



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Valdirlei Fernandes Freitas

**O Composto $BiFeO_3-PbTiO_3$ Dopado com La :
Relações propriedade/estrutura.**

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

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

Maringá, 10/2011

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

F866c Freitas, Valdirlei Fernandes
O composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com *La* : relações
propriedade/estrutura / Valdirlei Fernandes Freitas.
-- Maringá, 2011.
xv, 196 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Tese (doutorado)- Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Multiferróico. 2. Ferroelétrico. 3. Weak-
Ferromagnético. 4. Piezelétrico. 5. Microscopia
eletrônica de transmissão. 6. Magnetoelétrico. 8.
Contorno de fases morfotrópico. I. Santos, Ivair
Aparecido dos, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de
Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDD 21.ed. 530.412

GV5-000413

Este trabalho é dedicado a todos os professores que de alguma forma fizeram parte de minha formação acadêmica, sem a qual nenhum de meus trabalhos de pós-graduação teria sido possível.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos, pela grande paciência, confiança e incentivo no decorrer da inestimável orientação, sem a qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, pelo companherismo, orientação e pela grande contribuição nas análises estruturais.

Ao Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand por dividir comigo seu conhecimento e sua enorme experiência no dia-a-dia do laboratório.

Aos Msc. Gustavo S. Dias e Msc. Diogo Z. Montanher, por todo suporte e companherismo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais, pelo apoio e tolerância durante a realização do trabalho.

Ao pesquisador Dr. Luciano Montoro, pelo auxílio nas caracterizações por JEMS, EDS e FEG/STEM.

Ao Prof. Dr. José A. Eiras do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr/UFSCar) pelas orientações, informações e diálogos relacionados ao tema do presente trabalho que de certa forma ajudaram a norteá-lo.

Ao Prof. Dr. Kleber R. Pirota do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (Unicamp) pelo auxílio nas caracterizações magnéticas.

Aos funcionários do DFI/UEM: Márcio H. Babata, Jurandir A. Pereira, Marcos A. Moleiro, Sergio C. Silva e Akiko Nisida.

Agradecimentos especiais aos meus pais e a todos os meus amigos, que me deram força e apoio nas horas mais difíceis.

A minha amada esposa, Taiana G. M. Bonadio, pela paciência, compreensão, atenção e companherismo no decorrer deste trabalho.

Ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM), pelas análises de difratometria de raios X com temperatura.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME/LNNano/CNPq) pelo suporte técnico durante as análises por microscopia eletrônica.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

A todos, enfim, minha eterna gratidão e sinceros agradecimentos e reconhecimentos.

“Teimoso sim, ignorante não!”

V. F. Freitas

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades físicas e estruturais dos compostos $(0,6)BiFeO_3$ - $(0,4)PbTiO_3 + x\% La$, sintetizados por moagem em altas energias, foram investigadas em função da concentração de La com o intuito de compreender as relações estrutura/propriedades nesses materiais. Os resultados obtidos por difração de raios X e nêutrons revelaram a possibilidade de uma sintonização estrutural dos materiais estudados, por meio da adição de La . De fato, uma transição da simetria tetragonal para a simetria romboédrica, com o aumento da concentração de La , assim como a coexistência dessas duas simetrias para 3 % de La , foi observada. As análises por refinamento estrutural Rietveld indicaram que a simetria romboédrica muda do grupo espacial $R3m$ para o $R3c$ em amostras com 5 % de La . Os estudos por microscopia eletrônica de transmissão revelaram paredes de domínios ferroelétricos muito estreitas nas estruturas com simetria tetragonal (domínios de 90°) e romboédrica (domínios de 180°). O contorno de fases morfotrópico, que seria a interface entre duas simetrias estruturais presentes em uma mesma partícula, não foi observado na amostra estudada neste trabalho. A resistividade elétrica foi analisada e os resultados revelam que a dopagem com La controla a formação dos portadores de carga elétrica nesses materiais. Os “vetores momento de dipolo elétrico”, por cela unitária, foram calculados a partir da posição média de cátions e ânions obtidas por refinamento estrutural Rietveld, e indicam que todas as composições têm suas celas unitárias polarizadas. Contudo, somente as amostras dopadas com 3 % e 5 % de La apresentam o comportamento ferroelétrico macroscópico mensurável. Em suma, o conjunto de resultados coletados neste trabalho indicou uma forte correlação entre as propriedades ferroicas e a estrutura das amostras estudadas, e que essa correlação pode ser alterada por meio das alterações atômicas, químicas e estruturais promovidas pela adição de La . Por fim, a determinação da resposta magnetoelétrica desses compostos nos permite inferir que os mesmos possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas em dispositivos multifuncionais.

ABSTRACT

In this work, the structural and physical properties of the $(0.6)\text{BiFeO}_3\text{-(}0.4\text{)PbTiO}_3 + x\%$ La compounds, synthesized by high-energy ball milling, were investigated as a function of La concentration for understanding the structure/property relations in these materials. The X-ray and neutron diffraction results revealed potentialities for performing structural tuning by adding La in these materials. In fact, a structural phase transition, from tetragonal to romboedral, as well as the coexistence of both symmetries for 3% of La, was observed with the increase of the La content. In fact, the Rietveld refinement analyses indicated that the romboedral phase changes from R3m to R3c for 5 % of La. The transmission electron microscopic studies revealed narrow ferroelectric domain-walls in tetragonal (90° domain-walls) and romboedral (180° domain-walls) symmetries. The morphotropic phase boundary, which would be the interface between two symmetries in a same particle, was not observed in the sample studied in this work. The time dependency of the electrical resistivity, i. e., the equilibrium electrical resistivity, was analyzed and the results reveal that the La doping controls the formation of charge carriers in these materials. The "electric polarization vectors", per unit cell, were determined by using the mean average position of the cations and anions, obtained from the Rietveld refinement, and indicated polarized unit cells for all studied compositions. However, only those samples with 3% and 5% of La showed a measurable macroscopic ferroelectric behavior. In summary, the whole set of results indicate a strong correlation between ferroic properties and structure in all studied samples, and that these correlations can be changed by atomic, chemical and structural changes promoted by the La doping. Finally, the determination of the magnetoelectric response suggests that these compounds can potentiality used in advanced technological applications in multifunctional devices.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$	2
1.1.1. Histórico	4
1.1.2. Desafios e Motivações.....	5
1.1.3. Objetivos	6
CAPÍTULO 2	9
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	9
2.1. Estrutura Perovskita.....	9
2.1.1. Interações físicas e químicas que estabilizam a estrutura perovskita.....	13
2.2. Estrutura das Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$	17
2.3. Ordenamento Elétrico nas Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$	18
2.4. Ordenamento Magnético nas Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$	22
2.5. Acoplamento Magnetoelétrico	25
2.6. O contorno de Fases Morfotrópico	30
2.7. Piezeletricidade	31
2.7.1. Efeito Piezelétrico	32
2.7.2. Propriedades piezelétricas em cerâmicas ferroelétricas	33
2.7.3. O método Ressonante	35
CAPÍTULO 3	36
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	36
3.1. Difração de raios X.....	36
3.1.1. O método de Scherrer	37
3.1.2. Refinamento estrutural Rietveld.....	38
3.2. Difração de Nêutrons	39
3.3. Cálculo do vetor polarização	41
3.4. Circuito Sawyer-Tower	50
3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante	57
3.6. Microscopia eletrônica de transmissão	58
3.6.1. Histórico	60
3.6.2. O instrumento	61
3.6.3. Canhões de elétrons	62
3.6.4. Lentes e aberrações	65
3.6.5. Imagem	67

