temperatura de Curie de forma bem definida, com um pico bem estrito da permissividade dielétrica e sem modificações dos parâmetros físicos em função da frequência de excitação (LINES, 1977), podendo ser subdividida em dois tipos a depender dos mecanismos de polarização envolvidos:

- Transição de fases tipo *displaciva*: é caracterizada pela passagem da fase ferroelétrica, devido ao deslocamento dos íons oscilantes na estrutura fora do centro de simetria, para a fase paraelétrica, onde os elétrons permanecem oscilando no centro de simetria da estrutura.
- Transição de fase tipo *ordem-desordem*: é caracterizada pela desordem estrutural para temperaturas acima da temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, permanecendo algumas regiões polares acima de T_c . Nesse caso, os íons passam a oscilar em configurações de dupla (ou múltipla) barreira de energia. Portanto, mesmo que existam efeitos térmicos, as oscilações iônicas têm que quebrar esta barreira de energia para o sistema passar completamente da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Desta forma, ainda existem regiões com estrutura assimétrica acima da temperatura de Curie, indicando a existência de algumas regiões polares.

As transições ‘normais’ também podem ser caracterizadas considerando a descontinuidade das grandezas termodinâmicas como sendo para temperatura próximas à T_c :

- Transição de fases de *primeira-ordem*: é caracterizada pela anulação da polarização espontânea de forma abrupta na temperatura de Curie, dada pela descontinuidade na primeira derivada da energia livre do sistema com relação ao campo elétrico.
- Transição de fases de *segunda-ordem*: é caracterizada por uma diminuição da polarização de forma contínua na temperatura de Curie, dada pela descontinuidade da segunda derivada da energia livre do sistema com relação ao campo elétrico, que corresponde com uma descontinuidade da permissividade dielétrica em T_c .

Os ferroelétricos ‘normais’, por outro lado, apresentam uma dependência linear da permissividade com a temperatura no estado paraelétrico, obedecendo à lei de Curie-Weiss, ($\epsilon = \frac{C}{T - T_o}$), sendo C a constante de Curie-Weiss e T_o a temperatura de transição de fases.

Transição de fases ‘difusa’

Alguns materiais ferroelétricos exibem uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica que se estende em uma ampla faixa de temperatura, a qual se caracteriza como região de transição de fase difusa (TFD). Para a TFD pode se observar um aumento da largura no pico de máxima permissividade dielétrica em relação ao comportamento observado para um ferroelétrico ‘normal’ e, portanto, é comum estudar o comportamento dielétrico em função de uma temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) uma vez que o sistema pode ser analisado como uma função de distribuição de T_c em torno de um valor médio. Do ponto de vista teórico, estes materiais não satisfazem à lei de Curie-Weiss na fase paraelétrica, apresentando uma dependência quadrática do tipo $\varepsilon \sim (T - T_m)^{-2}$, onde T_m representa a temperatura de máxima permissividade dielétrica. Neste sentido assume-se que existe uma forte contribuição da não-homogeneidade no material, resultado de flutuações compostionais, onde diferentes regiões podem possuir diferentes valores de T_c (XU, 1991).

Transição de fases ‘relaxora’

Desde a década dos anos 90, com o interesse no estudo e obtenção de novos materiais, tem se encontrado uma grande variedade de materiais com transição de fase difusa a base de estruturas tipo perovskita ferroelétrica, quando modificados com diferentes dopantes. Verifica-se que a natureza da transição de fase destes materiais é fortemente dependente da frequência do campo elétrico aplicado, cujo comportamento convencionalmente não é observado em ferroelétricos ‘normais’. Estes sistemas, onde a temperatura de máxima permissividade dielétrica varia fortemente em função da frequência do campo elétrico aplicado são conhecidos como ferroelétricos ‘relaxores’ (CROSS, 1987). Geralmente tem se conhecimento de que os ferroelétricos relaxores são compostos por inomogeneidades compostionais caracterizadas por regiões não polares e, portanto, ferroelétricas. Neste sentido, o ‘relaxor’ pode ser visto como uma matriz não polar, na qual estão embebidas regiões polares ferroelétricas. Como consequência disso, não existe uma interação de longo-alcance ferroelétrica, como observado nos ferroelétricos ‘normais’. Com o intuito de explicar o comportamento observado nos ferroelétricos ‘relaxores’, algumas teorias surgiram com o decorrer do tempo. No entanto, dada a complexidade desses sistemas a verdadeira natureza desse efeito relaxor ainda não está totalmente esclarecida.

1.4.2 Relaxação dielétrica e funções de distribuição

O fenômeno relaxação dielétrica em materiais ferroelétricos é caracterizado por uma defasagem na resposta do material (orientação dos dipolos), em relação ao um campo externo aplicado. Quando uma tensão alternada é aplicada a uma amostra, os dipolos responsáveis pela a polarização, a partir de uma determinada frequência não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico. A reversão do campo e a reorientação dos dipolos, que estão fora de fase, origina uma dissipação de energia. Ao longo de uma grande faixa de frequências, os diferentes tipos de mecanismos de polarizações, apresentados na Figura 9, causam várias regiões de dispersão, que se manifestam por anomalias para as frequências características de cada tipo de mecanismo. A dissipação de energia, que está diretamente relacionada com as perdas dielétricas, pode ser associada a processos de relaxação (ou ressonantes), que levam um tempo de resposta característico, denominado tempo de relaxação.

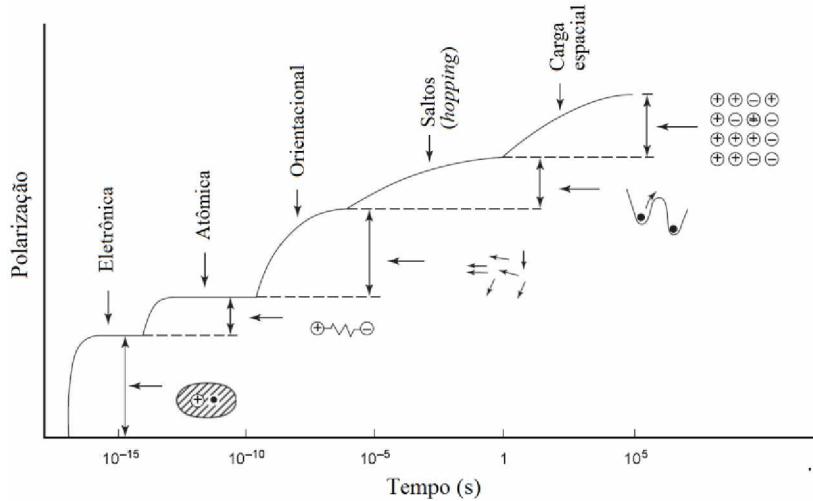


Figura 9. Variação dos diferentes tipos de polarização em função do tempo, para um campo elétrico aplicado (KAO, 2004).

Estes processos são típicos do deslocamento elástico de íons e elétrons duas posições de equilíbrio, e das perdas dipolares devido à reorientação do momento dipolar. Para materiais ferroelétricos, os mecanismos de relaxação dielétrica são muito sensíveis a fatores como, temperatura, campo elétrico, substituições iônicas, defeitos estruturais, etc. Por outro lado, defeitos estruturais podem causar modificações das interações curtas e/ou de longo alcance em materiais ferroelétricos. Vários modelos teóricos foram propostos na literatura para estudar a relaxação dielétrica em diversos tipos de materiais. Dos modelos relacionados ao estudo da relaxação dielétrica, o mais simples é o modelo de Debye, que tem em seu processo um único tempo de relaxação dipolar. A partir dele, existem outros modelos e equações empíricos para o

estudo da relaxação dielétrica como são: Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami. A seguir serão abordados brevemente estes modelos.

1.4.2.1 Modelo de Debye

O primeiro modelo proposto para a descrição da relaxação da polarização de materiais dielétricos polares foi desenvolvido por Peter Josephus Wilhelmus Debye (DEBYE, 1929). Neste modelo, foi considerado que as moléculas dipolares possuíam uma forma esférica e estão sujeitas ao atrito devido a forças viscosas no meio. Debye assumiu também que a concentração de moléculas deve ser pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas. Quando o material dielétrico polar é sujeito à ação de um campo elétrico uniforme $E(t)$, o dielétrico se polariza, urgindo no material duas contribuições para a polarização total: a primeira parte, $P_1(t)$, resulta dos processos eletrônicos e iônicos de altas frequências. A segunda contribuição, $P_2(t)$, é característica em baixas frequências e resulta de processos de orientação dipolar. Para frequências muito baixas, a orientação dipolar consegue acompanhar as variações do campo elétrico, de modo que $P_1(t) = \chi_1 \varepsilon_0 E(t)$, onde χ_1 é a susceptibilidade dielétrica relativa de altas frequências. Na medida que aumenta a frequência ocorre uma defasagem na polarização com relação ao campo elétrico (BROWN, 1956; DANIEL, 1967; FOURNIÉ, 1986), assumindo a polarização a segunda contribuição, $P_2(t)$. O modelo matemático simples proposto por Debye, que rege a variação da polarização de baixas frequências, em função do tempo assume a dependência dada pela equação 1.8, onde τ é chamado tempo de relaxação, e a grandeza $P_s(t) = \chi_2 \varepsilon_0 E(t)$ é chamada polarização de saturação, sendo χ_2 a susceptibilidade dielétrica relativa de baixas frequências e ε_0 a permissividade dielétrica do vácuo.

$$\tau \frac{dP_2(t)}{dt} = P_s(t) - P_2(t) \quad (1.8)$$

Considerando um campo elétrico alternado que varia no tempo da forma $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$, onde ω é a frequência do campo aplicado, e utilizando algumas ferramentas e aproximações matemáticas, cujo desenvolvimento não será apresentado neste trabalho, a solução da equação 1.8 pode ser expressa da forma:

$$\varepsilon^* = \chi_1 - \frac{\chi_2}{1+i\omega\tau} \quad (1.9)$$

onde ϵ^* representa uma função dielétrica complexa, chamada de permissividade dielétrica. Usando a relação $\chi = \epsilon_r - 1$, onde ϵ_r é a permissividade dielétrica relativa, definida como $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, sendo ϵ a permissividade dielétrica do meio, e realizando algumas operações matemáticas, a equação 1.9 adota a forma da equação 1.10.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.10)$$

Os parâmetros ϵ_∞ e ϵ_s representam a permissividade dielétrica de alta e baixa frequências, respectivamente. Definindo a função dielétrica complexa de acordo com a equação 1.11, onde ϵ' e ϵ'' representam a componente real e imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente, a equação 1.10 pode ser separada em suas duas componentes real e imaginária mediante as equações 1.12 e 1.13, respectivamente.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.11)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.12)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.13)$$

O comportamento adotado pelas equações 1.12 e 1.13 é mostrado na Figura 10, e é conhecido como típico de uma relaxação dielétrica do tipo de Debye.

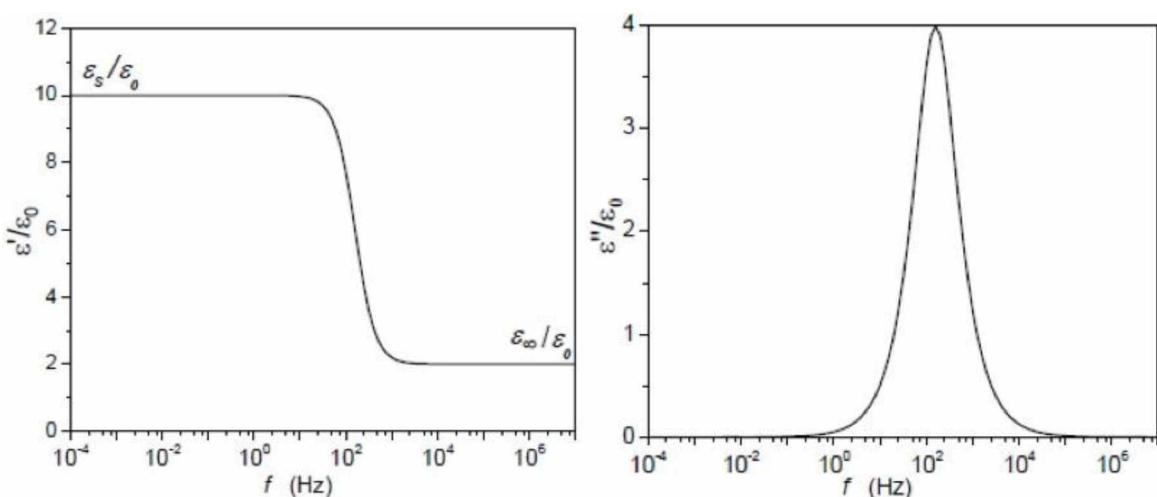


Figura 10. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência associada ao modelo de Debye.

Como se pode observar na Figura 10, para baixas frequências a permissividade real permanece constante, enquanto componente imaginária é quase zero, mostrando que os dipolos podem acompanhar facilmente às variações do campo elétrico. Na medida que a frequência aumenta, a permissividade real decresce desde do valor estático ϵ_s até o valor de ϵ_∞ para altas frequências, enquanto a componente imaginária aumenta subitamente, mostrando que os dipolos não conseguem mais acompanhar às variações do campo elétrico externo, havendo uma defasagem entre a aplicação do campo e a resposta do material. Para altas frequências o sistema não consegue responder mais ao campo elétrico, de modo que a permissividade real permanece praticamente invariável, enquanto a componente imaginária é praticamente zero (baixar perdas dielétricas). Observa-se que para um valor característico de frequências, a permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') apresenta um pico de máximo totalmente simétrico em relação à posição de seu máximo, denominado pico de relaxação dielétrica. Esta frequência é denominada de frequência de relaxação de Debye e sua posição é determinada pela relação $\omega\tau = 1$. Eliminando ω das expressões 1.12 e 1.13, se obtém a relação 1.14, que representa a equação de uma semicircunferência no plano $\epsilon'-\epsilon''$, com raio igual a $\frac{(\epsilon_s-\epsilon_\infty)}{2}$, e centro de simetria localizado em $\epsilon' = \frac{(\epsilon_s+\epsilon_\infty)}{2}$ e $\epsilon'' = 0$. Este comportamento é mostrado na Figura 11.

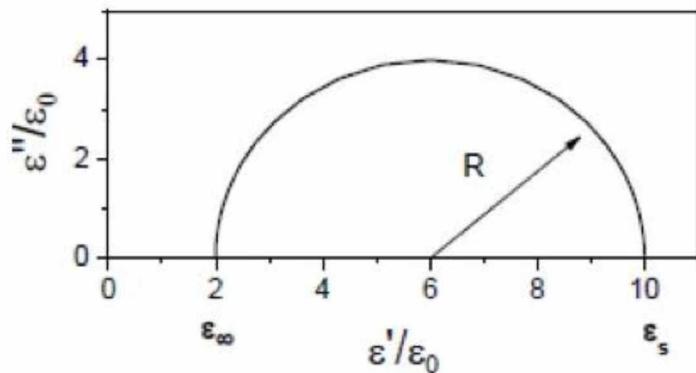


Figura 11. Representação de Argand, mostrando a dependência da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da permissividade dielétrica real (ϵ') para o modelo de Debye.

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (1.14)$$

O modelo de Debye, em teoria, é capaz de descrever só o comportamento da resposta dielétrica de substâncias dielétrica polares. Entretanto, na prática, para materiais poliméricos e cerâmicas policristalinas, por exemplo, o modelo não é capaz de descrever de forma adequada o comportamento da resposta dielétrica associado a estes sistemas uma vez que apresentam

defeitos e imperfeições estruturais e microestruturais que afetam a relaxação dielétrica, causando uma deformação do pico da componente imaginária e uma variação na inclinação da componente real. Esta dificuldade pode ser contornada com aplicação de outros modelos que permitem uma descrição mais adequada do comportamento da permissividade dielétrica.

1.4.2.2 Modelo de Cole-Cole

Como comentado na seção anterior, o modelo de Debye não é capaz de descrever o comportamento da relaxação observada na maioria dos materiais dielétricos polares reais, devido à presença de defeitos estruturais e microestruturais. Na década dos anos 40, Kenneth S. Cole (COLE, 1941), buscando alternativas ao modelo proposto por Debye de modo a descrever outros tipos de materiais, propôs um modelo empírico para descrever o comportamento dielétrico observado em certas substâncias. Este modelo assume uma dependência da permissividade complexa com a frequência da forma à apresentada na equação 1.15, onde α é um parâmetro que assume valores entre $0 \leq \alpha < 1$.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.15)$$

Observa-se que a equação de Cole-Cole é uma modificação da equação de Debye, introduzindo o expoente $1 - \alpha$, de maneira que no limite de $\alpha = 0$, a equação de Cole-Cole se reduz à equação de Debye. Uma vez que o parâmetro α é um número fracionário, a equação de Cole-Cole é entendida no sentido de uma distribuição de tempos de relaxação (BOTTECHER, 1987). Após uma série de operações matemáticas, a equação 1.15 pode ser decomposta em suas componentes real e imaginária, adotando a forma das equações 1.16 e 1.17, respectivamente.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 + \operatorname{sen}(\alpha\frac{\pi}{2})(\omega\tau)^{1-\alpha}]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}(\alpha\frac{\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[\operatorname{cos}(\alpha\frac{\pi}{2})(\omega\tau)^{1-\alpha}]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}(\alpha\frac{\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.17)$$

O comportamento das equações 1.16 e 1.17 é apresentado na Figura 12, para diferentes valores de α . Pode se observar as diferenças entre as curvas de ajustes do modelo de Cole-Cole e o modelo de Debye. Neste caso, a largura do pico da permissividade imaginária (ε'') aumenta

quando α aumenta, provocando por sua vez uma diminuição do valor máximo do pico. Na curva da permissividade real (ϵ') observa-se uma diminuição mais suavemente quando aumenta o valor de α .

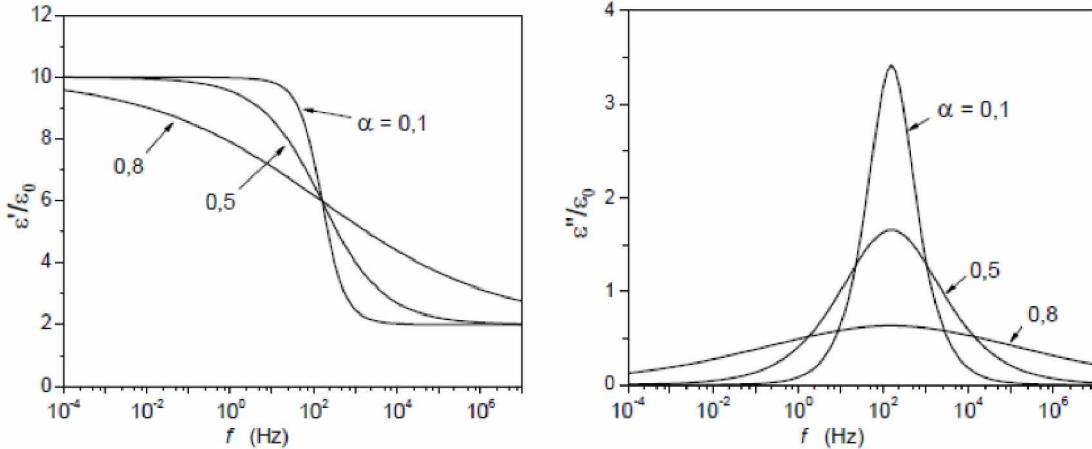


Figura 12. Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência associada ao modelo de Cole-Cole.

A representação no plano $\epsilon'-\epsilon''$ adota a forma de um arco de circunferência deformado, onde seu centro se encontra localizado no ponto $\epsilon' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}$ e $\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \tan(\alpha \frac{\pi}{2})$, com raio igual a $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \sec(\alpha \frac{\pi}{2})$, conforme mostrado na Figura 13.