3.6.6.	Imagem de Alta Resolução	69
3.6.7.	Difração de elétrons.....	71
3.7.	Preparação de amostras para HRTEM.....	75
3.7.1.	Cross-Section	76
3.7.2.	Desbaste iônico.....	77
CAPÍTULO 4		78
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS		78
4.1.	Síntese das Amostras	78
4.1.1.	Difração de Raios X.....	79
4.1.2.	Difração de Nêutrons	79
4.1.3.	Refinamento de Estruturas Rietveld.....	79
4.1.4.	Simulações Estruturais (JSV).....	80
4.2.	Análises Estruturais	80
4.2.1.	Cross-Section e Desbaste Iônico	80
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	81
4.2.3.	Simulações das Imagens de Alta Resolução (JEMS)	82
4.2.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão no Modo Varredura e com Detector Anelar de Campo Escuro de Alto Ângulo (FEG/HAADF).....	83
4.3.	Análises Elétricas.....	84
4.3.1.	Resistividade elétrica.....	84
4.3.2.	Circuito Sawyer-Tower.....	84
4.3.3.	Método Ressonante.....	85
4.4.	Análises magnéticas	86
4.4.1.	Magnetometria de Amostra Vibrante.....	86
4.5.	Análises magnetoelétricas.....	87
4.5.1.	Coefficiente Magnetoelétrico	87
CAPÍTULO 5		89
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		89
5.1.	Caracterizações Estruturais.....	89
5.1.1.	Difração de Raios X.....	89
5.1.2.	Estabilidade Estrutural.....	95
5.1.3.	Difração de Nêutrons	96
5.1.4.	Refinamento Estrutural Rietveld e Simulações	97
5.1.5.	Resumo do tópico – A estrutura.....	109
5.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons.....	111
5.2.1.	P4mm – Estrutura com simetria tetragonal.....	117
5.2.2.	Formação de domínios de 90 ° no grupo espacial P4mm.....	122
5.2.3.	R3m – Estrutura com simetria romboédrica	127
5.2.4.	Formação de domínios de 180 ° no grupo R3m	132
5.2.5.	Resumo do tópico: O Contorno de Fases Mofotrópico	134
5.3.	Caracterizações Térmicas.....	135
5.3.1.	Síntese do tópico: Comportamento Térmico.....	142
5.4.	Caracterizações Elétricas	144

5.4.1. Síntese do tópico: Ordenamento Ferroelétrico	153
5.5. Caracterizações Magnéticas	156
5.5.1. Resumo do tópico: Estrutura Magnética.....	158
5.6. Caracterizações Magnetoelétricas.....	166
5.6.1. Síntese do tópico: Efeito Magnetoelétrico	168
5.7. Resumo geral dos resultados.....	171
CAPÍTULO 6	174
6. CONCLUSÕES	174
Perspectivas.....	176
Bibliografia	178

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DESLOCAMENTO IÔNICO NA TRANSIÇÃO DA SIMETRIA CÚBICA PARA A TETRAGONAL. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [26].	11
FIGURA 2 – COORDENAÇÃO (Nº) DO SÍTIO A NAS ESTRUTURAS PEROVSKITAS DO TIPO ABO_3 OCASIONADAS POR DIFERENTES INCLINAÇÕES DO OCTAEDRO DE OXIGÊNIOS. AS DIFERENTES FIGURAS CORRESPONDEM ÀS INCLINAÇÕES (A) $A^0A^0A^0$ (23), Nº 12, (B) $A^0A^0C^-$ (22), Nº 8, (C) $A^0A^0C^+$ (21), Nº 8, (D) $A^0B^-B^-$ (20), Nº 7, (E) $A^-A^-A^-$ (14), Nº 9, (F) $A^+A^+A^+$ (11), Nº 8. OS CÍRCULOS MAIORES (AMARELOS) SÃO OS CÁTIONS DO SÍTIO A, OS CÍRCULOS MENORES (AZUIS) E FECHADOS OS PRIMEIROS ÂNIONS VIZINHOS E OS CÍRCULOS MENORES ABERTOS OS SEGUNDO ÂNIONS VIZINHOS. ADAPTADO DA REFERENCIA [28].	12
FIGURA 3 – VALÊNCIA ELETRÔNICA PROJETADA EM DOIS PLANOS ATÔMICOS [(100) E (200)] DA ESTRUTURA PEROVSKITA. AS CORES REPRESENTAM A LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA, REGIÕES COM ELÉTRONS MENOS LOCALIZADOS “AZUL” E MAIS LOCALIZADOS “AMARELO”. RETIRADO DA REFERÊNCIA [36].	17
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE FASES DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$. MPB É A SIGLA EM INGLÊS PARA CONTORNO DE FASES MORFOTRÓPICO; R E T SÃO ROMBOEDRAL E TETRAGONAL, RESPECTIVAMENTE; PM E AFM É, RESPECTIVAMENTE, PARAMAGNÉTICO E ANTIFERROMAGNÉTICO; T_C É A TEMPERATURA DE CURIE E T_{N-R} , T_{N-O} , T_{N-T1} , E T_{N-T2} SÃO AS TEMPERATURAS DE NÉEL REFERENTES AS TRANSIÇÕES DE CADA SIMETRIA. RETIRADO DA REFERÊNCIA [37].	18
FIGURA 5 – FIGURAS ESQUEMÁTICAS DAS CELAS UNITÁRIAS DA ESTRUTURA PEROVSKITA. (A) SIMETRIA CÚBICA (B) SIMETRIA TETRAGONAL (C) SIMETRIA ROMBOÉDRICA. V. F. FREITAS.	20
FIGURA 6 – ESTRUTURA DE DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$. RETIRADO DA REFERÊNCIA [21].	22
FIGURA 7 – CURVA DE MAGNETIZAÇÃO INDUZIDA POR CAMPO MAGNÉTICO DO COMPOSTO $(0,5)Bi_{(0,5)}La_{(0,5)}FeO_3-(0,5)PbTiO_3$. RETIRADO DA REFERÊNCIA [12].	23
FIGURA 8 – ESTRUTURA ATÔMICA E MAGNÉTICA DAS DUAS SIMETRIAS FORMADA NAS SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ OBTIDAS POR DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS. (A) SIMETRIA HEXAGONAL/ROMBOÉDRICA ($x = 0,1$); RETIRADO DA REFERÊNCIA [22]. (B) SIMETRIA TETRAGONAL A 4 K ($x = 0,3$), AS CORES SÃO: BEGE PARA O SÍTIO A, AZUL PARA O SÍTIO B E VERMELHO PARA OS OXIGÊNIOS; RETIRADO DA REFERÊNCIA [42].	24
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO UTILIZADO PARA OBSERVAR AS CORRENTES DE EDDY. RETIRADO DA REFERÊNCIA [48].	28
FIGURA 10 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A DETECÇÃO DE CAMPOS MAGNÉTICOS COM UMA CERÂMICA DE PZT. RETIRADO DA REFERÊNCIA [50].	29
FIGURA 11 – FIGURAS ESQUEMÁTICAS DAS DIREÇÕES DE POLARIZAÇÃO. (A) DIAGRAMA DE FASES DO $Pb[Zr_{(1-x)}Ti_x]O_3$: F_R ROMBOÉDRICA, F_M MONOCLÍNICA, F_T TETRAGONAL, P_C CÚBICA (B) A_R PARÂMETRO DE REDE “A” DA SIMETRIA ROMBOÉDRICA, α ÂNGULO ENTRE OS A_R (C) C_T PARÂMETRO DE REDE “C” DA SIMETRIA TETRAGONAL (D) C_M PARÂMETRO DE REDE “C” DA SIMETRIA MONOCLÍNICA. RETIRADO DA REFERÊNCIA [56].	31
FIGURA 12 – ILUSTRAÇÃO DO EFEITO PIEZELÉTRICO EXEMPLIFICADO EM UMA ESTRUTURA DO QUARTZO. (A) EFEITO PIEZELÉTRICO DIRETO (B) EFEITO PIEZELÉTRICO INVERSO. V. F. FREITAS.	33
FIGURA 13 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE POLARIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA FERROELÉTRICA ATRAVÉS DE UM CAMPO ELÉTRICO. V. F. FREITAS.	34
FIGURA 14 - ESQUEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR UM CRISTAL. RETIRADO DA REFERÊNCIA ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	37
FIGURA 15 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO BÁSICO ILUSTRANDO O ARRANJO DE UM DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS. ADAPTADO DA REFERENCIA [62].	41
FIGURA 16 – ILUSTRAÇÃO DAS POSIÇÕES ATÔMICAS EM AMBAS AS SIMETRIAS, TETRAGONAL E ROMBOÉDRICA. (A) POSIÇÃO DOS ÁTOMOS DO SÍTIO A (B) POSIÇÃO DOS ÁTOMOS DO SÍTIO B (C) POSIÇÃO DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NA ESTRUTURA COM SIMETRIA TETRAGONAL (D) POSIÇÃO DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO NA ESTRUTURA COM SIMETRIA ROMBOÉDRICA (E) ESTRUTURA COMPLETA. V. F. FREITAS.	47
FIGURA 17 – ILUSTRAÇÃO DAS DIREÇÕES DO VETOR POLARIZAÇÃO. (A) ESTRUTURA COM SIMETRIA TETRAGONAL (B) ESTRUTURA COM SIMETRIA ROMBOÉDRICA. V. F. FREITAS.	49
FIGURA 18 – ILUSTRAÇÃO DA MALHA DE UM CIRCUITO SAWYER-TOWER. V. F. FREITAS.	51
FIGURA 19 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA FORMA DE ONDA APLICADA AO CIRCUITO SAWYER-TOWER. V. F. FREITAS.	52
FIGURA 20 – DESENHO ESQUEMÁTICO COMPARATIVO ENTRE AS FORMAS DE ONDA NO CIRCUITO SAWYER-TOWER. V. F. FREITAS.	53
FIGURA 21 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA FORMA DE ONDA ADQUIRIDA NO CIRCUITO SAWYER-TOWER QUANDO A MEDIDA DE POLARIZAÇÃO É REALIZADA. V. F. FREITAS.	55

FIGURA 22 – HISTERESE ELÉTRICA OBTIDA DE UMA CASCA DE BANANA. (A) CARGA COMO FUNÇÃO DA VOLTAGEM DE UMA TÍPICA PERDA DIELETRICA, NESTE CASO DE UMA CASCA DE BANANA (B) BANANA USADA NO EXPERIMENTO. RETIRADO DA REFERÊNCIA [1].	56
FIGURA 23 – HISTERESE FERROELÉTRICA E RESPECTIVA CURVA DE TENSÃO (A) CURVA DE POLARIZAÇÃO COMO FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO (B) CURVAS DE TENSÕES NORMALIZADAS OBTIDAS NO RAMO 1 “X” E NO RAMO 2 “Y” DO CIRCUITO SAWYER-TOWER. V. F. FREITAS.	56
FIGURA24 – DIAGRAMA DE RAIOS SIMPLIFICADO DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO. V. F. FREITAS.	62
FIGURA 25 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS REPRESENTANDO UM CANHÃO DE ELÉTRONS. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	63
FIGURA26 – IMAGEM DE UM CRISTAL DE LaB_6 AFIADO E ORIENTADO PARA SER USADO EM UM CANHÃO POR EMISSÃO DE CAMPO. RETIRADO DA REFERÊNCIA [69].	64
FIGURA27 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS REPRESENTANDO AS ABERRAÇÕES ESFÉRICAS QUE OCORREM NO TEM. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	66
FIGURA28 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS REPRESENTANDO A FORMAÇÃO DE ASTIGMATISMO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	67
FIGURA29 – DIAGRAMA DE RAIOS ILUSTRANDO COMO OCORREM AS DIFERENÇAS DE INTENSIDADE NO CONTRASTE DAS IMAGENS DO TEM OBTIDAS POR (A) DIFERENÇA DE MASSA E POR (B) DIFERENÇA DE ESPESSURA EM UM DADO MATERIAL. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	68
FIGURA30 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO POR VARREDURA (STEM). (A) DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS REPRESENTANDO STEM (B) IMAGEM OBTIDA POR STEM DISTINGUINDO OS ELEMENTOS NA ESTRUTURA CRISTALINA. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	69
FIGURA31 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS REPRESENTANDO A FORMAÇÃO DAS IMAGENS POR CONTRASTE DE DIFRAÇÃO: (A) DE CAMPO CLARO E (B) DE CAMPO ESCURO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	69
FIGURA 32 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PADRÃO DE INTERFERÊNCIA NA FORMAÇÃO DAS IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO EM UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO. V. F. FREITAS.	71
FIGURA33 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE RAIOS COMPARANDO A FORMAÇÃO DA IMAGEM COM A FORMAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	72
FIGURA34 – FIGURAS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS OBTIDAS COM UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO. (A) SÓLIDO AMORFO (B) SÓLIDO CRISTALINO. RETIRADO DA REFERÊNCIA [69].	73
FIGURA35 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FORMAÇÃO DOS SPOTS DE DIFRAÇÃO. (A) O PRIMEIRO SPOT DIFRATADO “G” É SEPARADO POR $2\theta_B$ DO SPOT TRANSMITIDO “0”. (B) ESTE SISTEMA PODE SER ANALISADO COMO TRIÂNGULO RETÂNGULO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [69].	74
FIGURA36 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO SEQUENCIAL DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRA UTILIZANDO A TÉCNICA DE “CROSS-SECTION”.	76
FIGURA37 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA TÉCNICA DE DESBASTE IÔNICO. (A) SEÇÃO RETA ILUSTRANDO O PROCESSO DE DESBASTE IÔNICO POR “DUALMILL”. (B) ESPESSURA DA AMOSTRA APÓS O DESBASTE COM UM FURO NO CENTRO. V. F. FREITAS.	77
FIGURA38 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO SEQUENCIAL DA TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA TEM CONHECIDA POR “CROSS-SECTION”. V. F. FREITAS.	81
FIGURA 39 – DIAGRAMA DA MONTAGEM COMPLETA DO SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA UTILIZANDO O CIRCUITO SAWYER-TOWER.	85
FIGURA 40 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NAS CARACTERIZAÇÕES MAGNETOELÉTRICAS. V. F. FREITAS.	88
FIGURA 41 – INTENSIDADE RELATIVA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X OBSERVADOS APÓS AS SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADAS COM La SEREM SINTETIZADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS POR 1 H. (A) CONCENTRAÇÕES DE 1 A 5 % DE La (B) CONCENTRAÇÕES DE 10 A 30 % DE La .	91
FIGURA 42 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X OBTIDOS PARA O COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ NA FORMA DE PÓ DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE La E CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS (A) 1 % La , 1065 °C (B) 3 % La , 1065 °C (C) 5 % La , 1065 °C (D) 10 % La , 1115 °C (E) 20 % La , 1200 °C (F) 30 % La , 1200 °C.	92
FIGURA 43 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X OBTIDOS PARA O COMPOSTO CERÂMICO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE La E SINTERIZADO A DIFERENTES TEMPERATURAS(A) 1 % La , 1065 °C (B) 3 % La , 1065 °C (C) 5 % La , 1065 °C (D) 10 % La , 1115 °C (E) 20 % La , 1200 °C (F) 30 % La , 1200 °C.	93
FIGURA 44 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X OBTIDOS PARA O COMPOSTO CERÂMICO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5\%La$ SINTERIZADO A 1065 °C. (A) SUPERFÍCIE DO CORPO CERÂMICO (B) PÓ OBTIDO DO CORPO CERÂMICO MOÍDO.	94