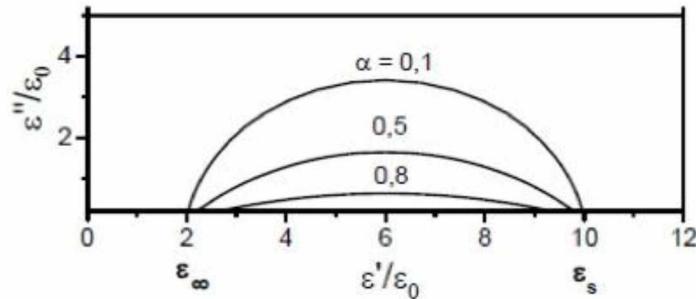


Figura 13. Diagrama de Cole-Cole, mostrando a dependência da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da permissividade dielétrica real (ϵ').

1.4.2.3 Modelos de Cole-Davidson e Havriliak-Negami

Outros modelos de relaxação foram propostos no intuito de descrever a resposta dielétrica em materiais que apresentam um comportamento dielétrico com frequência ainda mais complexo. Estes modelos, conhecidos como Cole-Davidson (COLE, 1952) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK, 1966) assumem também funções de distribuição empíricas mais gerais, porém cada uma com sua particularidade. O modelo de Cole-Davidson é uma generalização ao modelo

de Cole-Cole, introduzindo um expoente adicional (β) também fracionário, considerando também que existe uma função de distribuição de tempos de relaxação. Por sua vez, o modelo de Havriliak-Negami é uma generalização ao modelo de Cole-Davidson e oferece um ajuste muito melhor dos resultados experimentais se α e β forem escolhidos adequadamente.

1.5 Sistema BiFeO₃ (BFO)

Os estudos sobre o composto BiFeO₃ (BFO) tiveram início no começo da década de 60. Desde então o número de trabalhos publicados apresentou um aumento discreto nas publicações até início dos anos 2000 (CATALAN, 2009). A partir de então, o número de trabalhos relacionados ao BFO aumentou significativamente. Este aumento é devido aos novos desafios tecnológicos apresentados na indústrias da informática e da eletrônica. Por outro lado, do ponto de vista fundamental o interesse no estudo deste sistema foi intensificado, motivado pelo acoplamento entre as fases ferroelétrica e antiferromagnética numa ampla faixa de temperatura acima da temperatura ambiente. Considerando que para temperaturas acima da temperatura ambiente o sistema BFO é multiferróico, o torna em um potencial candidato para aplicações tecnológicas. Curiosamente, no entanto, algumas limitações para aplicações práticas podem surgir, quando dependam das propriedades multiferróicas do BFO. Por exemplo, a pesar de ter sido reportada uma polarização remanescente relativamente alta ($100\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ao longo da direção polar [111], quando comparada com ferroelétricos convencionais, observa-se que existem um acoplamento fraco entre as componentes magnéticas e elétricas, dificultando o uso deste sistema para dispositivos magnetoelétricos (CATALAN, 2009). Para colocar isto em contexto, esta é a maior polarização comutável observada em qualquer ferroelétrico com estrutura tipo perovskita, e é aproximadamente duas vezes maior do que a polarização obtida no material que talvez tem sido mais utilizado no mercado tecnológico, o PZT. Por outro lado, ao contrário do PZT, o BFO é um material que não contém chumbo em sua estrutura, proporcionando a este sistema uma vantagem em prol da saúde, segurança e preservação do meio ambiente (CATALAN, 2009). No entanto, para que tais aplicações do BFO se concretizem, devem ser eliminados alguns obstáculos importantes, tais como: alta condutividade intrínseca deste sistema e, portanto, altas perdas dielétricas, tendência à fadiga (JANG et al., 2008) e a decomposição térmica para campos elétricos próximos ao campo coercitivo (LOU et al., 2007). Uma outra limitação deste sistema para aplicações tecnológicas, é o baixo coeficiente piezoelétrico, dificultando seu uso em sistemas com dispositivos piezoelétricos. Outra aplicação possível que não faz uso das propriedades magnetoelétricas do BFO é sua emissão da radiação em altas frequências (THz), tornando-os materiais interessantes para muitas aplicações na área

das telecomunicações e segurança (TAKAHASHI, 2006; RYZHII, 2008). Consequentemente, a emissão em frequências de THz, poderia proporcionar um método ultrarrápido (tempo de resposta de pico-segundo) e não-destrutivo para leitura de memória ferroelétrica usando o BFO. Do ponto acadêmico, o estudo das propriedades estruturais e microestruturais tem sido amplamente discutida na literatura, devido a que a obtenção da fase pura do sistema é muito complicada, devido à alta volatilização do bismuto, podendo somente se obter sua estabilidade na razão $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$: 50/50, conforme mostrado no diagrama de fases do BFO proposto por Speranskaya e apresentado diagrama de fases Figura 14 (SPERANSKAYA, 1965).

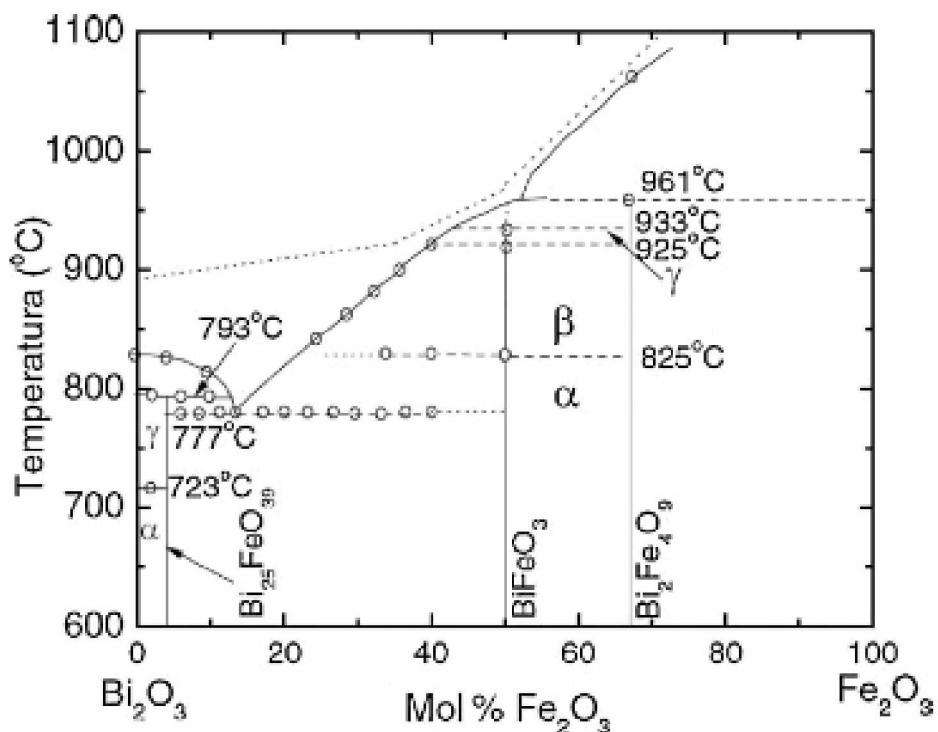


Figura 14. Diagrama de fases do sistema BiFeO_3 (SPERANSKAYA, 1965).

Devido à complexidade na formação do sistema BFO puro, os materiais baseados em BFO são muito propensos a apresentarem fases espúrias secundárias que tendem a nuclear-se nos contornos de grãos, gerando impurezas no material. Estas fases espúrias são identificadas na literatura como sendo comumente $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (PALAI, 2008) e são maioritariamente associadas às perdas de bismuto durante o processo de síntese do material, onde a evaporação do Bi_2O_3 tende a evaporar a uma temperatura inferior à temperatura de sintetização.

1.5.1 Estrutura

À temperatura ambiente o sistema BFO possui uma estrutura romboédrica com grupo pontual de simetria $R3c$, e célula unitária do tipo perovskita. Os valores reportados para os parâmetros estruturais são da ordem de $a = 3.965 \text{ \AA}$ e $\alpha = 89.3\text{--}89.4^\circ$, com polarização elétrica orientada ao longo da direção $[111]$ (KUBEL, 1990). Alternativamente, a célula unitária com estrutura romboédrica do BFO pode também ser descrita por uma representação hexagonal de referência, com o eixo hexagonal c paralelo às diagonais principais da estrutura romboédrica, com direção $[001]_{hex}$ (hexagonal) paralela à direção $[111]_{rom}$ (romboédrica). A Figura 15 mostra a célula unitária na configuração hexagonal ($R3c$) e ortorrômbica ($Pbnm$) do BFO, obtida a partir de cálculos teóricos usando primeiros princípios (LEE, 2012).

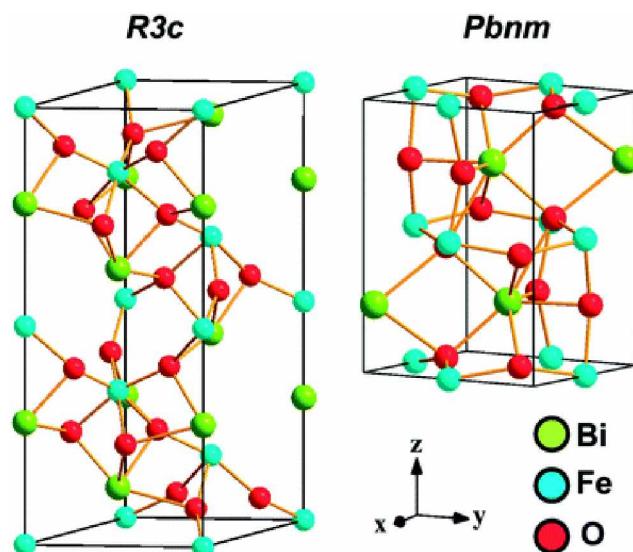


Figura 15. Representação da célula unitária do sistema BFO com estruturas cristalinas hexagonal ($R3c$) e ortorrômbica ($Pbnm$) (LEE, 2012).

Os elementos de cor azul ciano representam os átomos de bismuto, os verdes são os átomos de ferro, enquanto os vermelhos são os oxigênios. Os parâmetros da rede reportados para estrutura hexagonal são $a = 5.578 \text{ \AA}$ e $c = 13.868 \text{ \AA}$. (BUCCI, 1972; KUBEL, 1990). No sistema BFO, a polarização é causada principalmente pelo mecanismo de "lone-pair" do orbital ($6s^2$) do íon Bi^{3+} , de modo que a polarização está principalmente associada ao sítio A da estrutura perovskita, enquanto a magnetização está relacionada ao sítio B ocupado pelo íon de Fe^{3+} , originando-se um antiferromagnetismo do tipo G (NEATON, 2005). Pode-se observar nesta configuração uma alternância do spin associado ao sítio B na direção $[111]$ da estrutura tipo perovskita. Tem sido também reportado para o BFO a presença de uma superestrutura de

longo-alcance, que consiste de uma cicloide de spins de sub-redes antiferromagnéticas ordenadas. Esta cicloide apresenta um período de repetição de aproximadamente ($\sim 600\text{\AA}$) com sua propagação ao longo direção [110] hexagonal (CATALAN, 2009).

1.5.2 *Transição de fases*

É sabido que a temperatura é um fator determinante para alterar a configuração da estrutura cristalina de materiais sólidos, e o sistema BFO não foge a esta regra. Geralmente, um aumento da temperatura, assim como a adição de elementos modificadores, promove a uma variação gradual do comprimento de ligação Fe-Bi, bem como dos ângulos de ligação Fe-O-Fe. Estes fatores, temperatura e dopagem, afetam consideravelmente as propriedades magnéticas e elétricas do material. Neste sentido, algumas anomalias, associadas a diferentes tipos de transições de fases têm sido reportadas para o sistema BFO (PALAI, 2008). Têm se relatado, por exemplo, que existe uma transição de fases a uma temperatura $\sim 1103\text{K}$ (830°C), acompanhada de uma contração do volume da célula unitária e refletida como um pico na medida da permissividade dielétrica com temperatura. Esta transição de fases é identificada como sendo do tipo ferroelétrica-paraelétrica, com uma mudança da estrutura romboédrica com simetria $R3c$ para uma ortorrômbica com simetria $Pbnm$ (PALAI, 2008). Relata-se também a existência de uma transição para temperaturas próximas de 1204K (931°C), acima da qual o sistema apresenta uma estrutura cúbica com simetria $P3mm$. No entanto, como o sistema BFO é muito instável em altas temperaturas a transição de fases relatada na região de temperaturas de $\sim 1204\text{K}$ (931°C) se descompõe em fases parasitas, tais como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ou Fe_2O_3 (devido a que o Bi_2O_3 nessa temperatura encontra-se na fase líquida e não pode ser observado no experimento de difração de raios-x). De igual maneira, reporta-se uma anomalia na temperatura $\sim 643\text{K}$ (370°C) causada pelo ordenamento antiferromagnético dos spins na configuração tipo G, onde ocorre a transição de fases antiferromagnética-paramagnética, cuja temperatura é comumente conhecida como temperatura de Néel. Acima da temperatura de Néel o material perde o ordenamento magnético tornando-se paramagnético. Para mais baixas temperaturas também são observadas anomalias na medida de permissividade dielétrica nas proximidades das temperaturas de $\sim 50\text{K}$ (-223°C) e $\sim 200\text{K}$ (-73°C) que são associadas fundamentalmente ao reordenamento magnético. No entanto, por se tratarem de transições magnéticas, estas anomalias a baixas temperaturas não afetam de forma significativa as propriedades dielétricas do material. Nesta região de temperaturas, as coordenadas atômicas na célula unitária são praticamente invariáveis.

1.5.3 Aplicações

Na atualidade, no entanto, os verdadeiros propósito por detrás da maioria das pesquisas aplicadas sobre o sistema BFO estão relacionadas às aplicações magnetoelétricas e espintrônicas (BEA et al., 2008). A aplicação prática principal está voltada à construção de memórias que podem ser escritas usando uma tensão elétrica e lidas usando um campo magnético. O uso de uma tensão para escrita tem três vantagens: *i*- podem ser implementados em um circuito de estado sólido sem partes móveis, *ii*- baixo consumo de energia e *iii*- o consumo de energia pode ainda ser modulado com a espessura do material. A leitura magnética, por outro lado, tem a vantagem de ser um processo de leitura não destrutivo. Para que tais dispositivos funcionem, de fato, o estado magnético deve ser comutável eletricamente e magneticamente legível. A primeira condição é satisfeita no sistema BFO uma vez que seus domínios antiferromagnéticos estão correlacionados com a polarização ferroelétrica, o que resulta em uma rotação da magnetização associada às sub-redes adjacentes com spins antiparalelos (ZHAO, 2006; LEBEUGLE, 2008; CHOI, 2009), ou seja, o estado magnético da amostra pode ser alterado a aplicação de um campo elétrico. Por outro lado, a segunda condição não é diretamente satisfeita, porque os domínios antiferromagnéticos não podem ser facilmente lidos. Uma segunda linha de pesquisa foca o uso do BFO como compósitos em camadas, fazendo a função de barreira para a transmissão de dados na espintrônica (BEA, 2008). O sanduíche formado pelo BFO entre dois materiais ferromagnéticos resulta em uma resposta magneto-resistiva de tunelamento (BEA, 2006a). Para isso, o único requisito é que a camada de BFO seja razoavelmente isolante até as espessuras necessárias para o tunelamento. No entanto, um ingrediente adicional fornecido pelo BFO é o fato de manifestar propriedades ferroelétricas perceptíveis até espessuras de 2nm aproximadamente (BEA, 2006b) e, portanto, poderia em princípio ser usado como uma junção comutável eletricamente, de modo que o estado ferroelétrico pode controlar o estado magnético das camadas ferromagnéticas adjacentes, modificando assim a magnetoresistência de tunelamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reação de estado sólido e síntese dos materiais

Os materiais estudados no presente trabalho foram obtidos pelo método de reação de estado sólido (RES). Este método é um dos mais antigos no que se refere à síntese de materiais e se destaca por sua simplicidade de obtenção de materiais cerâmicos. O método de RES, também conhecido como método cerâmico convencional, está baseado na mistura de reagentes em forma de óxidos metálicos (ou sais e carbonatos) em proporções estequiométricas desejáveis, e expostos a um tratamento térmico em temperaturas elevadas, denominado de sinterização. O processo de obtenção das cerâmicas estudadas no presente trabalho está representado no fluxograma da Figura 16.

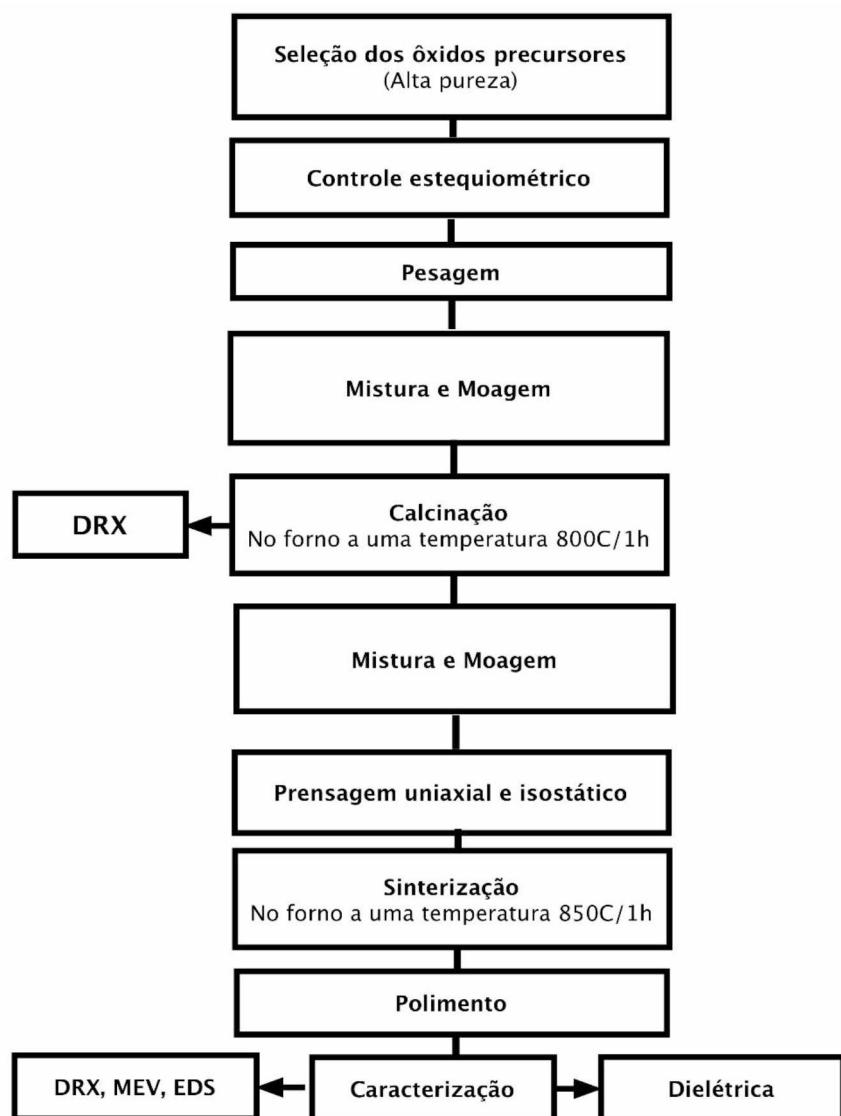
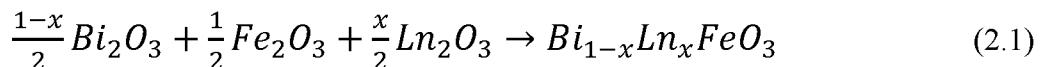


Figura 16. Fluxograma do processo de síntese das amostras de BFO, pelo método de reação de estado sólido.

As cerâmicas de BFO modificadas com terras-raras ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$), onde, $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu e Gd}$, foram preparadas de acordo com a fórmula estequiométrica representada pela equação 2.1.