FIGURA 45 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS OBTIDOS DO COMPOSTO CERÂMICO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5\%La$ SINTERIZADOS EM 1115 °C.	97
FIGURA 46 – REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+1\%La$	98
FIGURA 47 - REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$	99
FIGURA 48 - REFINAMENTO ESTRUTURAL RIETVELD DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+10\%La$	100
FIGURA 49 – SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DAS SOLUÇÕES SÓLIDAS $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADAS COM La . A COR DAS ESFERAS REPRESENTA OS SEGUINTEs ÁTOMOS: AMARELA OS ÁTOMOS DO SÍTIO A ($Bi/Pb/La$), VERMELHO ÁTOMOS DO SÍTIO B (Fe/Ti) E AZUL OS OXIGÊNIOS. (A) ESTRUTURA ROMBOÉDRICA (B) ESTRUTURA TETRAGONAL.	103
FIGURA 50 – SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$	104
FIGURA 51 – MODULAÇÃO DA ESTRUTURA PEROVSKITA ROMBOÉDRICA. (A) EXEMPLO DE MODULAÇÃO (B) EXEMPLO DO PLANO REFERENTE AO PICO SATÉLITE DA MODULAÇÃO (C) EXEMPLO DO PICO SATÉLITE NO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	106
FIGURA 52 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS OBTIDO DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5La$, CALCINADO A 1115 °C.	108
FIGURA 53 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) PARTÍCULA COM SIMETRIA TETRAGONAL (B) PARTÍCULA COM SIMETRIA ROMBOÉDRICA. OS QUADROS INSERIDOS SÃO OS RESPECTIVOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.	112
FIGURA 54 – ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO NO MODO VARREDURA DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) IMAGEM DE CAMPO CLARO NO MODO VARREDURA - STEM (B) IMAGEM DE CAMPO ESCURO OBTIDO POR DETECTOR ANELAR DE ALTO ÂNGULO – HAADF-STEM.	113
FIGURA 55 – ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$	114
FIGURA 56 – MAPEAMENTO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) IMAGEM POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO NO MODO VARREDURA (B) MAPEAMENTO DA RADIAÇÃO L_{α} DO La (C) MAPEAMENTO DA RADIAÇÃO L_{α} DO Pb (D) MAPEAMENTO DA RADIAÇÃO L_{α} DO Bi (E) MAPEAMENTO DA RADIAÇÃO K_{α} DO Ti (C) MAPEAMENTO DA RADIAÇÃO K_{α} DO Fe	115
FIGURA 57 – IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO OBTIDO POR HRTEM DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) REGIÃO DA INTERFACE ESTRUTURA ENTRE DUAS ORIENTAÇÕES DA ESTRUTURA TETRAGONAL (B) LARGURA DA FAIXA DE ORIENTAÇÃO CRYSTALOGRAFICA.	118
FIGURA 58 – ANÁLISE POR HRTEM DA ESTRUTURA TETRAGONAL DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO, SIMULAÇÃO E ILUSTRAÇÃO (B) SIMULAÇÃO DA IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO E SIMULAÇÃO ESTRUTURAL.	119
FIGURA 59 – IMAGEM AMPLIADA DA INTERFACE ENTRE AS DUAS ORIENTAÇÕES DA ESTRUTURA TETRAGONAL DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$	120
FIGURA 60 – ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO (B) SIMULAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO (C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA REGIÃO DE INTERFACE (D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA REGIÃO FORA DA INTERFACE.	121
FIGURA 61 – ILUSTRAÇÃO DOS ÂNGULOS ENTRE PLANOS CRYSTALOGRAFICOS DE AMBOS OS LADOS DA INTERFACE DE DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS DE 90°	124
FIGURA 62 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS RELAÇÕES PARTÍCULA/CRYSTALITO/DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS NO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) CRYSTALITOS POLIDOMÍNIOS (B) CRYSTALITO MONODOMÍNIO (C) ÂNGULOS DE BRAGG.	126
FIGURA 63 – IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO OBTIDA POR HRTEM DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) REGIÃO DA INTERFACE ESTRUTURAL ENTRE DUAS ORIENTAÇÕES DA ESTRUTURA ROMBOÉDRICA (B) LARGURA DA FAIXA DE ORIENTAÇÃO CRYSTALOGRAFICA.	128
FIGURA 64 - ANÁLISE DA INTERFACE DA ESTRUTURA ROMBOÉDRICA DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (1) SIMULAÇÃO DA IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO (B) SIMULAÇÃO DAS IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO COM A POSIÇÃO DAS COLUNAS ATÔMICAS.	129
FIGURA 65 - IMAGEM AMPLIADA DA ESTRUTURA COM SIMETRIA ROMBOÉDRICA DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$	130
FIGURA 66 - IMAGEM AMPLIADA DA INTERFACE DA ESTRUTURA COM SIMETRIA ROMBOÉDRICA DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$	131
FIGURA 67 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (A) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO (B) SIMULAÇÃO DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO (C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA REGIÃO DE INTERFACE (D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA REGIÃO FORA DA INTERFACE.	132
FIGURA 68 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ORIENTAÇÕES DE DOMÍNIOS. (A) REPRESENTAÇÃO CLÁSSICA (B) REPRESENTAÇÃO OBSERVADA NO PRESENTE TRABALHO.	134
FIGURA 69 – CONSTANTE DIELETRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AMOSTRAS DE $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM La A 1 KHZ. (A) 1 % DE La (B) 3 % DE La (C) 5 % DE La (D) 10 % DE La (E) 20 % DE La (F) 20 % DE La	136

FIGURA 70 – TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO FERROELÉTRICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE <i>LA</i> PARA AMBAS AS SIMETRIAS DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i> . GRÁFICO INSERIDO: VOLUME PERCENTUAL DE FASE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE <i>LA</i>	137
FIGURA 71 - DEPENDÊNCIA DA MAGNETIZAÇÃO COM A TEMPERATURA OBTIDA PARA O COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i> , COM 5 KOE. (A) 20 % DE <i>LA</i> (B) 30 % DE <i>LA</i>	138
FIGURA 72 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDOS DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% LA$ EM TEMPERATURAS DISTINTAS.	139
FIGURA 73 – SUSCEPTÂNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% LA$ EM DIVERSAS TEMPERATURAS.	140
FIGURA 74 – DIAGRAMA DE FASES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + x\% LA$	141
FIGURA 75 – RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO, OBTIDA DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i>	145
FIGURA 76 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO COMO FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO, ADQUIRIDAS COM A FREQUÊNCIA DE 30 HZ, PARA O $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i> . (A) 1 % DE <i>LA</i> (B) 3% DE <i>LA</i> (C) 5 % DE <i>LA</i> (D) 10 % DE <i>LA</i> (E) 20 % DE <i>LA</i> (A) 30 % DE <i>LA</i>	147
FIGURA 77 – ADMITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% LA$. (A) MEDIDA REALIZADA NO DISCO (B) MEDIDA REALIZADA NA BARRA 1 (C) MEDIDA REALIZADA NA BARRA 2 (D) MEDIDA REALIZADA NA BARRA 3.	152
FIGURA 78 – CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARA O $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i> . (A) 1 % DE <i>LA</i> (B) 3 % DE <i>LA</i> (C) 5 % DE <i>LA</i> (D) 10 % DE <i>LA</i> (E) 20 % DE <i>LA</i> (F) 30 % DE <i>LA</i>	157
FIGURA 79 – CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE, DISTÂNCIA ENTRE <i>FE-Fe</i> E ÂNGULO DA LIGAÇÃO <i>FE-O-Fe</i> COMO FUNÇÕES DA CONCENTRAÇÃO DE <i>LA</i>	158
FIGURA 80 – ESTRUTURA MAGNÉTICA DO COMPOSTO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ DOPADO COM <i>LA</i> . (A) SIMETRIA TETRAGONAL (B) SIMETRIA ROMBOÉDRICA.	159
FIGURA 81 – ILUSTRAÇÃO DA VIZINHANÇA DO SÍTIO <i>B</i> COM OS ÁTOMOS MAGNÉTICOS.	159
FIGURA 82 – ILUSTRAÇÃO DO ARRANJO ANTIFERROMAGNÉTICO NOS COMPOSTOS COM MATRIZ DE $BiFeO_3$. (A) ORDENAMENTO ANTIFERROMAGNÉTICO (B) ORDENAMENTO “WEAK”-FERROMAGNÉTICO. ADAPTADO DA REFERENCIA [86].	160
FIGURA 83 – ARRANJO DO “CANTING” NOS MOMENTOS MAGNÉTICOS PROJETADOS AO LONGO DO EIXO ANTIFERROMAGNÉTICO. FLECHAS AZUIS E VERDES REAPRESENTAM OS MOMENTOS MAGNÉTICOS INCLINADOS EM FUNÇÃO DO “CANTING”, AS FLECHAS ROXAS REPRESENTAM A MAGNETIZAÇÃO RESULTANTE DE CADA “CANTING” E A FLECHA VERMELHA REPRESENTA A POLARIZAÇÃO ELÉTRICA. ADAPTADO DA REFERENCIA [2].	161
FIGURA 84 – ILUSTRAÇÃO DA REDE FORMADA PELAS INTERAÇÕES DE SUPER-TROCA EM $BiFeO_3-PbTiO_3$. (A) ILUSTRAÇÃO DA FORMAÇÃO DOS BACKBORNES NA ESTRUTURA. (B) ILUSTRAÇÃO DAS LIGAÇÕES DE SUPER-TROCA (1) ÁTOMOS DISTANTE SEM INTERAGIREM (2) INTERAÇÃO DE SUPER-TROCA.	163
FIGURA 85 – SIMULAÇÃO E ILUSTRAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS DO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% LA$. (A) SIMULAÇÃO OBTIDA DA DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS (B) ILUSTRAÇÃO DOS MOMENTOS NA ESTRUTURA.	165
FIGURA 86 – ILUSTRAÇÃO DO ORDENAMENTO MAGNÉTICO NO $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% LA$. (A) VIZINHANÇA DO <i>Fe</i> (B) ANTIFERROMAGNETISMO DO TIPO G.	166
FIGURA 87 – ANÁLISES DAS RESPOSTAS ELÉTRICAS A CAMPOS MAGNÉTICOS OBSERVADAS NO PZT-5A E NO BFPT60/40+5LA. (A) E vs B NO PZT-5A (B) E vs B NO BFPT60/40+5LA.	168

LISTA DE ABREVIACÕES

3D: três dimensão.

BF: Óxido de ferro e bismuto ($BiFeO_3$).

BFPT: Solução sólida de óxido de ferro, titânio, bismuto e chumbo $(1-x)BiFeO_3 - (x)PbTiO_3$.

BFPT60/40+3La: Óxido de ferro, titânio, bismuto e chumbo $(0,6)BiFeO_3 - (0,4)PbTiO_3 + 3\% La$.

DF: “Dark Field”, em português Campo Escuro.

DN: Difração de Nêutron.

DP: “Diffraction Pattern”, em português padrão de difração.

DRX: “Difração de Raios X”, em inglês X Ray diffraction.

ED: “Electron Diffraction”, em português difração de elétrons.

EDP: “Electron Diffraction Pattern”, em português padrão de difração de elétrons.

EDS: “Energy Dispersive Spectroscopy”, em português Espectroscopia de Energia Dispersiva.

FEG: “Field Emission Gun”, em português Canhão de Emissão por Campo.

GDDM: Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais.

HAADF: “High Angular Annular Dark Field”, em português Detector de Campo Escuro Anelar de alto Ângulo.

HRTEM: “High-Resolution Transmission Electron Microscope”, em português Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

ICSD: “Inorganic Crystal Structure Database”, em português Base de Dados de Estruturas de Cristais Inorgânicos.

JEMS: “Java Electron Microscopy Simulation”, em português Simulação de Microscopia Eletrônica em Java.

JSV: “Java Structure View”, em português Visualização de Estrutura em Java.

ME: Magnetoelétrico.

MPB: “Morphotropic Phase Boundary”, em português Contorno de fases morfotrópico.

PT: Óxido de chumbo e titânio ($PbTiO_3$).

PZT: Óxido de chumbo, zircônio e titânio ($Pb[Zr,Ti]O_3$).

STEM: “Scanning Transmission Electron Microscope”, em português Microscópio Eletrônico de Transmissão por Varredura.

TEM: “Transmission Electron Microscope”, em português Microscópio eletrônico de transmissão.

VSM: “Vibrating Sample Magnetometer”, em português Magnetometro de Amostra Vibrante.

Capítulo 1

1. Introdução

Nas últimas décadas, a busca por novas tecnologias tem movido a comunidade científica e industrial [1]. Tal busca se concentra na inovação de dispositivos do dia-a-dia das pessoas, pensados para proporcionar-lhes maior conforto e comodidade. Os dispositivos são confeccionados para as mais diversas áreas do cotidiano, como segurança, comunicação, transporte, processamento de dados, entre outras. Para o avanço tecnológico tornou-se necessário o desenvolvimento primário de materiais com propriedades específicas que possam ser utilizados para melhorar o desempenho, miniaturizar e, principalmente, reduzir os custos. Neste sentido, os materiais multifuncionais têm surgido como potenciais candidatos para suprir essas necessidades, porque os materiais multifuncionais apresentam duas ou mais propriedades que podem ser aplicadas separadamente ou simultaneamente na confecção de um mesmo dispositivo, o que deve reduzir seus custos, melhorar seu desempenho e miniaturizá-los. Dentre a classe de materiais multifuncionais encontram-se aqueles que possuem duas ou mais ordens ferróicas, os multiferróicos. As ordens ferróicas que um material multiferróico pode possuir são: a ferroeletricidade, o ferro/antiferromagnetismo e/ou a ferroelasticidade. Um material que apresente ordenamento ferroelétrico simultaneamente a ordens magnéticas é chamado de magnetoelétrico. Esse material pode ser utilizado para confeccionar avançados dispositivos de armazenamento de dados, no qual ambas as ordens são utilizadas, duplicando a capacidade de armazenamento. Além disso, se o acoplamento magnetoelétrico existir em um dado material, a velocidade de comunicação de um dispositivo para o armazenamento de dados confeccionado com esse material seria maior. Isso porque em tal material, onde ocorre o acoplamento das ordens magnética e elétrica, um campo magnético pode induzir ordem magnética e elétrica ao mesmo tempo, da mesma forma que um campo elétrico.