A tabela 1 mostra os reagentes precursores (óxidos) de alta pureza usados neste trabalho. Após a pesagem dos precursores, os mesmos foram misturados e homogeneizados em moinho planetário de alta energia *Retsch PM100 Planetary ball-mill*, com frascos de aço de 80cm^3 de volume e bolas também de aço com 10mm de diâmetro. As condições de moagem foram otimizadas para uma proporção de massas *bolas: pó* de $40:1$, e velocidade de 300 rpm. Após a moagem, a mistura foi submetida a um processo de calcinação a 800°C por 1 hora. Após um processo de desaglomeracão, em almofariz de ágata, a mistura foi então submetida a uma prensagem uniaxial em molde cilíndrico com 10mm de diâmetro, aplicando uma pressão de 150 kgf/cm², e posteriormente as pastilhas cilíndricas foram prensadas isostaticamente a uma pressão de 35Mpa. As pastilhas foram então sinterizadas em atmosfera de ar, a 850°C durante 1 h. A tabela 2 apresenta a composição nominal de cada amostra, bem como a nomenclatura que será utilizada para cada uma ao longo deste trabalho.

Tabela 1. Relação de materiais precursores usados na preparação das amostras.

Reagentes	Fórmula	Marca	Pureza (%)	Massa (g/mol)
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	Vetec	98.00	465.9589g/mol
Óxido de ferro	Fe_2O_3	Alfa Aesar	99.99	159.6882g/mol
Óxido de lantânia	La_2O_3	Alfa Aesar	99.99	325.8092g/mol
Óxido de neodímio	Nd_2O_3	Alfa Aesar	99.99	336.4782g/mol
Óxido de europio	Eu_2O_3	Alfa Aesar	99.99	351.9262g/mol
Óxido de gadolíno	Gd_2O_3	Alfa Aesar	99.99	362.4982g/mol

A densidade relativa foi determinada pelo método de Arquimedes, mostrando valores acima de 90% para todos os casos. No intuito de estudar as propriedades físicas, técnicas como difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e análise dielétrico foram utilizadas, e cuja fundamentação será abordada na próxima seção.

Tabela 2. Composição nominal obtida para cada amostra, conforme a relação de estequiometria dada pela equação 2.1, e nomenclatura utilizada.

Composição	Nomenclatura
$\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F eO}_3$	BLFO
$\text{Bi}_{0.9}\text{N d}_{0.1}\text{F eO}_3$	BNFO
$\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{F eO}_3$	BEFO
$\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{F eO}_3$	BGFO

2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios-x (DRX)

À difração de raios-x é atualmente uma das técnicas mais poderosas de análise estrutural disponível para estudar a estrutura de sistemas cristalinos e moléculas. Esta técnica permite obter informação detalhada sobre as fases cristalinas, defeitos e orientação da rede cristalina. O uso dos raios-x no estudo da estrutura cristalina é possível devido ao fato de que esta radiação tem um comprimento de onda na faixa de 0.05 até 2.5 nm, da ordem da distância interplanar, favorecendo assim que ocorra o fenômeno de difração, onde a estrutura cristalina faz função de uma rede de difração tridimensional. Este tipo de radiação foi descoberta no ano 1895 por Roentgen (CULLITY, 2001), embora não se conhecia até então o origem da mesma (razão pela qual foi adotado o nome de raios-x). Os raios-x foram inicialmente utilizados no estudo de materiais opacos (em radiografias) devido ao seu alto poder de penetração. Esta radiação é produto da desaceleração dos elétrons ao interagir com um alvo metálico dentro de um tubo de raios catódicos, chamada comumente radiação de frenado, e da interação dos elétrons emitidos pelo anodo do tubo, com a nuvem eletrônica dos átomos do catodo, produzindo a radiação característica do material. Esta radiação característica é o produto da excitação de um elétron do átomo do cátodo que se encontra em um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto (CULLITY, 2001).

Quando o feixe de raios-x produzido no tubo de raios catódicos é modificado, de forma que fique monocromático, interage com um arranjo periódico de átomos como é o caso da estrutura cristalina, se este feixe tem comprimento de onda semelhante ao espaçamento entre os átomos, ocorre o processo de interferência construtiva em algumas direções e destrutivas em outras. Têm se que a interferência construtiva ocorre quando dos raios monocromático

permanecem em fase. Esta interferência construtiva satisfaz a conhecida lei de Bragg, a qual pode ser expressa mediante a seguinte equação 2.2.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.2)$$

Esta equação relaciona o comprimento de onda (λ) da radiação incidente, o ângulo do feixe difratado (θ) e a distância interplanar (d_{hkl}). Em resumo, a difração é um fenômeno de espalhamento, no qual contribui um número grande de átomos. Tem se que os átomos estão dispostos periodicamente em uma rede tridimensional, então os feixes espalhados por eles tem uma relação de fase definida. Esta relação de fase é tal que na maioria das direções se produz uma interferência destrutiva, mas em poucas direções ocorre a interferência construtiva e se forma um feixe espalhado. O espalhamento dos raios x por um átomo é resultante do espalhamento por cada elétron. O fator de espalhamento atômico de um elemento é proporcional ao número de elétrons que possui esse átomo. A diferença de fase na onda gerada por dois elétrons origina uma interferência parcialmente destrutiva, e o efeito resultante de interferência de todos os feixes espalhados por todos os elétrons originam uma diminuição da intensidade espalhada ao aumentar o ângulo θ . A amplitude da intensidade da radiação espalhada por uma célula unitária se obtém da soma da intensidade espalhada por todos os átomos na célula unitária, e esta soma deve levar em conta a diferença de fase entre todas as ondas espalhadas.

Os padrões de difração foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu 6000 com radiação CuK α (1.54056 Å), no intervalo de 2θ de 20–80° a um passo de 0.02°.

2.2.1.1 Método de Rietveld

Para obter informações mais detalhada referente às características estruturais dos sistemas estudados, foi usada a técnica de refinamento estrutural pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967). Este método consiste em um tratamento teórico padrão dos dados de difração coletados experimentalmente para fazer um modelo estrutural final. Basicamente, é uma ferramenta que permite estudar e interpretar a natureza estrutural de qualquer sistema, extraíndo informações detalhadas da estrutura cristalina a partir de dados de difração experimentais. O método usa um modelo matemático baseado na metodologia dos mínimos quadrados para realizar o refinamento da estrutura, até se obter o melhor ajuste entre o padrão de difração observado (experimental) e calculado (teórico), com base nos modelos simultaneamente refinados para estruturas cristalinas, efeitos de difração ótica, fatores instrumentais e outras características das amostras analisadas. Usando o princípio dos mínimos quadrados para a aproximação entre os

padrões calculados e observados, a quantidade minimizada (S , desviação quadrática média) é expressa pela equação 2.3, onde y_{iobs} e y_{ical} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para cada ponto do padrão de difração.

$$\bar{S} = \sum_i \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (2.3)$$

Um padrão de difração pode ser simulado através do uso de uma equação (*ou modelo*) que fornece a intensidade a cada passo, do tipo:

$$y_{ical} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.4)$$

onde se definem os seguintes parâmetros:

- s : fator de escala
- k : representa os índices de Miller h, k, l para as reflexões de Bragg
- L_k : parâmetro que contém os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade
- F_k : fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg
- Φ : função do perfil de reflexão
- $2\theta_i$: ângulo do i -ésimo ponto no padrão de difração
- $2\theta_k$: ângulo de Bragg calculado
- P_k : função de orientação preferencial
- A : fator de absorção
- y_{bi} : intensidade da linha da base no i -ésimo passo do goniômetro

A posição de cada reflexão é obtida a partir dos parâmetros de rede, grupo espacial e usando a lei de Bragg. O modelo inicial de refinamento requer uma aproximação razoável das muitas variáveis livres e em seguida pode ser refinado, efetivamente, através do método dos mínimos quadrados. Para um refinamento bem sucedido é necessário ter bons dados experimentais do padrão de difração, além da experiência e capacidade do usuário para selecionar corretamente a sequência de parâmetros a serem refinados. Os critérios do ajuste estão dados por coeficientes que são denominados de fatores de refinamento, tais como R_p (fator do perfil), R_{wp} (peso do fator do perfil) e χ^2 (desviação quadrática média), os quais são definidos pelas equações 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente.

$$R_p = 100 \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (2.5)$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2}} \quad (2.6)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N - M} \quad (2.7)$$

Onde M é o número de parâmetros refinados e N é o número de pontos usados no refinamento. Os principais parâmetros que devem ser ajustados simultaneamente durante o refinamento são:

- *Fator de escala*: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão de difração calculado e o observado. O refinamento deste parâmetro está relacionado diretamente com a quantidade da fase estrutural em questão.
- *Linha da base* ("background"): pode ser corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma, ou da interpolação dos pontos da base do perfil de difração mediante uma função polinomial. Esta linha fornece informação a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.
- *Perfil do pico*: Conjunto de funções em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Equações como Gaussiana, Lorentzianas e a equação que corrige a assimetria, são utilizadas para corrigir estes efeitos. A largura e a posição dos picos estão relacionados com as características de tamanho de domínio de coerente (reportadas por muitos autores na literatura como tamanho de cristalito) e à deformação da célula unitária (conhecido como *strain*), respectivamente.
- *Parâmetros da rede*: estes parâmetros são corrigidos com auxílio da lei de Bragg, onde a distância interplanar de planos sucessivos do cristal está relacionada aos índices de Miller (hkl) e, portanto, aos parâmetros da célula unitária.
- *Fator de estrutura*: os parâmetros a refinar são as posições atómicas, os fatores de deslocamento isotrópicos (ou anisotrópicos) devido à temperatura e o número de ocupação.
- *Deslocamentos*: os parâmetros de correção são os deslocamentos dos máximos de

difração devido à desfocagem do difratômetro.

- *Fatores de temperatura*: estes fatores podem absorver deficiências do modelo para a radiação de fundo, absorção e rugosidade da superfície, e mostrar discrepâncias em relação aos valores determinados por experimentos de difração. Consequentemente, os fatores de temperatura podem ser fixados em valores obtidos da literatura e um fator de temperatura global é refinado.
- *Orientação preferencial*: representa a correção de problemas gerados na preparação da amostra.

2.2.2 *Microdeformação e tamanho de domínio coerente*

Para derivar a lei de Bragg (equação 2.2) assume-se que as condições ideais são mantidas durante a ocorrência do fenômeno da difração. Estas condições podem ser descritas considerando como sendo um cristal perfeito e que os feixes incidentes são compostos por radiação monocromática e são paralelos entre si. Estas condições não existem na prática, já que devido a inclusão de impurezas e outras imperfeições, os materiais não são perfeitos. O tamanho ideal para a difração em pó depende de certa forma da perfeição do material policristalino, com tamanhos de cristalitos usualmente de 500nm até 10000nm. Se o cristal é pequeno demais, o número de planos acessíveis é também muito pequeno para que se observe um máximo de difração acentuado, e os picos no padrão de difração se tornem mais largos. Um cristal perfeito pode ser definido como sendo aquele que é composto por um arranjo periódico de átomos com comprimento de coerência infinita. Em contraposição, um cristal imperfeito é aquele que possui defeitos e imperfeições formados por impurezas, vacâncias, trincas, etc., no arranjo periódico. As imperfeições que podem surgir em um cristal são classificadas como pontuais (vacâncias, sítios intersticiais), linear (deslocamentos do defeito pontual ao longo de uma direção definida) e planar (contornos de grãos, falhas de empilhamento). Portanto, é difícil encontrar na natureza um cristal totalmente perfeito, pois sempre contém quantidades variantes e defeitos sobre condições de equilíbrio.

O alargamento do pico de difração, conforme mostrado na Figura 17, é basicamente formado por uma combinação de efeitos produzidos por fatores instrumentais (atribuídos a erros de focagem do feixe incidente), tamanho de domínio coerente e, principalmente à deformação induzida na rede (chamada por suas siglas em inglês de *strain*). Estas contribuições são introduzidas na função que caracteriza o pico de difração de forma independente. Observa-se, no entanto, que a maior contribuição à variação da largura do pico estrelada à deformação,

uma vez que esta é fortemente afetada pelos defeitos estruturais. Conforme aumenta o número de defeitos na estrutura, maior será a largura do perfil do pico de difração, revelando assim um aumento da micro-deformação.

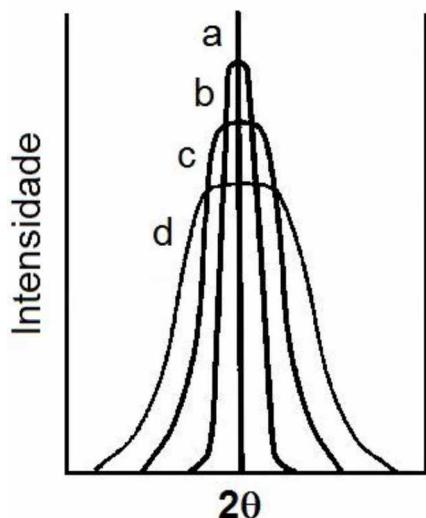


Figura 17. Largura do pico de difração de raios-x: (a) ideal, (b) devido aos efeitos instrumentais, (c) superposição dos efeitos instrumentais e os de tamanho de domínio coerente, (d) combinação dos efeitos instrumentais, de tamanho de domínio coerente e os efeitos de deformação da rede cristalina.

Para estimar o tamanho de domínio coerente são usados fundamentalmente dois modelos: o modelo de Scherrer e o método gráfico de Williamson Hall.

2.2.2.1 Método de Scherrer

O método de Scherrer é talvez o mais utilizado para determinar o tamanho de domínio coerente (ou cristalito), através dos dados de difração de raios-x experimentais (CULLITY, 2001). Este método está baseado em considerações feitas na hora de calcular o padrão de difração mediante as equações cristalográficas, onde se considera que o alongamento do pico de difração é provocado somente pelo tamanho de domínio coerente, e propõe uma relação entre o tamanho de domínio coerente e a largura dos picos de difração, mediante a equação 2.8, δ representa o tamanho de domínio coerente, β é a largura a meia altura (*FWHM-Full Width at Half Maximum*) dos picos principais de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ_β representa as reflexões de Bragg (ou ângulo de Bragg) associadas a cada pico de difração e K é um fator geométrico das partículas.

$$\delta = \frac{K\lambda}{\beta_\delta \cos \theta_\beta} \quad (2.8)$$

Este método tem como limitação que supõe somente que a largura do pico está associada ao tamanho do domínio coerente, não considerando efeitos importantes relacionados ao instrumento e deformações na estrutura cristalina.

2.2.2.2 Método de Williamson-Hall

O modelo de Williamson-Hall é uma generalização ao modelo de Scherrer, onde é considerado que o alargamento do pico de difração não só depende do tamanho do domínio coerente, mas também depende da contribuição de micro-deformações induzidas (*strain*) na rede. A contribuição à largura do pico devido ao tamanho de domínio coerente já foi descrita na abordagem da formula de Scherrer (equação 2.8). No entanto, a contribuição da micro-deformação, não abordada por Scherrer é introduzida partir da equação 2.9, onde β_η representa a largura à meia altura do pico devido ao à deformação, η é a deformação e θ é o ângulo de Bragg.

$$\beta_\eta = 4\eta \tan \theta_\beta \quad (2.9)$$

Portanto, se ambas as contribuições estão presentes na formação do pico de difração, seus efeitos combinados podem ser determinados pela convolução de ambos efeitos. A simplificação do método de Williamson-Hall radica em que ele assume esta convolução dos efeitos como uma simples soma da soma dos efeitos ao quadrado. Desta forma, a largura do pico pode ser representada pela soma das equações 2.8 e 2.9, conforme mostrado na equação 2.10.

$$\beta = \beta_\eta + \beta_\delta = 4\eta \tan \theta_\delta + \frac{K\lambda}{\delta \cos \theta_\beta} \quad (2.10)$$

Multiplicando a equação 2.10 por $\cos \theta_\beta$, temos que:

$$\beta \cos \theta_\beta = 4\eta \sin \theta_\beta + \frac{K\lambda}{\delta} \quad (2.11)$$

Na equação 2.11 λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura à meia altura, θ_β é o ângulo de Bragg, K é o fator geométrico e η é a micro-deformação da rede. Desta forma, para determinar o tamanho de domínio coerente e a micro-deformação da rede é necessário construir um gráfico de $\beta \cos \theta_\beta$ em função de $\sin \theta_\beta$. As micro-deformações presentes no material e o tamanho de domínio coerente são extraídos do ajuste linear feito sobre o gráfico com os pontos experimentais utilizando a equação 2.11. O intercepto com o eixo y representa o tamanho de domínio coerente e a inclinação da reta representa as micro-deformações.

É importante salientar, no entanto, que uma correção experimental deve ser realizada para o parâmetro β , pois erros podem ser introduzidos pelo equipamento de medidas, quando não for calibrado adequadamente. Esta correção é introduzida pela equação 2.12, onde β_i é a largura à meia altura do pico de difração de uma amostra de referência utilizada (padrão NITS) na calibração do equipamento e β_0 é a largura à meia altura do pico do padrão de difração experimental.

$$\beta^2 = \beta_0^2 - \beta_i^2 \quad (2.12)$$

Esta correção é feita usando a equação 2.12 quando a interpolação dos picos de difração é realizada através de uma função Gaussiana. Para uma interpolação por uma função Lorensiana (Cauchy) usa-se geralmente a equação 2.13, enquanto quando não se têm evidências claras da natureza do pico usa-se a equação 2.14.

$$\beta = \beta_0 - \beta_i \quad (2.13)$$

$$\beta = \sqrt{(\beta_0 - \beta_i) \sqrt{(\beta_0^2 - \beta_i^2)}} \quad (2.14)$$

A amostra padrão utilizada para calibrar o difratômetro de raios-x usado neste trabalho foi o hexaboreto de lantânia (LaB_6 , padrão NIST), a qual possui um valor de β_i aproximadamente igual a 0.004.

2.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa, seguida do microscópio ótico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios óticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente (DEDAVID, 2007). Os microscópios óticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Em 1925 De Bloglie mostrou o caráter dual onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia (DEDAVID, 2007). A energia pode ser comunicada aos elétrons por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo $\sim 50\text{kV}$, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda = 0.005\text{A}$) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto, podem ser usados como uma fonte de iluminação. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, com ajuda destes elétrons como fonte de iluminação é possível formar imagens de alta resolução. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) tornou-se desde então uma excelente alternativa para obtenção de imagens de alta resolução no estudo de materiais. Esse tipo de equipamento é capaz de produzir imagens de alta ampliação até (300.000x) e alta resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungsténio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de até 30kV. Essa variação de tensão permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (elétrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao elétrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes de elétrons em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (DEDAVID, 2007). Esta técnica pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e, para algumas configurações, identificação dos elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é muito abrangente, incluindo áreas como biologia,

odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

Se tratando de materiais sólidos, esta técnica é muito versátil para observação e análise de características microestruturais. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 200–500nm são geralmente obtidos por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa mais avançada são capazes de alcançar maior resolução (DEDAVID, 2007). Outra característica importante desta técnica é a aparência tridimensional das imagens obtidas, resultado direto da grande profundidade de campo. Por outro lado, permite também o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem ótica. O princípio desta técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de amostras sólidas, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungsténio aquecido, operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1kV a 50kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com uma largura menor do que 4nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fôtons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção (e, portanto, a resolução espacial) depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo, elétrons retroespelhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespelhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa de menor energia.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de

um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespelhados. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material analisado. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ($< 50\text{eV}$), e formarão imagens com alta resolução (3–5nm). Na configuração física dos MEVs comerciais somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície da amostra podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação da imagem no MEV. Os elétrons secundários, ou elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um caminho livre médio de 2 a 20nm e, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemittidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície. Por outro lado, os elétrons retroespelhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespelhados com energia próxima à dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal do elétron retro-espelhado (Back-Scattering Electron, BSE, por sua sigla em Inglês). Os elétrons retroespelhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Portanto, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE, resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra, é proveniente de uma região do volume da interação, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atómico dos elementos presentes na amostra). Outros tipos de interações podem também ser obtidas pela incidência do feixe primário na amostra, no entanto não serão abordadas neste trabalho pois não irão aportar informação de importância no estudo a realizar.