Um candidato promissor para tais aplicações, incluindo outras ainda não imaginadas, é o composto multiferróico magnetoelétrico $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*. O potencial desse composto está vinculado também a suas propriedades ferroelétricas e piezelétricas, que lhe confere um caráter impar para as aplicações práticas. O

desenvolvimento desses compostos pode significar o nascimento de uma família de novos dispositivos, para as mais variadas aplicações, que tornarão a vida das pessoas mais confortável.

1.1. Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$

As soluções sólidasⁱ de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ possuem estrutura perovskita do tipo ABO_3 são conhecidas por apresentarem propriedades ferroelétricas, piezelétricas e antiferromagnéticas. Essas propriedades potencializam as soluções, não somente para as aplicações nas quais as referidas propriedades são utilizadas, mas também para as aplicações pensadas para materiais multifuncionais, nos quais mais de uma propriedade é explorada em dispositivos avançados e miniaturizados.

As soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ são sintetizadas a partir do composto $BiFeO_3$, que é um conhecido material multiferróico magnetoelétrico [2], e do composto $PbTiO_3$, que é um conhecido material ferroelétrico/piezelétrico. Dessa forma, as soluções sólidas $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ adquirem as propriedades magnetoelétricas, ferroelétricas e piezelétricas, oriundas de seus precursores, que podem ser sintonizadas/controladas fixando-se a concentração de um de seus precursores. Ou seja, aumentando a concentração de $PbTiO_3$, por exemplo, as soluções sólidas terão propriedades ferroelétricas e piezelétricas mais acentuadas. Por outro lado, aumentando a concentração de $BiFeO_3$ as soluções adquirem um caráter “mais” magnético.

Outra propriedade que pode ser controlada com a concentração dos precursores nas soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ é a simetria de rede estrutural. O composto $BiFeO_3$ possui estrutura perovskita com simetria romboédrica do grupo espacial $R3c$ [3]. Quando o composto $PbTiO_3$ é adicionado a uma matriz de $BiFeO_3$ eles formam uma solução sólida. Essa solução adquire a simetria romboédrica da estrutura perovskita (grupo espacial $R3c$) em baixas concentrações de $PbTiO_3$. No entanto, com o aumento da concentração de $PbTiO_3$ (cerca de 30 %) a simetria estrutural da solução sólida transita para a simetria tetragonal do grupo espacial $P4mm$, oriunda do $PbTiO_3$ [4]. A transição passa, também, por uma região de coexistência de ambas as simetrias conhecida por “Contorno de Fases Morfotrópico”, do inglês Morfotropic Phase Boundaries (MPB). Os materiais que apresentam

ⁱ Soluções sólidas são aquelas em que a mistura se mantém homogênea no estado sólido e a estrutura cristalina do dissolvente não muda quando seus átomos são substituídos por átomos do soluto. No presente trabalho o termo solução sólida é utilizado para nomear materiais cuja composição não é especificada.

o MPB, já são conhecidos a bastante tempo por proporcionarem as propriedades ferroelétricas e piezelétricas na região do MPB como, por exemplo, no caso do $Pb[Zr,Ti]O_3$ [5].

As soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ se tornam, frente as propriedades apresentadas acima, fortes candidatas para as futuras tecnologias em que suas propriedades podem ser aplicadas individualmente ou simultaneamente. Esses materiais apresentam as propriedades piezelétricas, ferroelétricas e antiferromagnéticas, as quais são estáveis a altas temperaturas (> 600 K) [6]. No entanto, algumas dificuldades devem ser suplantadas para que tais aplicações possam ser realizadas. Por exemplo, as cerâmicas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$, com baixas concentrações de $PbTiO_3$ possuem, geralmente, alta condutividade elétrica. Por outro lado, quando tais cerâmicas são confeccionadas com altas concentrações de $PbTiO_3$ essas adquirem alta tetragonalidadeⁱⁱ ($c/a \sim 18$ %) [7]. A solução, comumente apresentada para esses problemas, tem sido a dopagem com outros íons como, por exemplo, Ga , La , Ta , Nb , V , Zn , Li [8,9]. A substituição dos átomos de Fe por Ga parece diminuir os efeitos de mudanças de valência do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Essas mudanças na valência eletrônica dos íons são conhecidas por provocarem vacâncias de oxigênio e, conseqüente, condutividade elétrica [8,10]. No entanto, inevitavelmente, a substituição dos átomos magnéticos de Fe por Ga diminui a magnetização das soluções sólidas. Portanto, a modificação do sítio B , com os átomos magnéticos de Fe , como solução para a condutividade elétrica, não é uma solução adequada para se obter compostos magnetoelétricos e deve ser evitada. A outra alternativa, que tem sido usada recentemente com sucesso para resolver ambos os problemas, é a modificação do sítio A com íons de La^{3+} [11-15]. De fato, a substituição de átomos do sítio A por íons de La reduz a condutividade elétrica, intensifica as propriedades ferroelétricas e piezelétricas e preserva o sítio magnético B [11,12,10]. Além disso, estudos mais recentes indicam que a modificação com La pode ser utilizada para o controle de vários aspectos desses materiais, tais como: controlar a simetria estrutural [13], a tetragonalidade (razão c/a) [14] e o controle das deformações estruturais “strain” causadas por tensões mecânicas internas “stress” [15]. Assim, por todos os motivos apresentados acima, o presente trabalho tem como objetivo estudar as relações estrutura/propriedades das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ em função da concentração do dopante La . Também será objetivo deste trabalho caracterizar as relações propriedade/estrutura nesses materiais. Ou seja, caracterizar as

ⁱⁱ Tetragonalidade é o termo utilizado para se referir a razão entre os parâmetros de rede “c” e o parâmetro “a”.

propriedades ferroelétricas, piezelétricas, magnéticas, magnetoelétricas visando relacioná-las com as mudanças estruturais promovidas pelo *La*.

A composição $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ foi escolhida dentre as soluções sólidas, para ser investigada em função da concentração de *La*, pois as melhores respostas ferroelétricas e piezelétricas observadas nos trabalhos referentes a essas soluções foram observadas para as concentrações em torno de 40 % de $PbTiO_3$ [11-15]. Essa composição se encontra, na maioria dos trabalhos analisados, do lado tetragonal do diagrama de fases (grupo espacial $P4mm$), e existe a possibilidade de mudanças estruturais, principalmente na simetria de rede, promovida com a dopagem de *La*.

1.1.1. Histórico

Os primeiros trabalhos publicados, referentes a síntese das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$, são de meados do século passado, reportados por Venevtsev e colaboradores em 1960 [16]. Mais tarde, Fedulov e colaboradores [17] constroem o primeiro diagrama de fases estrutural, magnético e ferroelétrico para essas soluções. Nesse trabalho, é apontada a região de coexistência das simetrias tetragonal e romboédrica (30 % de $PbTiO_3$), ou seja, o MPB dessas soluções. Algumas décadas depois, mais precisamente no início da década de 90, as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ voltam a ser investigadas com o interesse em suas propriedades magnéticas [18]. No entanto, foi somente com o ressurgimento do interesse acadêmico pelo multiferroísmo, impulsionado pelos trabalhos de Hill e colaboradores [19,20] no início do século atual, que os estudos referentes às soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ ganham um novo viés, e essas soluções sólidas se tornam candidatas promissoras para as aplicações multiferroicas [11,21]. Posteriormente muitos aspectos desse material são investigados visando às aplicações magnetoelétricas, tais como: o comportamento magnético [22], as propriedades ferroelétricas e piezelétricas [23] e até mesmo o acoplamento magnetoelétrico [12]. Atualmente, os estudos estão sendo conduzidos no sentido de se entender a natureza física das propriedades observadas nesses compostos. Esses estudos têm o propósito de se descobrir a relação das propriedades físicas desses compostos com a sua propriedade, a fim de se controlar tais propriedades por meio das dopagens atômicas dos sítios *A* e *B* [24, 25].

1.1.2. Desafios e Motivações

As soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ apresentam propriedades ferroelétricas, piezelétricas, magnéticas e magnetoelétricas, como discutido acima. A possibilidade de estudar um material com todas essas propriedades já seria bastante motivacional, porém, as inúmeras aplicações às quais esse material é candidato é a fonte principal de motivação para a realização do presente trabalho. Um material com tantas propriedades tem potencial para incontáveis aplicações práticas, das mais simples, como os sensores ferroelétricos, às mais complexas, como as memórias não voláteis de múltiplo estado. Dessa forma, estudar e desenvolver tal material pode se refletir no avanço de uma série de dispositivos inovadores e essa possibilidade motivou o presente trabalho. Outra motivação é a possibilidade de se desvendar as relações físico-químicas que regem a estrutura desses compostos e com elas poder propor novos materiais ainda mais interessantes para as aplicações práticas, as quais têm motivado a sociedade científica nos últimos anos. O arcabouço de forças envolvidas nessas relações é ainda motivo de divergências na comunidade da área. Também são incógnitas as relações entre as propriedades físicas e a estrutura desses materiais. Neste sentido, resolvendo a incógnita por trás das citadas relações físico-químicas nesses materiais se abrirá um caminho para o entendimento dessas mesmas relações em outros materiais com estrutura perovskita.

Os desafios enfrentados nos estudos referentes as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ são todos relacionados com o controle de suas propriedades para a confecção de dispositivos multifuncionais. Esse controle passa diretamente pela compreensão da relação estrutura/propriedade desses materiais. O entendimento dessa relação permitirá escolher íons com as valências, tamanhos e afinidades ideais para se ativar uma determinada propriedade nesses compostos. Para um completo entendimento dessas relações será preciso se conhecer uma serie de aspectos físicos e químicos decorrentes nesses materiais. Por exemplo, a natureza das ligações entre os íons deverá ser conhecida, para identificar a relação dessas ligações com a estrutura do material e, conseqüentemente, com as suas propriedades.

Um caminho para o entendimento das relações estrutura/propriedade pode ser por meio da análise comparativa entre os resultados obtidos por HRTEM e as caracterizações das propriedades físicas desses materiais. As imagens de alta resolução obtidas por HRTEM podem indicar o comportamento da estrutura do material enquanto as caracterizações revelam as propriedades que são associadas a essa estrutura. Um outro caminho valido remete ao refinamento estrutural Rietveld, com o qual um grande número de detalhes referente a

estrutura dos materiais pode ser colhido e, com eles, as simulações computacionais podem apontar a exata estrutura em que as propriedades físicas ocorrem. Por fim, para que novos dispositivos possam se utilizar desses materiais é preciso, de fato, conhecer e controlar precisamente as propriedades do material a fim de obter não somente dispositivos de maior desempenho, mas também com tamanhos reduzidos e de mais baixo custo com reduzido consumo de energia.

1.1.3. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho, frente aos desafios apontados acima para os estudos das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com La , são sucintamente descritos a seguir:

- Estudar e elucidar a estrutura das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com La ; identificar as possíveis simetrias de rede e possíveis transições estruturais decorrentes da variação da concentração de La ;
- Investigar, minuciosamente, a estrutura dos compostos e obter precisamente os parâmetros estruturais, tais como: posições atômicas, parâmetros de rede e ocupação de sítio, a fim de alimentar as simulações estruturais, elétricas e das imagens de alta resolução;
- Investigar a interface entre as duas simetrias estruturais (romboedral e tetragonal) quanto a sua forma, composição química, disposição física. Verificar ainda se as estruturas com simetrias distintas ocorrem em uma mesma partícula ou em partículas diferentes. Verificar também, a possível existência de uma terceira simetria na interface entre as fases romboédrica e tetragonal.
- Realizar as simulações estruturais, na qual a estrutura atômica dos compostos é desenhada em três dimensões (3D), para a comparação com as propriedades físicas visando facilitar o entendimento da relação propriedade/estrutura nesses materiais. Realizar também as simulações das imagens de alta resolução para

confrontá-las com as imagens (HRTEM), identificando assim a posição das colunas atômicas nessas imagens;

- Verificar a formação dos domínios ferroelétricos em ambas as simetrias (romboedral e tetragonal), identificar o ângulo de acoplamento desses domínios e estudar a interface entre domínios em nível atômico.
- Criar um modelo matemático para descrever o comportamento do vetor polarização elétrica com base nas informações estruturais obtidas por refinamento Rietveld. Confrontá-lo com as imagens de alta resolução dos domínios ferroelétricos, a fim de identificar a direção de polarização nas imagens;
- Realizar as caracterizações ferroelétrica, piezométrica, magnética, térmica e de acoplamento magnetoelétrico usando para esses fins os métodos tradicionais de caracterização (circuito Sawyer-Tower, método ressonante, magnetometria de amostra vibrante, constante dielétrica em função da temperatura e medida de corrente elétrica como resposta de campos magnéticos);
- Por fim, ao término das análises, o grande objetivo do presente trabalho é poder apontar, com base nos experimentos realizados, uma relação direta entre as propriedades físicas analisadas e a estrutura cristalina das amostras. Além disso, estabelecer uma relação direta entre a estrutura das amostras e a concentração de La , relacionando-a, por consequência, com as propriedades físicas dos materiais estudados.

Assim, frente aos desafios, objetivos e motivações do presente trabalho, ele é estruturado da seguinte maneira: No capítulo 2 (Introdução Teórica) está contido o embasamento teórico, somente, sobre os principais tópicos que serão abordados no presente trabalho. Além disso, uma sucinta revisão bibliográfica sobre as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ é inserida no contexto da teoria. No capítulo 3 (Técnicas Experimentais) será descrito a base teórica por trás das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho de forma bastante sucinta, porém, algumas técnicas, consideradas relevantes, foram discutidas

com maiores detalhes. No capítulo 4 (Procedimentos experimentais) os procedimentos utilizados no trabalho para a realização dos experimentos são descritos consisamente, porém, tentando abordar o maior número possível de detalhes para a descrição e, até mesmo, reprodução dos mesmos. No capítulo 5 (Resultados e Discussões) serão apresentados os resultados e, para facilitar a leitura e melhorar o entendimento das idéias discutidas, também serão apresentadas as devidas discussões acerca dos resultados. Além disso, ao fim de cada tópico de resultados será apresentado um tópico discutindo resumidamente o apanhado de resultados relativos àquele tópico. Ao final do capítulo de resultados será apresentada também, visando ainda um melhor entendimento, um resumo geral dos resultados. Por fim, no capítulo 6 (Conclusões) serão apresentadas as conclusões finais relativas aos experimentos e idéias propostos neste trabalho.