As propriedades microestruturais foram investigadas usando um microscópio *JEOL JSM-840*, acoplado a um analisador *EDS Steroscan 260*.

2.2.4 Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS)

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-x característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-x característicos são específicas do número atómico da amostra, e o seu comprimento de onda, ou

sua energia, podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação (DEDAVID, 2007). Espectros de raios-x podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogénio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico é fraca na região de baixa energia, onde as perdas por absorção na amostra são elevadas. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados por estequiometria. Os raios-x emitidos da amostra, devido ao bombardeio de elétrons do feixe, podem ser detectados pelo espectrómetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido (detector de silício). O detector de raios-x e o MEV são concepções alternativas de projetos do mesmo instrumento, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-x, além da emissão de outras partículas, tais como os elétrons retroespelhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raios-x detectado, bem como da natureza do material. Através da análise dos picos obtidos no espectro podem-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam raios-x característicos podem ser utilizados: por energia dispersiva (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS; do Inglês, *wavelength-dispersive x-ray spectroscopy*). Será discutida neste estudo somente a técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), pois o microscópio utilizado para análise microestrutural das amostras já possui o módulo de EDS *Steroscan 260* acoplado.

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h\nu$, onde h é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-x atingem o detector quase que simultaneamente, e o processo de medida é muito rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. No caso do WDS, a separação dos raios-x é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A lei de Bragg (equação 2.2) fornece a relação entre o comprimento de onda de raios-x e o ângulo crítico (θ) de incidência do feixe, para a interferência construtiva. Na configuração de um microscópio eletrônico podem-se acoplar os dois detectores de raios-x (EDS e WDS), que permitem coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários. A região analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto específico, área ou linha selecionada na imagem. O detector é capaz de determinar a energia dos

fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abcissa (eixo x) sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada (eixo y) o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos. A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das linhas produzidas. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma linha neste domínio energético. É importante salientar que os elementos em quantidade inferior a 0.2% em massa podem não ser detectados, de acordo às limitações do equipamento utilizado. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li) e berílio (Be), por exemplo, não poderão ser detectados pelas técnicas citadas. Por outro lado, é importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se deseja analisar. É possível conhecer, por meio de cálculos complexos, as quantidades respetivas dos diferentes elementos analisados.

A determinação das percentagens dos elementos por microanálise de raios-x é uma operação possível no microscópio eletrônico, existindo vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra. O método mais simples não usa padrões de difração, onde a análise realizada é semiquantitativa usando um padrão de quantificação. O princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a linha. A quantificação consiste, portanto, em medir a superfície dos picos que se têm previamente identificada a ser atribuído um coeficiente, e então calcular as percentagens. Algumas dificuldades, no entanto, são encontradas que afetam a análise e fazem variar a superfície dos picos, tais como:

- Tensão de aceleração
- Natureza dos outros elementos presentes com os quais se faz a quantificação: as linhas de um elemento podem ser mais ou menos absorvidas pelos outros elementos que estão presentes no volume analisado
- Distribuição dos elementos no volume analisado (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para os elementos distribuídos de forma homogénea. Especial atenção deve se prestar, portanto quando analisados materiais com múltiplas fases)
- Geometria da superfície analisada (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para superfícies planas e polidas).

Na prática, para determinar a área dos picos é preciso fazer a deconvolução do espectro. Esta operação consiste em fazer seguir os contornos do espectro por uma curva matemática

sobre a qual serão efetuados os cálculos desejados. É necessário, ainda, efetuar uma correção sobre as superfícies medidas de maneira a levar em conta as diferentes interações físicas que intervêm no material. Por exemplo, pode-se utilizar a correção “ZAF”, que permite levar em conta a influência do número atômico dos elementos sobre a eficácia da excitação e da detecção (*fator Z*), da probabilidade que os raios-x sejam absorvidos antes mesmo de ser detectados (*fator A*) e da contribuição dos raios-x emitidos por um outro elemento (fluorescência secundária, *fator F*). A análise quantitativa consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios-x da amostra em estudo e de um padrão apropriado. Quando a composição do padrão é próxima da composição da amostra, os efeitos da matriz sobre a intensidade são insignificantes e a análise se reduz à comparação das intensidades observadas. Entretanto, na maioria dos casos utilizam-se padrões de elementos puros porque é possível caracterizá-los com bastante precisão, mas nestes casos a precisão da análise depende essencialmente do modelo de correção.

Então pode se concluir que o EDS é um acessório essencial no estudo da caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que material está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfico e estudo petrológico na geociência, por exemplo. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas compostionais de elementos desejados.

2.2.5 *Resposta dielétrica*

A ferroelectricidade está diretamente relacionada com a polarização elétrica, fenômeno que se refere ao deslocamento de cargas positivas e negativas (átomos ou moléculas), formando dipolos elétricos (JAFFE, 1971). A polarização macroscópica se define como sendo a soma de

todos os momentos de dipolo elétrico (\vec{p}_i) por unidade de volume (V), de acordo com a equação 2.15.

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{p}_i}{V} \quad (2.15)$$

Esta polarização macroscópica pode ser relacionada com o campo elétrico externo, mediante a susceptibilidade dielétrica (χ), conforme mostra a equação 2.16.

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.16)$$

Da teoria eletromagnética nos meios (KITTLE, 1971), sabe-se que a suscetibilidade é associada à permissividade dielétrica pela relação $\chi = \epsilon_r - 1$, sendo ϵ_r a permissividade dielétrica relativa, definida como $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, onde ϵ é a permissividade dielétrica do meio e ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo. Este resultado se obtém de considerar que, quando um material dielétrico se encontra sob a ação de um campo elétrico externo, se produz uma polarização e consequentemente surge um vetor deslocamento elétrico (\vec{D}), que se expressa mediante os vetores fundamentais \vec{P} e \vec{E} , mediante a equação 2.17.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.17)$$

Considerando a relação 2.16 e 2.17, pode se obter uma outra representação do vetor deslocamento elétrico, diretamente em função do campo elétrico como $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$. A permissividade elétrica de um material (ϵ), geralmente pode ser afetada pela presença de um campo elétrico externo, e em muitos casos depende fortemente da frequência do campo elétrico aplicado, da estrutura química e da concentração de defeitos do material. De modo geral para dielétricos isotrópicos, a permissividade é uma constante e existe uma dependência linear entre o deslocamento elétrico e o campo elétrico. No entanto, para sólidos não lineares, como os ferroelétricos, a permissividade é um tensor de segunda ordem, de modo que para meios anisotrópicos, o deslocamento elétrico e o campo não têm necessariamente a mesma direção, o sistema pode ser descrito mediante a relação $\vec{D}_i = \epsilon_{ij} \vec{E}_j$, sendo $i, j = 1, 2, 3$ associados com as direções dos vetores \vec{D} e \vec{E} .

No caso de um material dielétrico ideal, a polarização elétrica macroscópica, é o resultado de todas as contribuições microscópicas das polarizações locais, as quais são produzidas por diferentes mecanismos (KITTLE, 1971):

- Polarização eletrônica: O campo elétrico causa uma deformação ou translação da distribuição original, simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos em relação ao núcleo

- Polarização atômica (ou iônica): O campo elétrico faz com que átomos ou íons de uma rede poliatômica sejam deslocados relativamente uns aos outros. Isso é essencialmente a distorção do modo normal de vibração da rede.
- Polarização dipolar: Ocorre somente em materiais polares, que consistem em moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. O campo elétrico causa uma reorientação dos dipolos na direção do campo.

Quando um campo elétrico alternado é aplicado, a permissividade dielétrica se torna uma grandeza complexa (ϵ^*), dada pela equação 1.10, sendo ϵ' a permissividade dielétrica real e ϵ'' a permissividade dielétrica imaginária, também conhecida como fator de perdas dielétricas, e está relacionada com a dissipação de energia que ocorre no material durante a orientação dos dipolos (KITTEL, 1971). O fato de que a permissividade dielétrica possua uma componente imaginária significa que quando aplicado um campo elétrico externo alternado o vetor deslocamento não consegue acompanhar a variação do campo, surgindo uma diferença de fase entre eles devido aos efeitos inerciais e perdas associadas com entes polarizáveis do material dielétrico, existindo uma diferença entre o campo aplicado e a resposta do sistema. A diferença de fases entre estas contribuições pode ser obtida como o quociente entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica, dada pela equação 2.18, e é denominada de perdas dielétricas, onde δ_e representa o ângulo de fases.

$$\tan\delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.18)$$

As perdas dielétricas do material estão diretamente relacionadas com a potência média dissipada no material dielétrico. O ângulo de fases (δ_e) mede justamente a defasagem entre os vetores \vec{D} e \vec{E} , de maneira que a perda energia é proporcional à parte imaginária da permissividade dielétrica. Portanto, costuma-se chamar ϵ'' e δ_e como fator de perdas e ângulo de perdas dielétricas, respectivamente. Estas perdas dielétricas podem ter várias origens, tais como atrito entre dipolos no processo de reorientação, relaxação de cargas espaciais, assim como movimento de portadores de cargas livres devido à existência de defeitos e impurezas no material. Para estudar as propriedades elétricas e dielétricas eletródos de prata foram depositados aplicados sobre as duas superfícies opostas das amostras. As caracterizações dielétricas, foram realizadas em uma ampla faixa de temperatura (desde temperaturas criogênicas até 300K) e frequência (100Hz–1MHz), usando uma ponte *LCR HP 4284A*. As componentes real e imaginária da permissividade foram obtidas indiretamente, a partir da componente real e imaginária da admitância (GUERRA, 2004), que são fornecidos diretamente pelo equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSÃO

3.1 Propriedades estruturais

3.1.1 Difração de raios-x

A caracterização de DRX foi realizada em duas etapas. Inicialmente se procedeu à obtenção do padrão de difração dos pós calcinados, para identificação da fase do sistema estudado. A Figura 18 mostra os padrões de difração de DRX das amostras calcinadas, para todas as composições estudadas. Na parte inferior da Figura foi acrescentado o padrão de difração teórico do sistema BFO puro, tomado da base de dados de cristalografia DATA-CAPES, usando a ficha técnica ICSD-15299 (MOREAU, 1971).

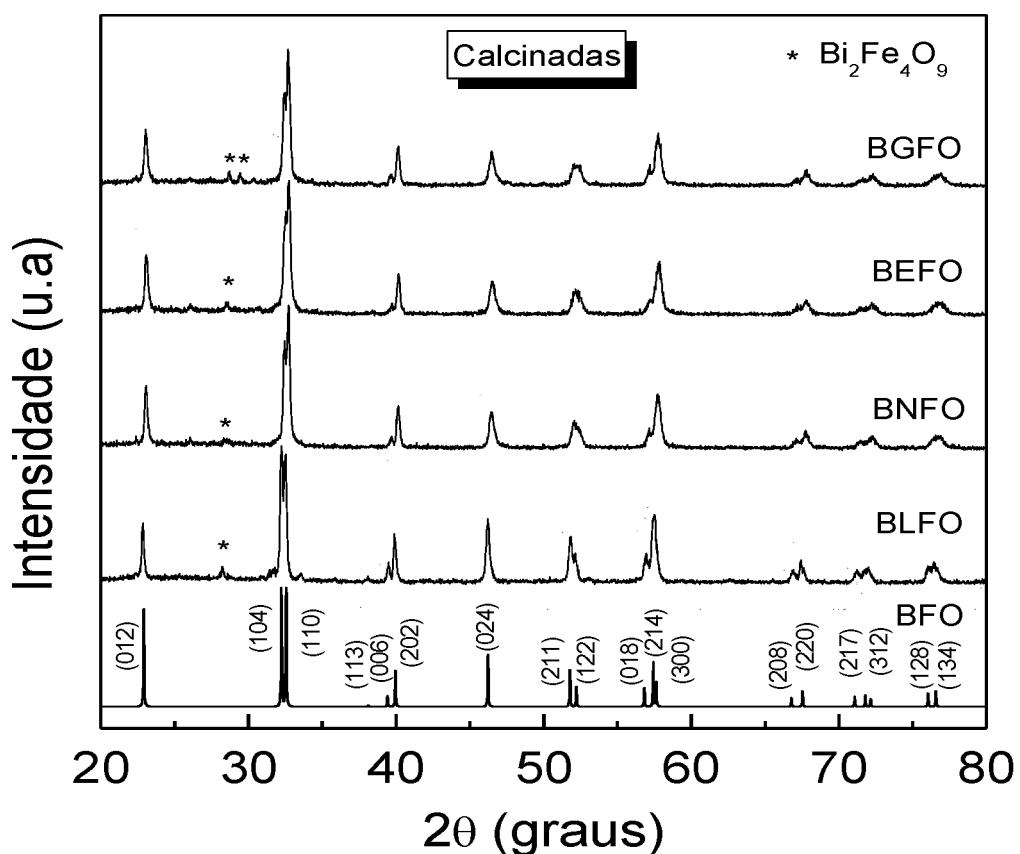


Figura 18. Padrões de DRX das amostras calcinadas.

Comparando os resultados obtidos para as amostras de BFO dopadas com terras-raras, com o padrão teórico, pode-se confirmar a formação da fase ferroelétrica com estrutura romboédrica ($R\bar{3}c$) para todos os casos. No entanto, se observa a presença de alguns picos adicionais na região de 25° a 30° que correspondem com a formação de uma fase espúria não ferroelétrica. Esta fase espúria, identificada como $Bi_2Fe_4O_9$ (YUN, 2003) pode estar associada

ao fato de que na etapa de calcinação, apesar de formar a fase ferroelétrica desejada, a reação pode não ter ocorrido completamente, sendo necessário a aplicação de energia térmica adicional para a conformação total da fase. Vale destacar que as condições de calcinação foram limitadas em temperatura, uma vez que o bismuto é altamente volátil, dificultando a formação da fase desejada para maiores tempos de tratamento. No entanto, este processo de formação da fase pode ser completado durante a etapa de sintetização em temperaturas mais elevadas. A Figura 19 mostra as medidas de DRX das composições estudadas, para as amostras sintetizadas, mostrando-se novamente o padrão de difração teórico do BFO puro, para efeitos de comparação. As mesmas condições de medidas da calcinação foram utilizadas para as amostras sinterizadas.

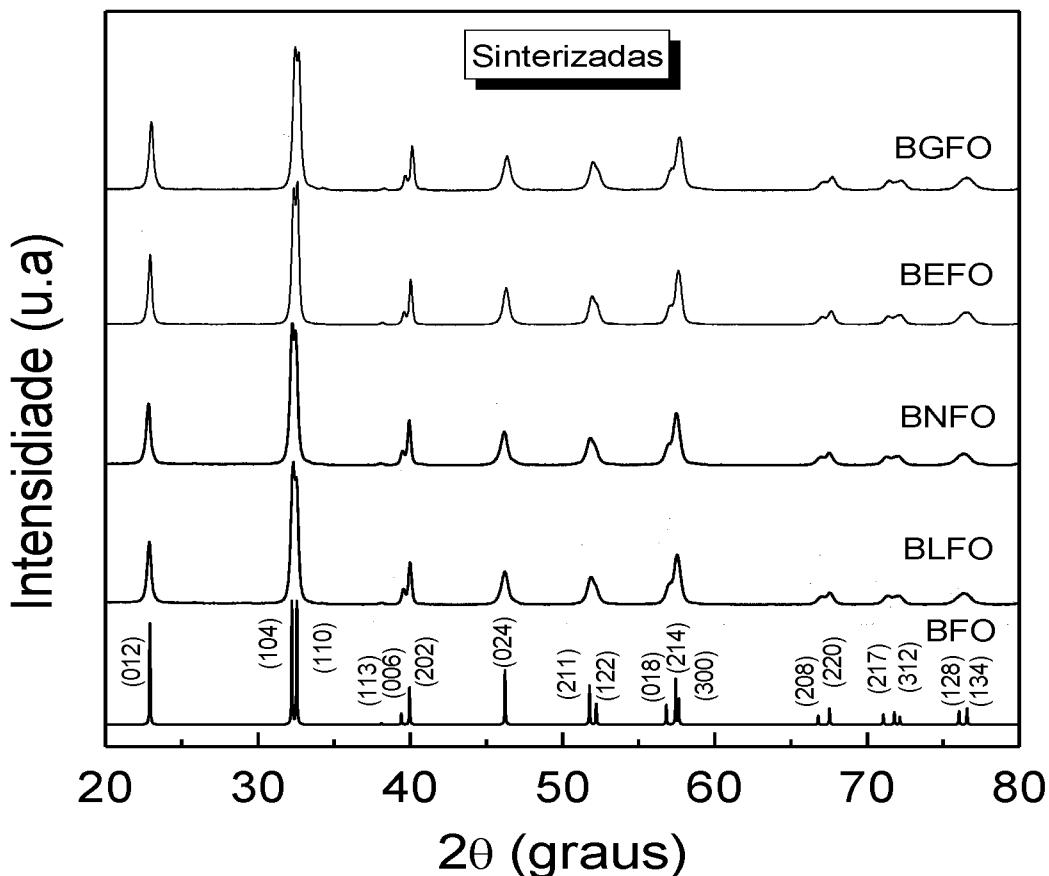


Figura 19. Padrões de DRX das amostras sintetizadas.

Pode-se confirmar, a partir dos resultados obtidos na Figura 19, não só a presença totalitária da fase desejada, mas também a eliminação da fase secundária que estava presente nas amostras calcinadas para o sistema BFO dopados com terras-raras. Este resultado torna-se relevante, uma vez que existem poucos trabalhos reportados na literatura onde a formação da fase ferroelétrica do BFO sem a presença de fases espúrias é obtida satisfatoriamente, devido à

alta volatilização do bismuto, fato que revela que as condições de síntese das amostras preparadas neste trabalho foram otimizadas.

3.1.2 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

Conforme descrito na seção de materiais e métodos, o método de Rietveld foi utilizado como ferramenta para refinamento estrutural no intuito de obter informações mais detalhadas das propriedades estruturais. Para tanto, os padrões de difração das amostras sintetizadas foram refinados usando o programa GSAS (LARSON, 2004), seguindo as seguintes condições de refinamento: geometria de Bragg - Brentano, com somente uma fase; a função que descreve o pico de difração, neste caso foi ajustada mediante uma função Pseudo-Voigt. O modelo estrutural usado para o refinamento foi tomado da base de dados de cristalografia DATA-CAPES, usando a ficha técnica ICSD-15299, que se corresponde com um sistema romboédrico com simetria $R\bar{3}c$ (MOREAU, 1971). Como o programa GSAS não trabalha na base romboédrica, se tomou como referência a base análoga hexagonal, com parâmetros de rede, $a = b = 5.587(6)$ Å e $c = 13.867(1)$ Å, com $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Além disso, foram também introduzidas as posições da base de cinco átomos do sistema de estudo, que correspondem com a estrutura tipo perovskita com formula química ABO_3 . Os resultados obtidos do refinamento são mostrados nas Figuras 20, para as amostras BLFO (a), BNFO (b), BEFO (c) e BGFO (d), respectivamente.

Os símbolos representam o padrão de difração experimental, as linhas sólidas de cor preta representam o padrão de difração calculado (teórico) mediante as equações envolvidas no método de Rietveld, as linhas sólidas de cor azul representam a diferença entre o padrão experimental e o padrão calculado, enquanto as barras verticais representam as reflexões de Bragg. Como se pode observar nas Figuras 20a a 20d os resultados do refinamento pelo método de Rietveld revelou um bom ajuste dos dados experimentais com os teóricos. Este resultado é confirmado com os parâmetros obtidos do refinamento (R_{wp} , R_p e χ^2), que caracterizam a qualidade do processo de ajuste, e são apresentados na tabela 4. Valores de χ^2 inferiores a 10 são esperados para um processo de refinamento bem-sucedido, o que confirma a qualidade do refinamento estrutural obtido para as amostras estudadas.

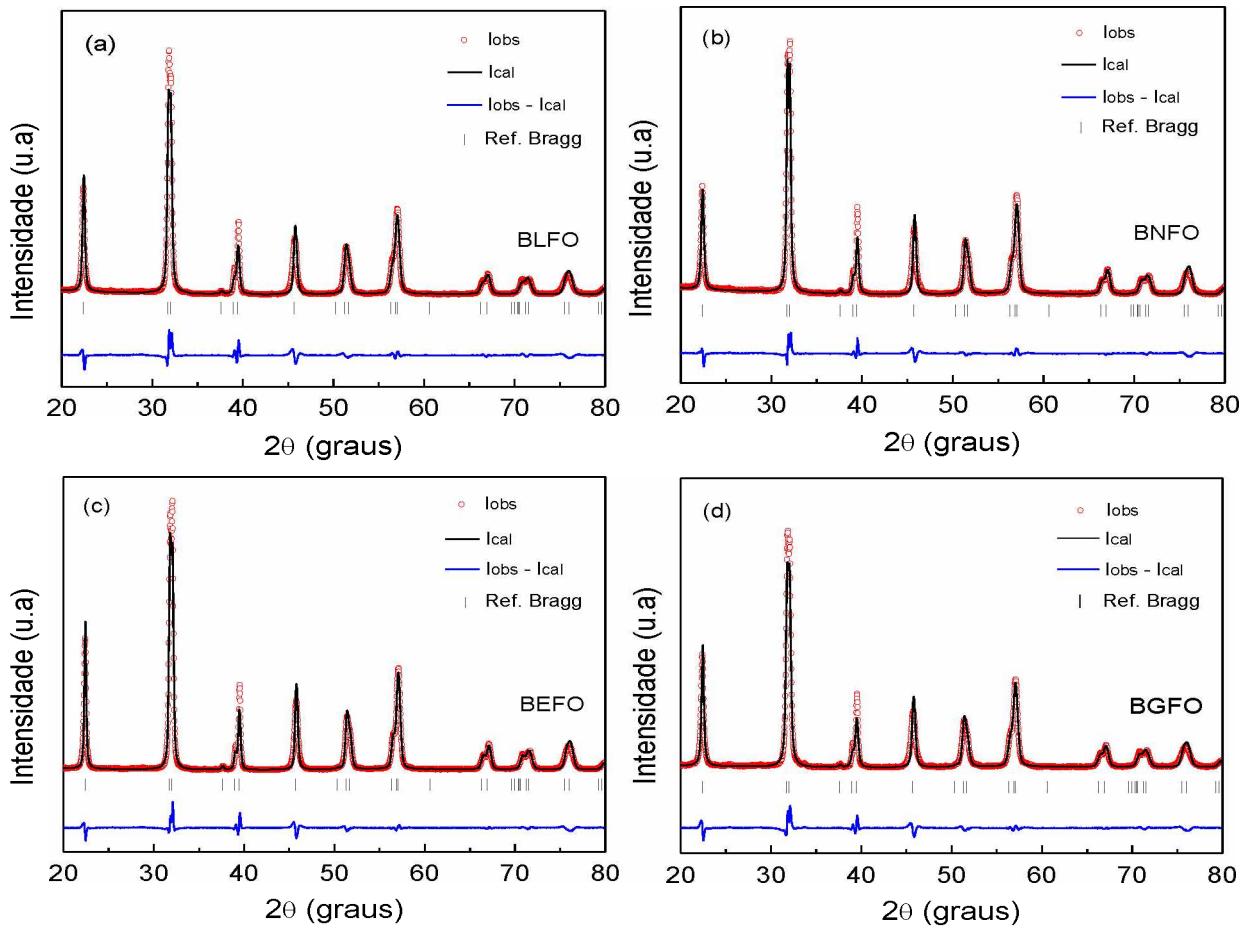


Figura 20. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de BLFO (a), BNFO (b), BEFO (c), BGFO (d).

Observa-se ainda nas Figuras 20a–20d que a maior diferença entre os padrões experimentais e teóricos ocorreram para baixos ângulos, uma vez que nesta faixa acontece a maior influência dos efeitos produzidos pela assimetria do perfil (dada pelas microdeformações), a divergência axial, largura finita da fonte de raios-x, bem como fenômenos de absorção que influem de maneira significativa na forma, intensidade, posição e largura dos picos de difração (ROBERT, 1992; CHEARY, 2004). Os valores obtidos para os parâmetros de rede e volume da célula unitária, a partir do refinamento estrutural, também são reportados na tabela 3, revelando uma mudança no valor dos parâmetros a e c , para as diferentes composições, com uma variação no volume da célula unitária (V). Para efeitos de comparação, os valores dos parâmetros de rede para o sistema BFO puro, extraídos de trabalhos reportados na literatura, foram também incluídos na tabela 3 (MOREAU, 1971). Para melhor analisar a variação do volume, com os diferentes íons de terras-raras, foi plotado o volume da célula unitária em função do raio iônico dos elementos utilizados como dopantes na estrutura do BFO.

Tabela 3. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld para todas as amostras sintetizadas, incluindo os parâmetros de rede do modelo teórico (BFO) tomado da base de dados de cristalografia DATA-CAPES, usando a ficha ICSD 15299.

Sistema	a (Å)	c (Å)	V (Å 3)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
BLFO	5.583(7)	13.844(3)	373.80(0)	10.3	10.3	7.86
BNFO	5.580(6)	13.838(7)	373.23(8)	12.4	9.6	5.47
BEFO	5.577(1)	13.831(4)	372.57(0)	11.8	9.2	6.35
BGFO	5.581(2)	13.847(2)	373.54(8)	12.4	9.7	5.04
BFO	5.587(6)	13.867(1)	374.94(0)	-	-	-

Para todos os casos, foi considerado o raio iônico dos elementos em posições dodecaédricas (número de coordenação 12), ocupando a posição do sítio A da estrutura perovskita (SHANNON, 1976). O resultado é mostrado na Figura 21, onde por simplicidade, e para manter a mesma representação da configuração de ordenamento desses elementos na tabela periódica, no eixo x o raio iônico foi representado de forma decrescente para a direita.

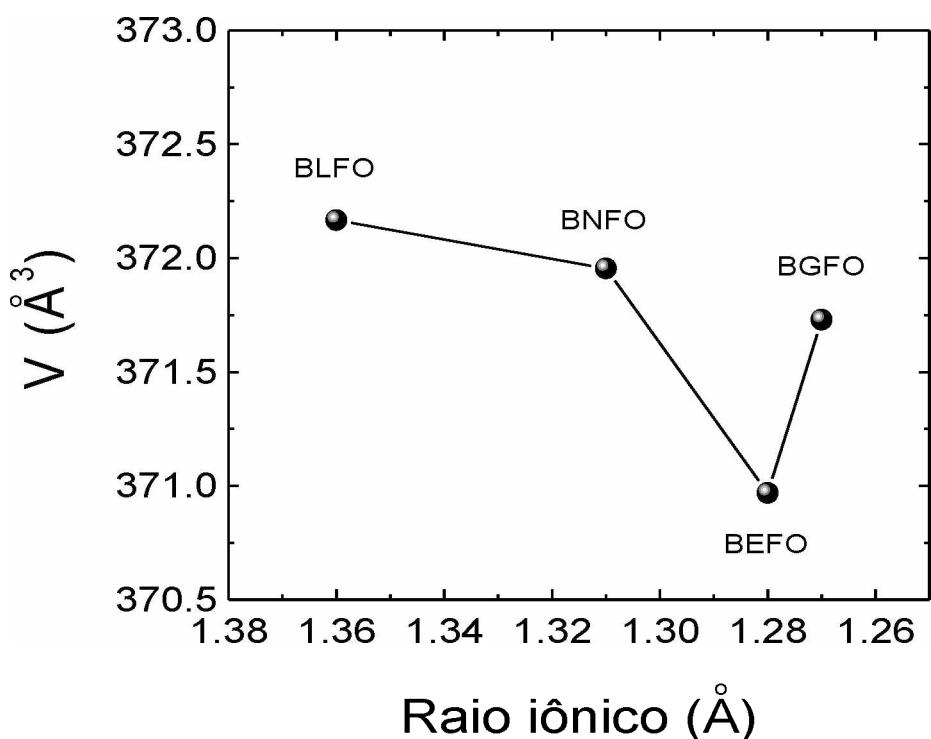


Figura 21. Dependência do volume da célula unitária com o raio iônico dos elementos dopantes.

Pode-se observar claramente na Figura 21 que, para todos os casos os valores obtidos foram inferiores ao volume da célula unitária do BFO puro, mantendo-se uma tendência de

diminuição do volume ao diminuir o raio iônico da terra-rara, até 1.28Å, correspondente com o íon Eu³⁺. Este resultado é esperado, uma vez que para todos os casos o raio do íon é inferior ao raio iônico do Bi³⁺ (1.43Å), elemento que está sendo substituído pelos íons dopantes. Conforme reportado na literatura, a diminuição do raio iônico favorece a uma contração da célula unitária, para manter a estabilidade estrutural (DENTON, 1991; JACOB, 2012). No entanto, observa-se uma tendência anômala para o íon Gd³⁺, dada por um aumento do volume para a amostra BGFO, em relação as amostras BGFO, BNFO e BEFO. Uma vez que o raio iônico do íon Gd³⁺ é ainda menor que o raio iônico dos elementos La³⁺, Nd³⁺ e Eu³⁺, espera-se que o volume fosse ainda menor para a amostra BGFO (KUO et al., 2004). Portanto, este comportamento sugere que o elemento Gd³⁺ pode estar entrando no sítio B da estrutura perovskita, ocupado pelo íon de Fe³⁺, com raio iônico de 0.69Å (número de coordenação 6) inferior ao raio iônico do Gd³⁺, promovendo um aumento do volume da célula unitária. Este resultado indica que o íon Gd³⁺ manifesta características anfotéricas para a concentração estequiométrica usada neste trabalho. Este comportamento anfotérico do gadolínio, embora tenha sido reportado na literatura para outros sistemas tais como BT e PT, e em maiores concentrações de dopagem (TSUR et al., 2001), não tem sido reportado na literatura para o sistema BFO.

3.1.3 Método de Williamson-Hall: Análise de micro-deformações

Com o objetivo de estudar com maior profundidade o efeito observado no volume da célula unitária, foram utilizados os mesmos resultados do refinamento estrutural de cada amostra para determinar as microdeformações e a influência de cada elemento de terra-rara. Para tanto, foi utilizado o método de Williamson-Hall uma vez que o método de Scherrer não oferece as informações necessárias devido a que não são realizadas as correções correspondentes à deformação do pico devido a erros instrumentais. Procedendo com a metodologia descrita na seção 2.2.2.2, foram determinadas as microdeformações para todas as composições estudadas e o resultado é mostrado na Figura 21, com a dependência da microdeformação (η) com o raio iônico dos elementos de terras-raras usados como dopantes. Pode-se observar da Figura 22 que a micro-deformação obtida para as cerâmicas estudadas diminui com a diminuição do raio iônico até 1.28Å, que se corresponde ao raio iônico do íon Eu³⁺, e depois aumenta para o íon Gd³⁺. O decréscimo de η com a diminuição do raio iônico pode ser explicada com relação à variação da concentração de defeitos na estrutura. Devido à alta volatilização do bismuto durante o processo de sinterização, existe um excesso de cargas negativas e, portanto, são geradas vacâncias negativas na estrutura perovskita, para compensar a neutralidade da carga. Este efeito, que tem sido amplamente reportado na literatura (SIMÕES,

2009) e associado com vacâncias de oxigênio, é reduzido com a substituição do íon bismuto por um íon de terra-rara, uma vez que a perda de cargas positivas é compensada com a inclusão dos cátions de terras-raras por serem elementos isso-valentes com o íon bismuto.

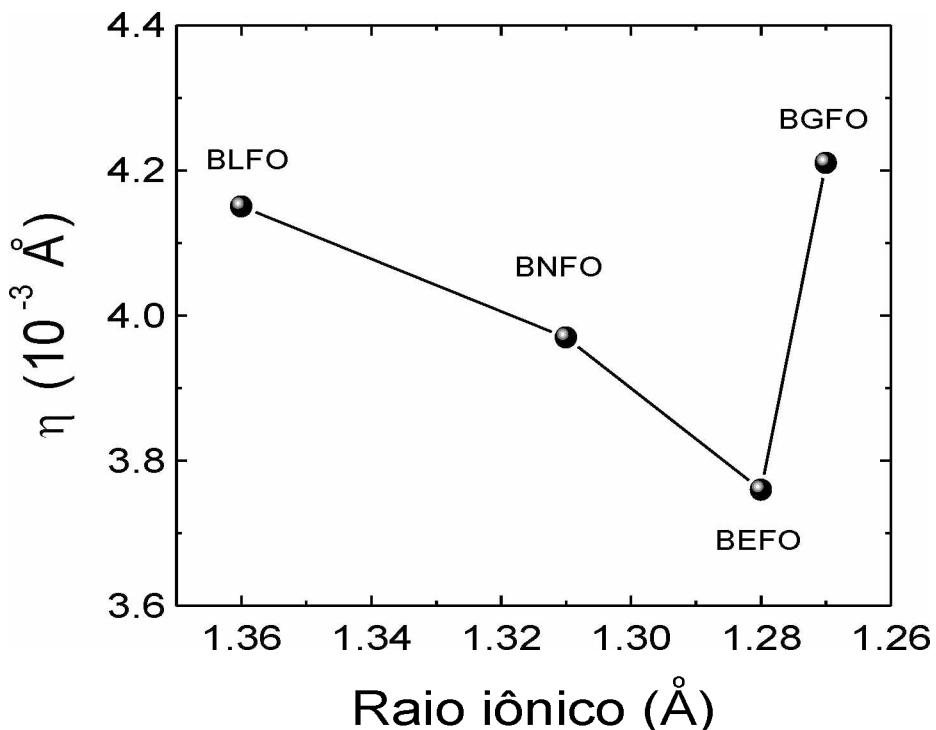


Figura 22. Dependência da micro-defromação com o raio iônico dos elementos dopantes.

Desta maneira, com a inclusão dos íons de terras-raras ocorre uma diminuição das vacâncias de oxigênio na estrutura. Observa-se, no entanto, que a microdeformação diminui com o decréscimo do raio iônico até 1.28Å, o que sugere que a diminuição do raio iônico favorece ainda mais a diminuição da concentração de defeitos por vacâncias, uma vez que, conforme discutido na seção 2.2.2.2, o aumento (ou diminuição) das microdeformações estão diretamente relacionadas ao aumento (ou diminuição) dos defeitos estruturais. Por outro lado, seguindo esta ideia, o aumento da microdeformação para o íon Gd^{3+} , de menor raio iônico (1.27Å) é um indicativo de um aumento da concentração de defeitos na estrutura, contrário ao comportamento observado anteriormente. Neste sentido, se o mecanismo de defeitos por vacâncias diminui ao substituir o íon bismuto por uma terra-rara, o aumento dos defeitos com a inclusão do íon gadolínio é um forte indicativo de que o mesmo possa estar ocupando o sítio *B* da estrutura perovskita, substituindo o íon ferro (Fe^{3+}), diferentemente como ocorre com os outros íons de terras-raras de maior raio iônico. Este comportamento está em acordo com o resultado obtido pelo refinamento estrutural (seção 3.1.2), com a variação do volume da célula unitária (Figura 21), onde foi inferido o caráter anfotérico do íon gadolínio, podendo ocupar

simultaneamente os sítios *A* e *B* da estrutura perovskita. Assim, se o íon gadolínio está parcialmente ocupando o sítio *B* da estrutura perovskita, não preenchendo completamente o sítio *A*, este efeito promove um aumento das vacâncias de oxigênio, para compensar novamente o déficit de cargas negativas do sítio *A*.

3.2 Propriedades microestruturais

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas das medidas de microscopia eletrônica de varredura para as amostras estudadas são mostradas na Figura 23.

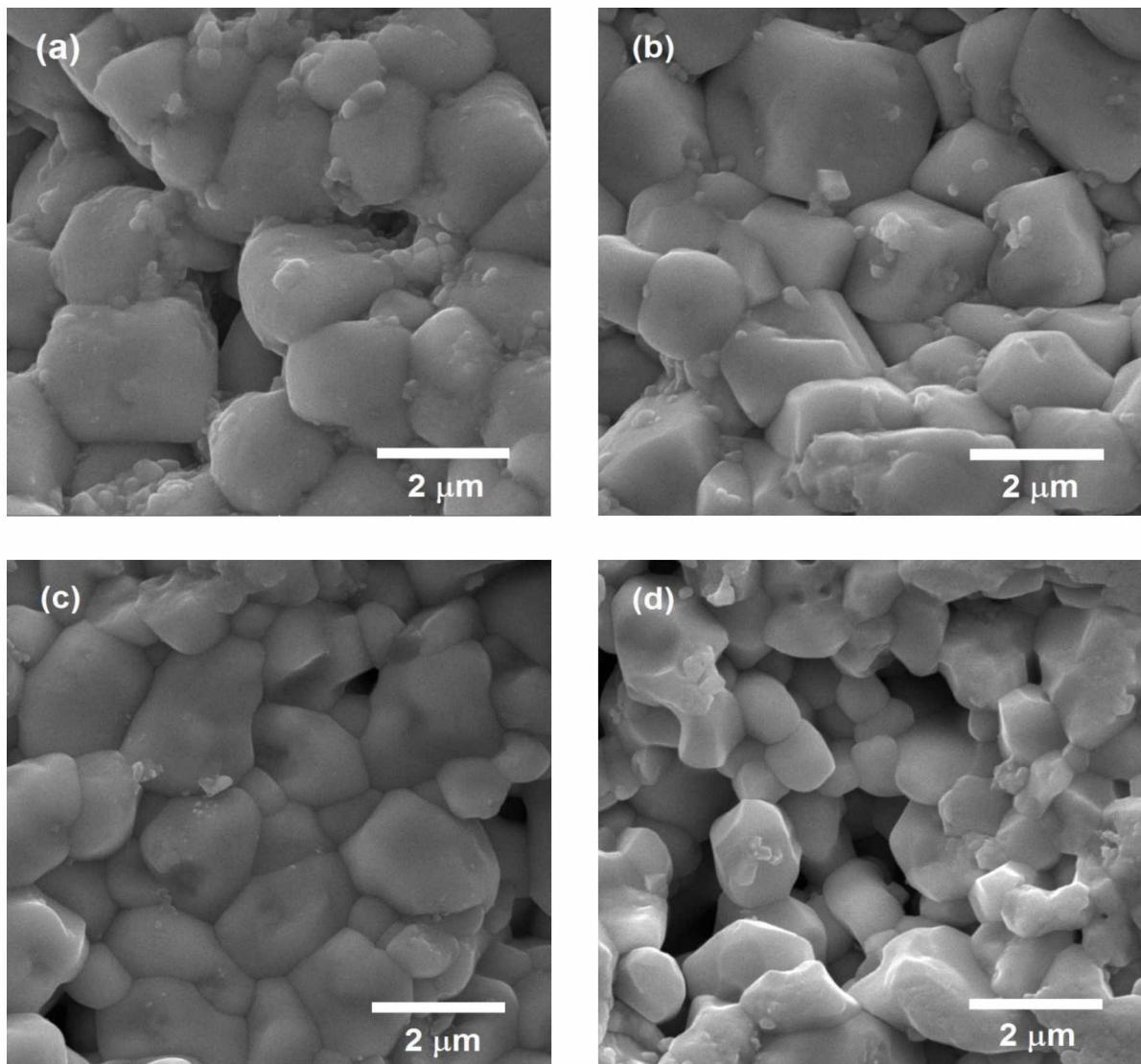


Figura 23. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de BLFO (a), BNFO (a), BEFO (a) e BGFO (d), realizadas com feixe elétrons de intensidade de 20kV e uma magnificação de 25k.

Pode se observar para todos os casos micrografias homogêneas sem fases secundárias segregadas, com grãos uniformes. A Figura 24 mostra a dependência do tamanho de grãos (d) obtidos para as composições estudadas ($1.96\mu\text{m}$, $1.94\mu\text{m}$, $1.73\mu\text{m}$ e $1.81\mu\text{m}$ para as amostras de BLFO, BNFO, BEFO e BGFO, respectivamente). A dependência obtida na Figura 24 mostra uma diminuição do tamanho de grão com a diminuição do raio iônico dos íons de terras-raras até 1.28\AA (Eu^{3+}), e depois aumenta para o íon Gd^{3+} , comportamento similar aos obtidos para o volume da célula unitária (Figura 21) e as micro-deformações estruturais (Figura 22). Tem sido reportado na literatura que o tamanho do grão, para cerâmicas policristalinas baseadas em estruturas perovskitas, é fortemente dependente das vacâncias de oxigênio características neste tipo de estruturas (SIMÕES, 2009; PRADHAN, 2011). Os resultados reportados para sistemas baseados em BFO revelam um aumento do tamanho do grão com o aumento das vacâncias de oxigênio, cujo efeito pode ser associado tanto à descompensação de cargas geradas pela volatilização do bismuto (SIMÕES et al., 2009). No intuito de compensar tais efeitos, dopagens com íons de terras-raras no sítio A , bem como íons doadores no sítio B da estrutura perovskita têm sido consideradas (SIMÕES, 2009). Desta forma, um comportamento similar foi previamente observado na literatura (YAO, 2011) para o caso do sistema BFO dopado com Tb e Dy.

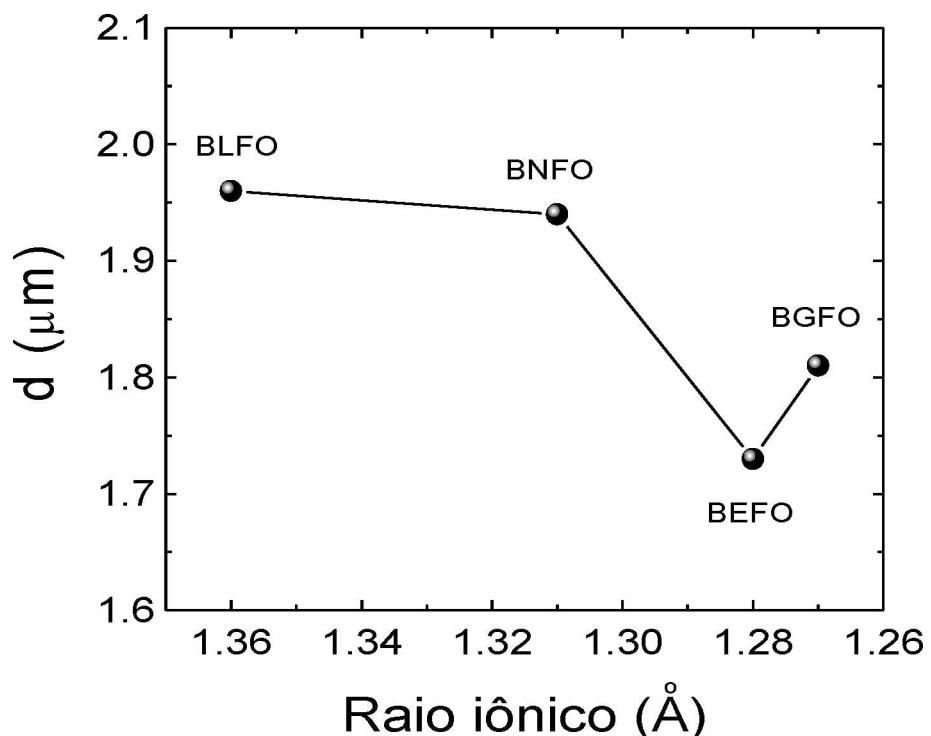


Figura 24. Dependência do tamanho médio de grão com o raio iônico dos elementos dopantes.

Neste contexto, o resultado obtido na Figura 24 das propriedades microestruturais

confirma a ideia de que a diminuição do raio iônico contribui para uma diminuição da concentração de defeitos por vacâncias de oxigênio, quando os elementos dopantes tendem a ocupar o sítio *A* da estrutura. Já o aumento do tamanho de grão para o gadolínio revela um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura, efeito este que pode ser promovido pela inclusão do íon gadolínio no sítio *B* da estrutura perovskita. Os resultados obtidos das propriedades microestruturais confirmam, portanto, a possibilidade de ocupação do sítio *B* pelo íon gadolínio, e assim o seu caráter anfotérico, conforme sugerido previamente pelas propriedades estruturais. Concomitantemente com as medidas de MEV foram realizadas as caracterizações de análise químico por EDS. As análises foram realizadas em regiões fraturadas do material. A Figura 25 mostra os resultados obtidos das medidas de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia para cada uma das amostras analisadas (a-BLFO, b-BNFO, c-BEFO e d-BGFO). Para todos os casos, foi confirmada a presença dos elementos químicos envolvidos em cada composição. O cálculo estequiométrico, realizado a partir das medidas de EDS confirma a relação estequiométrica esperada para todos os casos, de acordo com a fórmula química $\text{Bi}_{0.90}\text{Ln}_{0.10}\text{FeO}_3$. Os resultados são mostrados na tabela 4, e confirmam a eficiência do método de síntese utilizado, bem como a otimização dos parâmetros de síntese, permitindo o controle da volatilização e a compensação das cargas com os elementos dopantes.

Tabela 4. Razões estequiométricas calculada através das medidas de EDS para cada uma das composições analisadas.

Sistema	Composição
BLFO	$\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.10}\text{Fe}_{0.94}\text{O}_y$
BNFO	$\text{Bi}_{0.91}\text{Nd}_{0.10}\text{Fe}_{0.96}\text{O}_y$
BEFO	$\text{Bi}_{0.92}\text{Eu}_{0.09}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_y$
BGFO	$\text{Bi}_{0.91}\text{Gd}_{0.09}\text{Fe}_{0.96}\text{O}_y$

É importante salientar que, embora seja um método semi-quantitativo, o EDS permite ter uma ideia da razão estequiométrica obtidas durante a sinterização, e quão distante está da esperada teoricamente. Ao ser este um cálculo aproximado, pois se sobrestima o oxigênio, não é possível inferir nada mais além da razão estequiométrica proposta para a sintetização dos sistemas em estudo.

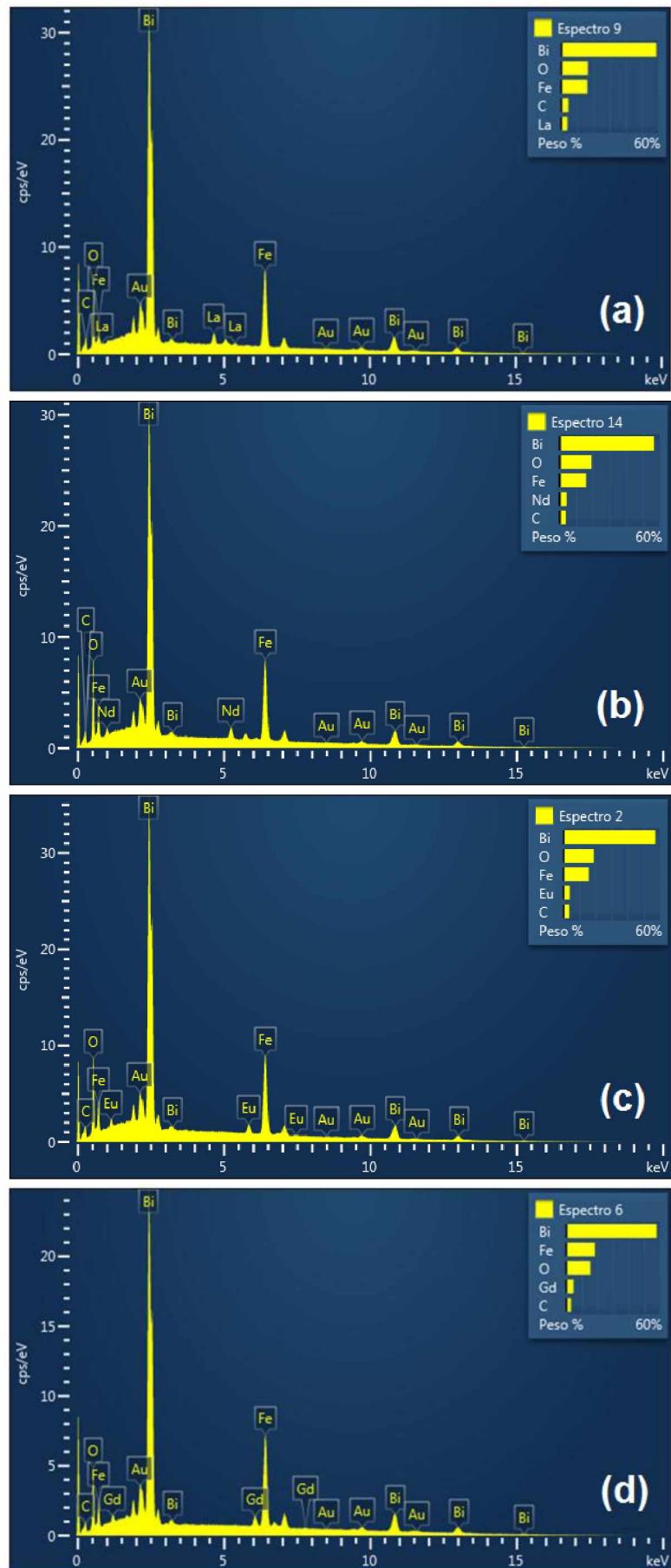


Figura 25. Medidas de EDS para as amostras de BLFO (a), BNFO (b), BEFO (c) e BGFO (d).

3.3 Propriedades dielétricas

Com o objetivo de estudar a resposta dielétrica das cerâmicas em estudo, as medidas da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') foram realizadas em função da temperatura e frequência, em uma ampla faixa (20–300K e 100Hz–1MHz, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 26. Pode-se observar que existe uma forte dispersão com a frequência da permissividade dielétrica, real e imaginária, com uma anomalia dielétrica em torno de 200K, para a frequência de 100Hz. A forte dispersão observada com a frequência é típica de efeitos condutivos promovidos, neste caso, à componente magnética do sistema BFO que possui um caráter condutor muito forte. Por outro lado, observa-se que a anomalia, que se revela por um pico na parte imaginária (ϵ'') em torno da temperatura de máximo ($T_{\text{an}''}$), se desloca para altas temperaturas na medida que aumenta a frequência do campo aplicado. Tem sido reportado na literatura que anomalias observadas na região de 180–250K são de origem magnéticas associadas com mudanças estruturais de ordenamento magnético promovidas por deformações elásticas da rede. Estas anomalias, embora não correspondam a transições de fase ferroelétricas, sugerem que a origem do acoplamento ‘fraco’ para estes sistemas está atrelado à componente magnética. Transições similares de baixas temperaturas têm sido reportadas em outros sistemas, os ortoferritos magnéticos (ErFeO_3), por exemplo, onde existem transições de fases dentro da fase antiferromagnética na qual as orientações do spin da sub-rede giram.

Este comportamento ocorre a temperaturas muito abaixo da temperatura Néel e, portanto, não estão associadas com a perda da ordem magnética. Geralmente, as transições de fases ocorrem, a temperaturas muito superiores quando os spins começam a girar para fora do plano. A anomalia observada na permissividade dielétrica pode ser devida também ao fato do comportamento como um vidro de spin (SINGH, 2008; SINGH, 2008). Seguindo a linha de raciocínio do vidro de spin, pode se pensar que para temperaturas abaixo de 240K no sistema ocorre uma reorientação dos spins, provocando a perda da superestrutura de longo alcance, que consiste em uma cicloide de spins ordenados antiferromagneticamente. Desta forma, existe um fortalecimento da ordem magnética local de curto-alcance do tipo antiferromagnético de tipo G. Desta forma, pode-se inferir que as anomalias observadas em baixas temperaturas para as cerâmicas estudadas de BLFO, BEFO e BGFO estão associadas simplesmente a um processo de reorientação dos spins.

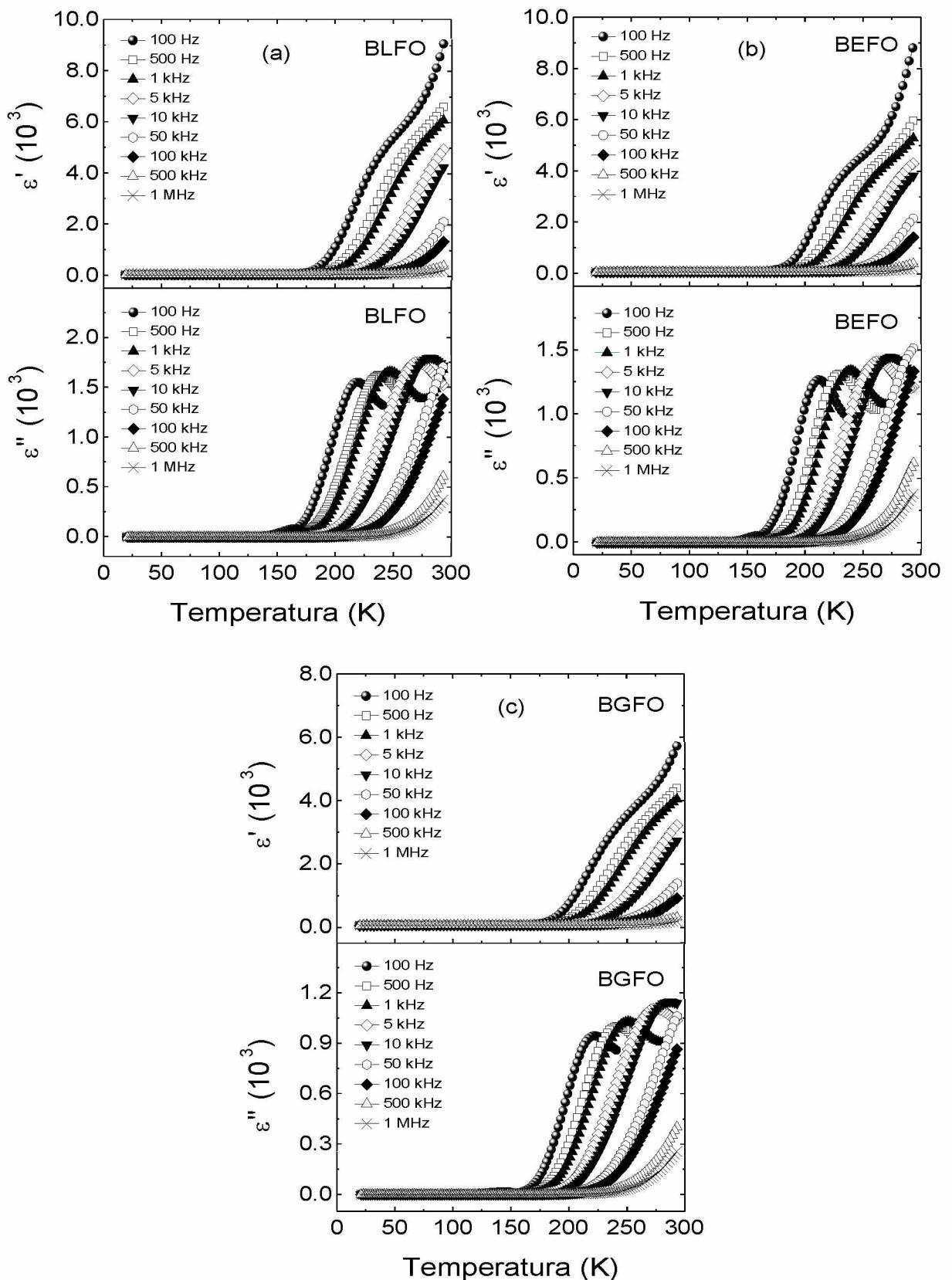


Figura 26. Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura das amostras estudadas, para algumas freqüências selecionadas.

Trabalhos reportados em ortoferritos, mostram que à temperatura mais baixa, a rotação

dos spins tende a ser completa, de modo que os spins estão agora 90° de suas direções originais, perpendiculares ao plano (VENUGOPALAN, 1985). Os ortoferritos são, como o nome indica, sistemas ortorrômbicos, enquanto que o BFO é cristalograficamente romboédrico. Entretanto, sua estrutura magnética local do BFO é monoclinica, com um ângulo monoclinico muito próximo de 90° , o que justifica aproximar a estrutura de spins como sendo ortorrômbica, como nas ortoferritas. Por outro lado, a reorientação de spin em ortoferritos, como no ErFeO_3 é sugerida para ser causada pela influência magnética dos íons de terras-raras (YAMAGUCHI, 1974). Claramente este não pode ser o caso no BiFeO_3 , pois o íon como o bismuto não é magnético. Porém, como em nosso caso estamos dopando o sistema BFO no sítio *A* da estrutura com elementos de terras-raras, a anomalia da permissividade observada a partir de 200K pode ser atribuída à reorientação dos spins, provocada pela presencia dos íons de terras-raras. Observamos também da literatura, que o ângulo de troca $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ ($\approx 156^\circ$), o ângulo de rotação octaédrico (cerca de $\approx 12^\circ$) e a temperatura de Néel ($\approx 640\text{K}$) do BFO estão todos próximos aos reportados para os ortoferritos de terras-raras (BOMBIK, 2003). Desta forma, pode-se supor que as anomalias observadas a partir de 200K podem ser indicativas de reorientação de spin em BiFeO_3 , análogo ao observado em ortoferritos tais como ErFeO_3 .

Outra característica interessante que se observa nos gráficos da Figura 26 é a variação do valor da temperatura de máxima permissividade dielétrica imaginária ($T_{\text{me}^{''}}$), com o raio iônico do elemento dopante. Esta dependência é mostrada na Figura 27 e revela uma tendência similar à obtida previamente para a variação do volume da célula unitária (Figura 21), as micro-deformações (Figura 22) e o tamanho do grão (Figura 24), com a diminuição do raio iônica das terras-raras. Ao diminuir o raio iônico do elemento dopante observa-se uma diminuição da temperatura de máxima permissividade dielétrica imaginaria, o que sugere uma diminuição da simetria estrutural do sistema, enquanto ao íons dopantes ocupam satisfatoriamente o sítio A da estrutura, substituindo o bismuto. No entanto, o aumento de $T_{\text{me}^{''}}$ para o gadolínio mostra uma clara evidencia de uma mudança na tendência de variação de $T_{\text{me}^{''}}$, ao diminuir o raio iônico, mostrando uma possível anomalia na simetria estrutural que pode ser promovida pela inclusão deste cátion no sítio *B* da estrutura perovskita. Este comportamento, revela novamente indícios do comportamento anfotérico do gadolínio para a estequiometria usada, quando usado como dopante no BFO. Este efeito não tem sido previamente reportado na literatura e, portanto, para uma maior compreensão, o mecanismo de condução envolvido neste processo será investigado com mais detalhes a seguir, a partir das medidas dielétricas.

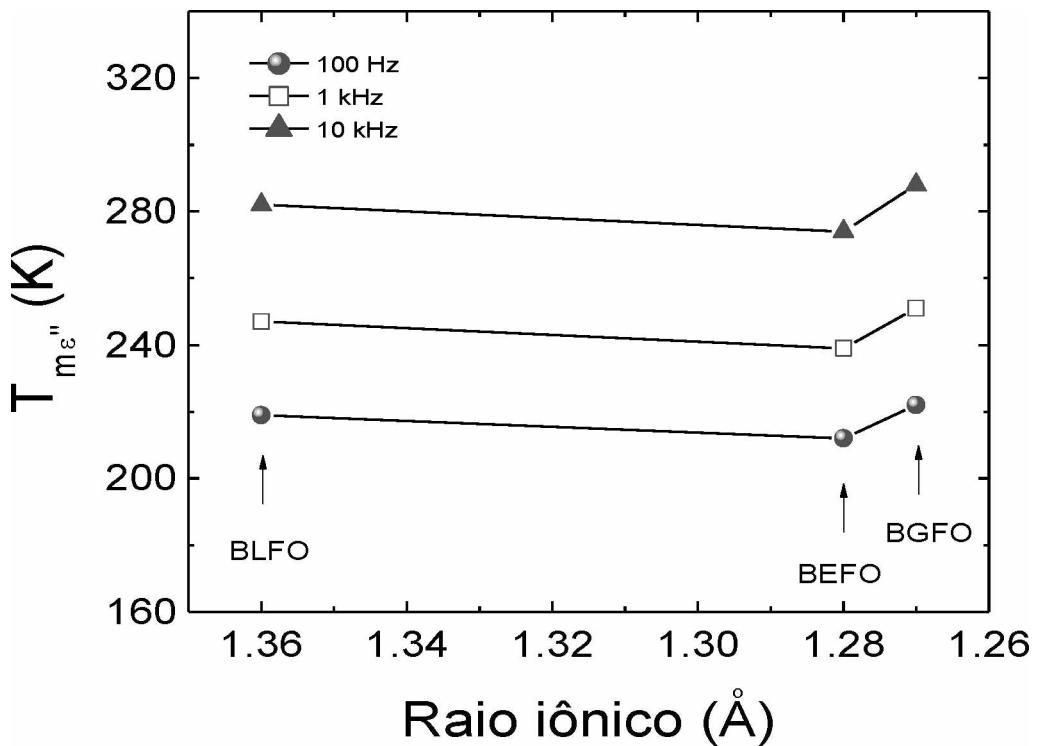


Figura 27. Comportamento do máximo da temperatura da componente imaginária da permissividade dielétrica com a variação do raio iônico dos elementos de terras-raras.

No intuito de melhor investigar a forte dispersão observada com a frequência, atrelada a efeitos condutivos promovidos pela componente magnética do sistema BFO, a resposta dielétrica com frequência foi analisada em todas as amostras estudadas, para várias temperaturas abaixo da anomalia em torno de $T_{m\epsilon''}$. Os resultados são mostrados na Figura 28, com a dependência da permissividade real e imaginária com a frequência, para várias temperaturas selecionadas, para as amostras de BLFO (a), BEFO (b) e BGFO (c). Pode ser observado da Figura 28 um comportamento da permissividade dielétrica típico de uma relaxação dielétrica, caracterizado por uma diminuição contínua do componente real da permissividade e um pico de máximo da componente imaginária, que fica mais evidente para as mais altas temperaturas. Com o objetivo de estudar o mecanismo envolvido nesta relaxação os dados experimentais foram ajustados usando o modelo teórico de Cole-Cole, a partir das equações 1.16 e 1.17 para a permissividade real e imaginária, respectivamente. Os resultados dos ajustes são mostrados na Figura 28 por uma linha sólida. A partir dos ajustes foram determinados os tempos de relaxação (τ) para cada temperatura e plotados na Figura 29, que mostra a dependência de $\ln \tau$ com o inverso da temperatura para todas as amostras estudadas.

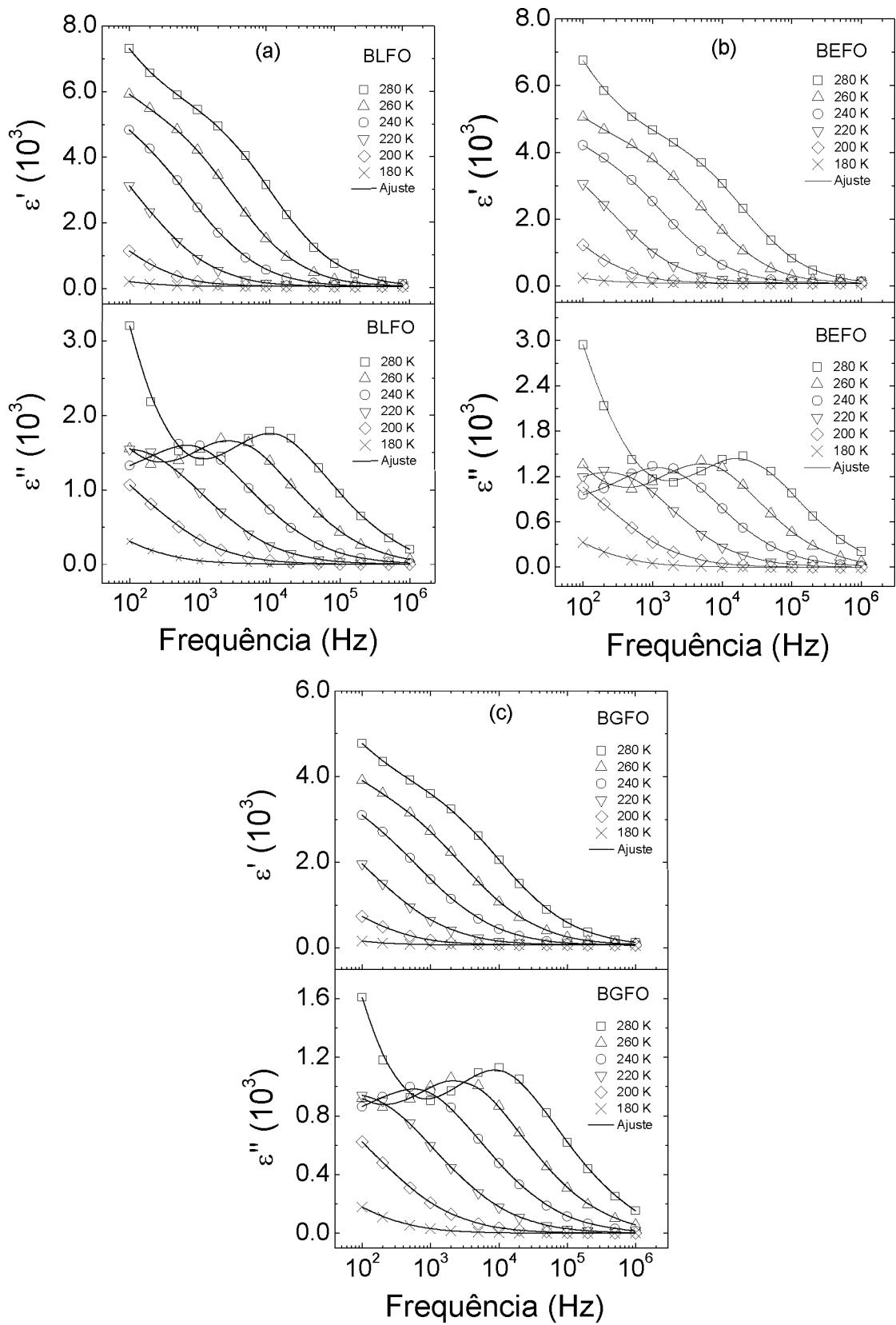


Figura 28. Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência, para várias temperaturas.

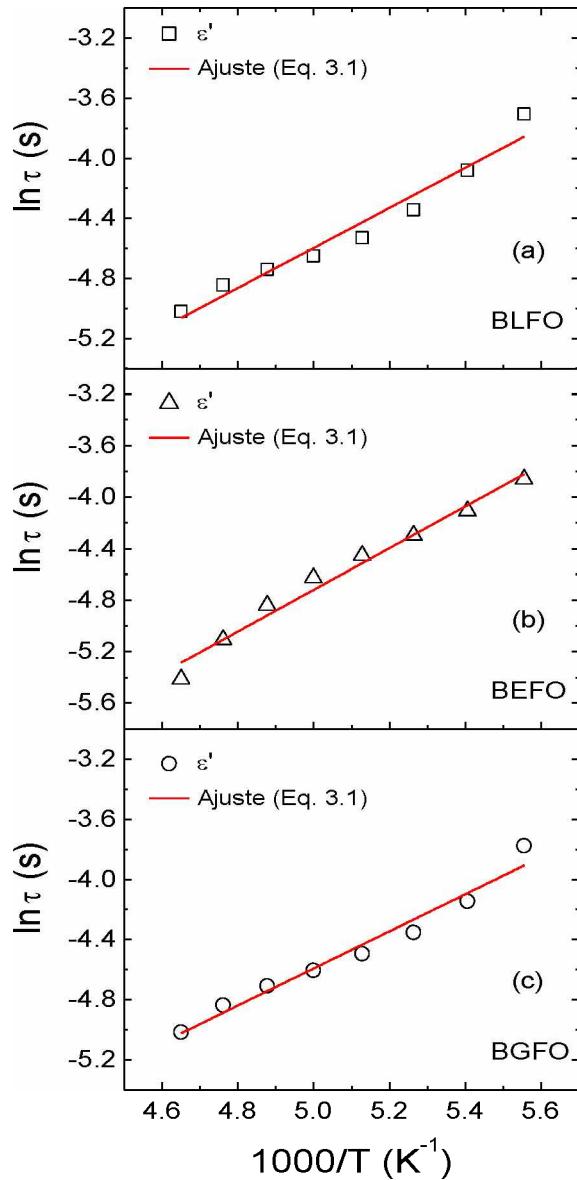


Figura 29. Dependência do tempo de relaxação ($\ln \tau$), obtido a partir do ajuste dos pontos experimentais da Figura 28 com as equações de Cole-Cole (1.16 e 1.17), com o inverso da temperatura para as amostras estudadas.

Os dados experimentais da Figura 29, foram ajustados de acordo com a lei de Arrhenius para o tempo de relaxação, conforme expresso pela equação 3.1, onde τ é o tempo de relaxação do processo para cada temperatura, τ_0 representa o fator pré-exponencial, associado com a frequência característica do processo de relaxação, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e $E_{a\tau}$ é a energia de ativação do processo.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{a\tau}}{kT}} \quad (3.1)$$

Os resultados dos ajustes são também mostrados na Figura 29 e representados por linhas sólidas, junto aos pontos experimentais, representados por símbolos. Os valores obtidos para a energia de ativação, mostrados no mesmo gráfico da Figura 29 e reportados na tabela 5, estão associados com energia de ativação típicas de processos de interação de dupla-troca (conhecido como *double-exchange*, em Inglês) do tipo Fe^{3+} – Fe^{2+} (SÓLYOM, 2007; CHEN, 2010).

Tabela 5. Resultados do cálculo da energia de ativação (E_{at}) e do tempo de relaxação característico (τ_0) obtidos usando a lei de Arrhenius (equação 3.1) para todas as amostras analisadas.

Sistema	E_{at} (eV)	τ_0 (10^{-5} s)
BLFO	0.11	1.29
BEFO	0.14	2.70
BGFO	0.10	2.10

É conhecido na literatura que este tipo de interação, associada ao ordenamento magnético, é promovida pela geração de vacâncias de oxigênio, em muitos casos, durante o processo de sínteses das cerâmicas, ou por dopagens com elementos substitucionais, no intuído de atingir a neutralidade das cargas (GABAL, 2010). Este tipo de mecanismo de condução através da troca eletrônica Fe^{3+} – Fe^{2+} está em consonância com mecanismos termicamente ativados da rede e são característicos de polarons magnéticos e materiais semicondutores (AUSTIN, 1969; CHEN, 2010). Valores de energia de ativação típicos de mecanismos de dupla-troca estão entre 0.10eV e 0.15eV para estruturas de ferritas (AUSTIN, 1969). Por outro lado, um comportamento interessante foi observado na variação da energia de ativação em função do raio iônico do elemento dopante, cuja dependência se mostra na Figura 30. Os resultados mostram, mais uma vez, a influência do elemento gadolínio na mudança de tendência dos parâmetros físicos em função da diminuição do raio iônico, mostrando uma estreita relação entre os cátions substitucionais e os defeitos intrínsecos associados às vacâncias de oxigênio típicos das fases de ferritas (GABAL, 2010). O aumento da energia de ativação do processo de dupla-troca com a diminuição do raio iônico até o íon európio, e a consequente diminuição de E_{at} para o íon de gadolínio, com raio iônico ainda menor, é um forte indicativo de que o mecanismo de vacâncias que promove a interação Fe^{3+} – Fe^{2+} sofreu uma anomalia promovida pelo íon de menor tamanho (Gd^{3+}). Neste sentido, o aumento de E_{at} até o íon de Eu confirma a diminuição dos defeitos, neste caso as vacâncias de oxigênio, com a diminuição do raio iônico, conforme

previsto previamente pelas propriedades estruturais e microestruturais.

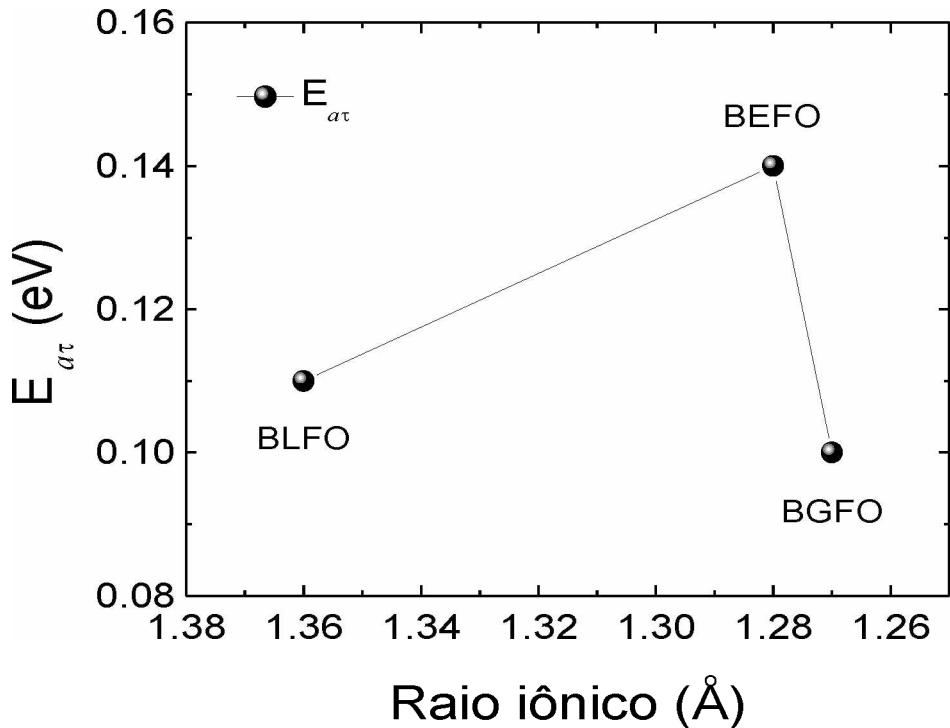


Figura 30. Dependência da energia de ativação ($E_{\alpha\tau}$) com o raio iônico dos elementos dopantes.

No entanto, uma diminuição de $E_{\alpha\tau}$ para o Gd indica que houve um aumento das vacâncias de oxigênio, fato que pode ser explicado unicamente se o íon Gd tende a ocupar o sítio *B* da estrutura perovskita. Neste sentido, o íon Gd entrando no sítio *B* da estrutura perovskita, ocupando o sítio do íon Fe, em lugar de entrar no sítio *A*, substituindo o bismuto, promove uma descompensação das cargas pela volatilização do bismuto. Desta forma, para atingir a neutralidade das cargas, vacâncias de oxigênio têm que ser necessariamente criadas, justificando assim a diminuição da energia de ativação para o Gd. Este resultado confirma, portanto, o caráter anfotérico do íon bismuto, quando usado como dopante no sistema BFO, conforme sugerido pela variação do volume, tamanho do grão e microdeformações, e abre novas perspectivas, tanto do ponto de vista fundamental, quanto tecnológico um vez que os parâmetros físicos necessários podem ser otimizados por dopagens com íons anfotéricos e ainda promover a substituição de elementos pesados que podem ser prejudiciais ao meio ambiente.

Um outro efeito que foi analisado, a partir dos resultados mostrados na Figura 26, é a variação da temperatura de máxima permissividade dielétrica imaginária ($T_{m\epsilon''}$) com a frequência. Este comportamento, caracterizado por um deslocamento de $T_{m\epsilon''}$ para as temperaturas mais elevadas foi estudado considerando a dependência da frequência ($\ln f$) em função com o inverso da temperatura, cujos resultados se encontram na Figura 31. Os dados experimentais, foram ajustados, portanto, de acordo com a lei de Arrhenius para a frequência,

conforme expresso pela equação 3.2, onde f é a frequência do campo aplicado, f_0 representa o fator pré-exponencial, associado com a frequência característica do processo de relaxação, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e E_{af} é a energia de ativação do processo.

$$f = f_0 e^{-\frac{E_{af}}{kT_{m\epsilon''}}} \quad (3.2)$$

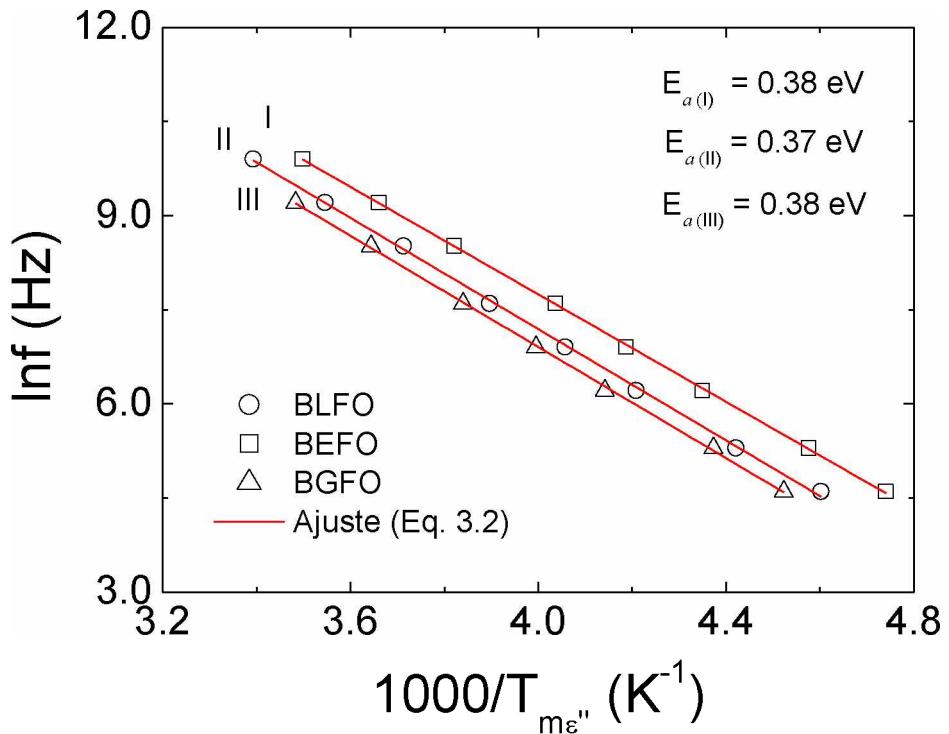


Figura 31. Dependência da frequência (lnf), com o inverso da temperatura para as amostras estudadas.

As curvas de ajustes são apresentadas na mesma Figura 31, representada por linhas sólidas vermelhas, junto aos pontos experimentais, representados por símbolos. Os parâmetros de ajustes foram obtidos e apresentados na tabela 6. Os valores obtidos para o fator pré-exponencial estão da ordem dos reportados para cerâmicas baseadas em BFO, o que é um indicativo que o procedimento de ajuste foi bem-sucedido. Pode se observar que os valores da energia de ativação estão da ordem de 0.37–0.38eV, que se correspondem com valores típicos de energia de ativação associadas com processos de interação de supertroca (conhecido como *super-exchange*, em Inglês), com valores típicos de energia de ativação entre 0.25eV e 0.40eV (BOMBIK, 2003; SÓLYOM, 2007). Este tipo de interação é característica de sistemas magnéticos, influenciados neste caso pela contribuição da fase antiferromagnética do BFO, que possuem fortes características semicondutoras. Neste caso, o mecanismo pode ser associado à

condução do íon de ferro (Fe^{3+}) nos sítios octaédricos do oxigênio (GUERRA, 2014). O nível de energia que se origina por este tipo de mecanismo, com interação do tipo $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ é denominado de interações de supertroca, e são as responsáveis pelas propriedades ferromagnéticas e antiferromagnéticas dos materiais magnéticos (BOMBIK, 2003; SÓLYOM, 2007).

Tabela 6. Resultados do cálculo da energia de ativação (E_{af}) e da frequência característica do sistema (f_0) obtidos usando a lei de Arrhenius (equação 3.2) para todas as amostras analisadas.

Sistema	E_{af} (eV)	f_0 (THz)
BLFO	0.38	66
BEFO	0.37	63
BGFO	0.38	49

No entanto, maiores informações em relação às propriedades magnéticas, quanto estruturais, podem ser obtidas por meio do uso de caracterizações magnéticas e modelos teóricos que permitem obter parâmetros mais precisos e como o raio iônico das terras-raras usadas como dopantes influenciam nas propriedades físicas do BFO.

4. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos neste trabalho podem-se obter as seguintes conclusões:

- As medidas de DRX confirmaram que todas as amostras possuem estrutura romboédrica com simetria $R3c$, sem fases secundárias, o que confirma a qualidade das amostras e a otimização dos parâmetros do processo de síntese. Neste contexto, é importante salientar que, embora pareça um resultado muito simples, o mesmo representa um passo excelente uma vez que não são reportados trabalhos na literatura de cerâmicas de BFO sem a presença de fases secundárias, devido à alta volatilização do bismuto e o uso de altas temperaturas de síntese.
- A partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld obteve-se uma tendência para o volume da célula unitária que concorda com o predito pela teoria com a diminuição do raio iônico do elemento dopante, obtendo-se um comportamento diferente para o caso da amostra dopada com o íon de Gd. Este comportamento, que levou a um caráter anômalo na variação do volume, sugere que o íon de Gd tende a ocupar o sítio B da estrutura perovskita, substituindo o íon de ferro, o que leva a pensar no caráter anfotérico do íon Gd, quando usado como dopante no BFO. Este resultado também não foi reportado previamente na literatura.
- A partir do método de Williamson-Hall foram determinadas as microdeformações (η) de cada amostra estudada, sugerindo uma diminuição de η com a diminuição do raio iônico, e novamente uma anomalia para o Gd. Uma vez que as microdeformações são altamente influenciadas pela concentração de defeitos, espera-se que com a inclusão de íons dopantes isovalentes, diminua a concentração de defeitos por mecanismo de vacâncias de oxigênio, promovidas pela volatilização do bismuto. O aumento das microdeformações para o íon de Gd, portanto, pode ser um indicativo do aumento das vacâncias de oxigênio, o que pode ocorrer somente se o Gd estaria ocupando o sítio B da estrutura perovskita.
- As propriedades microestruturais mostraram microestruturas homogêneas com grãos uniformes e cujo tamanhos médio mostrou a mesma dependência obtida para as microdeformações. Uma vez que o tamanho de grão para sistemas baseados em estruturas perovskitas depende da concentração de vacâncias de oxigênio, conforme reportado na literatura, pode-se confirmar novamente o caráter anfotérico do íon Gd, com sua possível inclusão no sítio B da estrutura.
- Mediante o estudo das medidas dielétricas a baixas temperaturas pode-se concluir que as anomalias presentes na permissividade dielétrica a partir de 200K estão associadas a

mecanismos de condução típicos dos materiais magnéticos, afetados fortemente pelas interações de dupla-troca e supertroca com ordenamento antiferromagnético. Este resultado foi confirmado pelos valores obtidos da energia de ativação de cada sistema estudado. Por outro lado, a dependência obtida para a energia de ativação com o raio iônico, para a interação de dupla-troca, confirmou que a inclusão do íon de Gd alterou a variação de defeitos por vacâncias de oxigênio, com a diminuição de E_a deste processo, resultado que confirma o caráter anfotérico de este elemento quando usado como dopante no BFO.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKEN, B; BAS, B.; PALSTRA, T. M.; FILIPPETTI, A.; SPALDIN, N. A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. **Nature Matter**, v. 3, n. 3, p. 164–170, 2004.

ALLEN, P. B.; BERGER, H.; CHAUVET, O.; FORRO, L.; JARLBORG, T.; JUNOD, A.; REVAY, B.; SANTI, G. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃. **Physic Review B**, v. 53, p. 4393–4398, 1996.

ATOU, T.; CHIBA, H.; OHOYAMA, K.; YAMAGUCHI, Y.; SYONO, Y. Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO₃. **Journal of Solid State Chemistry France**, v. 145, p. 639–642, 1999.

AUSTIN, I. G.; MOTT, N. F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. **Advances in Physics**, v. 18, p. 41–102, 1969.

BEA, H.; BIBES, M.; CHERIFI, S.; NOLTING, F.; WAROT-FONROSE, B.; FUSIL, S.; HERRANZ, G.; DERANLOT, C.; JACQUET, E.; BOUZEHOUANE, K.; BARTHELEMY, A. Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 24, p.242114, 2006.

BEA, H.; FUSIL, S.; BOUZEHOUANE, K.; BIBES, M.; SIRENA, M.; HERRANZ, G.; JACQUET, E.; CONTOUR, J. P.; BARTHELEMY, A. Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 2L, p. L187, 2006.

BEA, H.; GAJEK, M.; BIBES, M.; BARTHELEMY, A. Spintronics with multiferroics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 43, p. 434221, 2008.

BEBYE.P. **Polar Molecule**. 1929. New York: Oxford University Press: The Chemical Catalogo Company, 1929.

BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology. **Material Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.

BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. OUP Oxford, 2001.

BOMBIK, A.; LESNIEWSKANIEWSKA, B.; MAYER, J.; PACYNA, A. W. Crystal structure of solid solutions $\text{REFe}_{1-x}(\text{Al or Ga})_x\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Tb, Er, Tm}$) and the correlation between superexchange interaction $\text{Fe}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{+3}$ linkage angles and Néel temperature. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 257, n. 2–3, p. 206–219, 2003.

BOTTECHER, C.; BORDEWINJK, P. **Theory of Eletric Polarization**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1987.

BROWN, W. **Dielektrika Hanbuck Der Ohysik**. 1956. Berlin: Springer-Verlag, 1956.

BUCCI, J. D.; ROBERTSON, B. K.; JAMES, W. J. The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 5, n. 3, p. 187–191, 1972.

BUSCHOW, K.; BOER F, R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Springer, USA, 2003.

CATALAN, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 10, p. 102902, 2006.

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Magnetoelectrics: Is CdCr_2S_4 a multiferroic relaxor. **Nature**, v. 448, n. 7156, p. E4–E5, 2007.

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, v. 21, n. 24, p. 2463–2485, 2009.

CHEARY, R.; COELHO, A.; CLINE, J. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, n. 1, p. 1–25, 2004.

CHEN, X. Q.; YANG, F. J.; CAO, W. Q.; WANG, H.; YANG, C. P.; WANG, D. Y.; CHEN, K. CHEN, K. Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **Solid State Communications**, v. 150, 1221–1224 (2010).

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: 1997.

CHOI, T.; LEE, S.; CHOI, Y. J.; KIRYUKHIN, V.; CHEONG, S. W. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. **Science**, v. 324, n. 5923, p. 63–66, 2009.

COHEN, R. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, p. 136–138, 1992.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics: I - Alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341–352, 1941.

COLE, R. H; DAVIDSON, D. W. High frequency dispersion in n-propanol. **Journal of Chemical Physics**, v. 20, p. 1389–1391, 1952.

CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, p. 241–267, 1987.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. Pearson, UK, 2001.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley-IEEE Press, 2008.

DANIEL, V. V. **Dielectric Relaxation**. Academic Press, New York, 1967.

DEBYE, P. **Polar Molecules**. Dover Publications, Inc., New York, 1929.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e preparação de amostras. CEMM, IDEIA-PUCRS, Brasil, 2007.

DEMİC, S.; OZCIVAN, A. N.; CAN, M.; OZBEK, C.; KARAKAYA, M. **Recent Progresses in Perovskite Solar Cells**. Edited by Narottam Das, InTech. Chapter 13, p. 277–304, 2017.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physic Review A**, v. 46, n. 6, p.3161–3164, 1991.

EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006.

EERENSTEIN, W; MORRISON, F. D.; DHO, J.; BLAMIRE, M. G.; SCOTT, J. F.; MATHUR, N. D. Comment on "epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures". **Science**, v. 307, n. 5713, p. 1203–1203, 2005.

FENNIE, C. J.; RABE, K. M. Ferroelectric transition in YMnO₃ from first principles. **Physic Review B**, v. 72, p. 100103, 2005.

FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D**, v. 38, n. 8, p. R123, 2005.

FOURNIÉ, R. **Les isolats en electrochinezque, concepts et theoretical**. Eyrolles, 1986.

GABAL, M. A.; AL ANGARI, Y. M. Low-temperature synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite and the effect of Cr substitution on its electrical properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 3159–3165, 2010.

GOLDSCHMIDT, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**. v. 21, p. 477–485, 1926.

GOTARDO, R. A. M. Mecanismos de ferroelectricidade em materiais multiferroicos. **Tese de Doutorado**, Maringá – PR, 2011.

GUERRA, J. D. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Tese de Doutorado, São Carlos – SP, 2004

GUERRA, J. D. S.; PORTUGAL, R. J.; SILVA, A. C.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Investigation of the conduction processes in PZT-based multiferroics: Analysis from the Jonscher's formalism. **Physica Status Solidi B**, v. 251, No. 5, 1020–1027, 2014.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer

systems. **Journal of Polymer Science Part C**, v. 14, n. 1, p. 99–117, 1966.

HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000.

HUR, N. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. **Nature**, v. 429, n. 6990, p. 392–395, 2004.

JACOB, K. T.; RAJ, S.; RANNESH, L. **Vegards law: a fundamental relation or an approximation.** Indian Institute of Science, Bangalore, India, 2012.

JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. L. **Piezoelectric ceramics.** Academic Press, 1971

JANG, H. W.; BAEK, S. H.; ORTIZ, D.; FOLKMAN, C. M.; EOM, C. B.; CHU, Y. H.; SHAFER, P.; RAMESH, R.; VAITHYANATHAN, V.; SCHLOM, D. G. Epitaxial (001) BiFeO_3 membranes with substantially reduced fatigue and leakage. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 6, p. 062910, 2008.

KAO, KC. **Dielectric Phenomena in Solids**, Elsevier Academic Press, 2004.

KATSUFUJI, T.; MORI, S.; MASAKI, M.; MORITOMO, Y.; YAMAMOTO, N.; TAKAGI, H. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 (R = Y, Yb, and Lu). **Physic Review B**, v. 64, p. 104419, 2001.

KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: mechanisms and effects. **Physics**, v. 2, p. 20, 2009.

KIMURA, T. Spiral magnets as magnetoelectrics. **Annual Review of Materials Research**, v. 37, n. 1, p. 387–413, 2007.

KIMURA, T.; GOTO, T.; SHINTANI, H.; ISHIZAKA, K.; ARIMA, T.; TOKURA, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. **Nature**, v. 426, n. 6962, p. 55–58, 2003.

KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. **Journal Matter Chemistry**, v. 20, p. 5785–5796, 2010.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, New York, 1971.

KOVAL, V.; VIOLA, G.; TAN, Y. **Biasing effects in ferroic materials**. Edited by Aimé Peláiz-Barranco, InTech. Chapter 9, p. 205–245, 2015.

KUBEL, F.; SCHMID, H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . **Acta Crystallographyc Section B**, v. 46, n. 6, p. 698–702, 1990.

KUO, Y. K. Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $\text{In}(x)\text{Ga}(1-x)\text{N}$. **Optics Communications**, n. 237, p. 363–369, 2004.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system – GSAS**, Report LAUR 86–748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 2004.

LEE, J.-H.; OAK, M.-A.; CHOI, H.-J.; SON, J. Y.; JANG, H. M. Rhombohedral–orthorhombic morphotropic phase boundary in BiFeO_3 -based multiferroics: first-principles prediction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 1667–1672, 2012.

LEBEUGLE, D.; COLSON, D.; FORGET, A.; VIRET, M.; BATAILLE, A. M.; GUKASOV, A. Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature. **Physical Review Letter**, v. 100, n. 22, p. 227602, 2008.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.

LOU, X. J.; YANG, C. X.; TANG, T. A.; LIN, Y. Y.; ZHANG, M.; SCOTT, J. F. Formation of magnetite in bismuth ferrite under voltage stressing. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 26, p. 262908, 2007.

MAZUMDER, R.; GHOSH, S.; MONDAL, P.; BHATTACHARYA, D.; DASGUPTA, S.; DAS, N.; SEN, A.; TYAGI, A. K.; SIVAKUMAR, M.; TAKAMI, T.; IKUTA, H. Particle size dependence of magnetization and phase transition near T_N in multiferroic BiFeO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 3, p. 033908–033908, 2006.

MOHAMMADI, V.; MOHAMMADI, S.; BARGHI, F. **Piezoelectric Pressure Sensor Based**

on Enhanced Thin-Film PZT Diaphragm Containing Nanocrystalline Powders. Edited by Farzad Ebrahimi, InTech. Chapter 6, p. 113–138, 2013.

MOREAU, J. M.; MICHEL, C.; GERSON, R.; JAMES, W. J. Ferroelectric BiFeO₃ x-ray and neutron diffraction study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.32, p. 1315–1320, 1971.

NAN, C.-W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **Applied Physics Review**, v. 103, p. 031101, 2008.

NEATON, J. B.; EDERER, C.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. **Physic Review B**, v. 71, p. 014113, 2005.

PALAI, R.; KATIYAR, R. S.; SCHMID, H.; TISSOT, P.; CLARK, S. J.; ROBERTSON, J.; REDFERN, S. A. T.; CATALAN, G.; SCOTT, J. F. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. **Physic Review B**, v. 77, p. 014110, 2008.

PRADHAN, S.; ROUL, B. Effect of Gd doping on structural, electrical and magnetic properties of BiFeO₃ electroceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, n. 72, p. 1190–1187, 2011.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151–152, 1967.

ROBERT, W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal Applied Crystallography**, n. 25, p. 109–121, 1992.

RYZHII, V. Heterostructure terahertz devices. **Journal Physic Condensed Matter**, v. 20, n. 38, p. 380301, 2008.

SANTOS, A. M. Evidence for the likely occurrence of magneto-ferroelectricity in the simple perovskite, BiMnO₃. **Solid State Communications**, v. 122, n. 1–2, p. 49–52, 2002.

SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, n. 1, p. 317–338, 1994.

SCOTT, J. F. Dielectric anomalies in nonferroelectric phase transitions. **JETP Letters**, v. 49, n. 4, p. 202–204, 1989.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. 32, p. 751–767, 1976.

SIMÕES, A.; PIANNO, R.F.; AGUIAR, E.C.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO_3 thin films grown on Pt electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 479, p. 274–279, 2009.

SIMÕESA, A.; GARCIA, F. G.; RICCARDI, C. Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO_3 ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, n. 116, p. 305–309, 2009.

SINGH, M. K.; KATIYAR, R. S.; SCOTT, J. F. New magnetic phase transitions in BiFeO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 25, p. 252203, 2008.

SINGH, M. K.; PRELLIER, W.; SINGH, M. P.; KATIYAR, RAM S.; SCOTT, J. F. Spin-glass transition in single-crystal BiFeO_3 . **Physic Review B**, v. 77, p. 144403, 2008.

SINGH, M. P.; PRELLIER, W.; SIMON, CH.; RAVEAU, B. Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 2, p. 022505, 2005.

SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. **Science**, v. 309, p. 391–392, 2005.

SPERANSKAYA, E. I.; SKORIKOV, V. M.; RODE, E. YA.; TEREKHOVA, V. A. The phase diagram of the system bismuth oxide ferric oxide. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR**, v. 14, n. 5, p. 873–874, 1965.

SÓLYOM, J. **Fundamentals of the physics of solids: Structure and dynamics**. Springer, Berlin, Germany, 2007.

TAKAHASHI, K.; KIDA, N.; TONOUCHI, M. Terahertz radiation by an ultrafast spontaneous polarization modulation of multiferroic BiFeO₃ thin films. **Physic Review Letter**, v. 96, p. 117402, 2006.

TANABE, Y.; MUTO, M.; FIEBIG, M.; HANAMURA, E. Interference of second harmonics due to electric and magnetic dipoles in antiferromagnetic Cr₂O₃. **Physic Review B**, v. 58, p. 8654–8666, 1998.

TSUR, Y.; DUNABAR, T. D.; RANDALL, C. A. Crystal and defect chemistry of rare earth cation in BaTiO₃. **Journal of Electroceramics**, n. 7, p. 25–34, 2001.

VALASEK, J. Piezoelectric activity of Rochelle salt under various condintions. **Physical Review**, v.19, n. 5, p. 478–491, 1922.

VENUGOPALAN, S.; DUTTA, MITRA; RAMDAS, A. K.; REMEIKA, J. P. Magnetic and vibrational excitations in rare-earth orthoferrites: A Raman scattering study. **Physic Review B**, v. 31, p. 1490–1497, 1985.

WANG, J.; NEATON, J. B.; ZHENG, H.; NAGARAJAN, V.; OGALE, S. B.; LIU, B.; VIEHLAND, D.; VAITHYANATHAN, V.; SCHLOM, D. G.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M.; WUTTIG, M.; RAMESH, R. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003.

WANG, K.; LIU, J.; REN, Z. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. **Advances in Physics**, v. 58, p. 321–448, 2009.

XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: North-Holland Elsevier Sci. Publ., 1991.

YAMAGUCHI, T. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, p. 479–500, 1974.

YAO, Y. Studies of Rare-Earth-Doped BiFeO₃ Ceramics. **International Journal Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 5, p. 1246–1253, 2011.

YUN, K. Y.; NODA, M.; OKUYAMA, M. Effects of annealing atmosphere on crystallization and electrical properties in BiFeO₃ thin films. **Journal of the Korean**

Physical Society, v. 42, p. 1153–1156, 2003.

ZHAO, T.; SCHOLL, A.; ZAVALICHE, F.; LEE, K.; BARRY, M.; DORAN, A.; CRUZ, M. P.; CHU, Y. H.; EDERER, C.; SPALDIN, N. A.; DAS, R. R.; KIM, D. M.; BAEK, S. H.; EOM, C. B.; RAMESH, R. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature. **Natural Matter**, v. 5, n. 10, p. 823–829, 2006.

ZHENG, H.; WANG, J.; LOFLAND, S. E.; MA, Z.; MOHADDES-ARDABILI, L.; ZHAO, T.; SALAMANCA-RIBA, L.; SHINDE, S. R.; OGALE, S. B.; BAI, F.; VIEHLAND, D.; JIA, Y.; SCHLOM, D. G.; WUTTIG, M.; ROYTBURD, A.; RAMESH, R. Multiferroic BaTiO_3 - CoFe_2O_4 nanostructures. **Science**, v. 303, n. 5658, p. 661–663, 2004.