Capítulo 2

2. Introdução Teórica

2.1. Estrutura Perovskita

A estrutura perovskita é conhecida e estudada a mais de um século, desde a descoberta do mineral CaTiO_3 por Gustav Rouse em 1839. A estrutura foi batizada com esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski [26]. Desde então, o nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que têm fórmula química do tipo ABC_3 , na qual os íons do sítio B são coordenados (rodeados) por um octaedro de íons do sítio C . Uma subclasse bastante conhecida da família das perovskitas, nos dias atuais, são os compostos com a fórmula química ABO_3 , em que os cátions do sítio B são metais de transição e os íons do sítio C são oxigênios [27].

A estrutura perovskita pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica. A estabilidade simétrica dessa estrutura é bastante frágil e depende de uma série de fatores. As forças físicas que atuam nos íons da estrutura perovskita, e que são responsáveis pela estabilidade estrutural, não são claramente conhecidas. De fato, “um completo e compreensivo tratamento das forças físicas” por trás das distorções estruturais que ocorrem na estrutura perovskita “nunca foi publicado na literatura” [28]. No entanto, um fato conhecido nesse processo é que os octaedros de oxigênio que existem na estrutura perovskita se “inclinam ou giram” para reduzir a energia total do sistema. O entendimento exato de como isso ocorre não é de fácil compreensão e pode variar de caso a caso. As forças que atuam nesse sistema são muitas e na maioria das vezes competem entre si para estabilizar uma dada simetria. Assim, um delicado balanço entre essas forças determina a simetria de menor energia. A energia relacionada com uma mudança de simetria é bastante baixa (para alguns casos da ordem de alguns décimos de eV) e o balanço de forças pode ser mudado simplesmente com a variação de alguns poucos graus de temperatura [26]. Várias abordagens são utilizadas para tentar entender esses fenômenos, como exemplo: correlações empíricas focando os tamanhos de íons, o número de coordenação

e várias considerações geométricas; cálculos de energia total de rede por modelos empíricos; cálculos da energia de banda usando várias aproximações. Cada uma dessas abordagens tem seus pontos fracos e fortes, e cada uma oferece uma perspectiva diferente sobre o problema [26].

Apesar da limitação na compreensão do arcabouço de forças envolvidas nas estruturas perovskita, alguns avanços já foram alcançados na tentativa de compreendê-las. Na simetria de rede cúbica (grupo espacial $Pm3m$), por exemplo, sabe-se que o cátion metálico do sítio A possui número de coordenação 12, ou seja, ele é cercado por 12 oxigênios como primeiros vizinhos. Além disso, ele pode ser monovalente, bivalente ou trivalente, dependendo do átomo em questão. O cátion do sítio B , comumente um metal de transição, se localiza no centro da estrutura de oxigênios e possui número de coordenação 6. A simetria cúbica, em geral, se estabiliza em mais altas temperaturas que as demais simetrias. No entanto, a maioria das demais simetrias deriva da simetria cúbica (com a diminuição da temperatura) por meio de pequenos deslocamentos de seus íons.

Para se acomodar em estados de menor energia, as estruturas perovskita podem sofrer vários tipos de distorções envolvendo os átomos que a compõem. As mais importantes são aquelas envolvendo: (a) os deslocamentos iônicos, no qual os íons dos sítios A e B se deslocam para fora de sua de sua posição de equilíbrio na cela cúbica; (b) as rotações ou inclinações dos octaedros “ BO_3 ”; e ambas as distorções, inclinações e deslocamentos.

(a) A transição da simetria cúbica para a tetragonal, por exemplo, é alcançada por uma transição de fase displacivaⁱⁱⁱ, pela qual a mudança de simetria ocorre simplesmente por uma ligeira mudança nas posições dos átomos. Nessa transição, os cátions do sítio A e B se deslocam em uma dada direção ao passo que os ânions se deslocam em outra, como ilustra a Figura 1. Neste arranjo a estrutura perovskita muda da simetria cúbica para a tetragonal e adquire ordem ferroelétrica. A magnitude dos deslocamentos atômicos, na transição displaciva, são diferentes para diferentes íons e, com isso, a estrutura ganha um caráter polar. O deslocamento dos íons do sítio B são maiores que os do sítio A e O , também, os deslocamentos do oxigênio na direção “ Z ” é maior que nas direções “ X ” e “ Y ”. Por intermédio desse arranjo, uma estrutura perovskita reduz sua simetria de cúbica para tetragonal [26].

ⁱⁱⁱ Transições de fases displacivas são aquelas nas quais não ocorre quebra das ligações químicas e as transições ocorrem por pequenos deslocamentos iônicos para novas posições de equilíbrio.

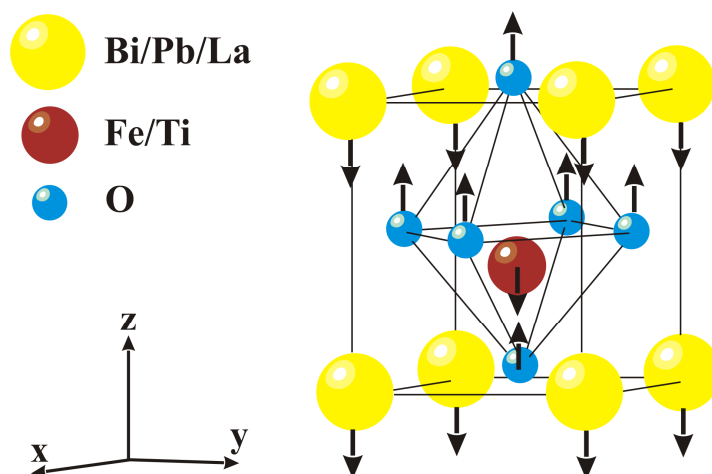


Figura 1 – Deslocamento iônico na transição da simetria cúbica para a tetragonal. Adaptado da referência [26].

(b) Um grande número de diferentes materiais com estrutura perovskita é reportado pela literatura [26]. A possibilidade da existência de vários materiais diferentes, com diferentes íons de diferentes tamanhos, é atribuída à inclinação ou “giro” da estrutura octaédrica de oxigênio no interior da cela unitária. Essa inclinação permite acomodar diferentes tipos de cátions metálicos com diferentes raios iônicos. Assim, as diferentes simetrias de rede, como por exemplo, as simetrias ortorrômbica, romboédrica e monoclinica, são alcançadas partindo da inclinação do octaedro de oxigênio no interior da cela unitária de simetria cúbica. O efeito geométrico que a inclinação do octaedro de oxigênios acarreta é a mudança na distância $A-O$ e no número de coordenação do sítio A , enquanto a coordenação do sítio B pouco muda. Na estrutura com simetria cúbica existem 12 oxigênios como primeiros vizinhos dos átomos do sítio A , porém, quando a estrutura octaédrica de oxigênios se inclina a vizinhança diminui e, para alguns casos, pode se tornar 7 o número de primeiros vizinhos. A Figura 2 ilustra algumas das possíveis inclinações e consequentes coordenações dos átomos do sítio A , segundo a notação de Glazer [29] para as inclinações. Nessa notação, “a”, “b” e “c” são os eixos de rotação, “+” e “-” especificam o sentido de rotação com relação a camada adjacente e, se não houver rotações, é especificado por “0”. Esse mecanismo encontra-se melhor detalhado na referencia [27].

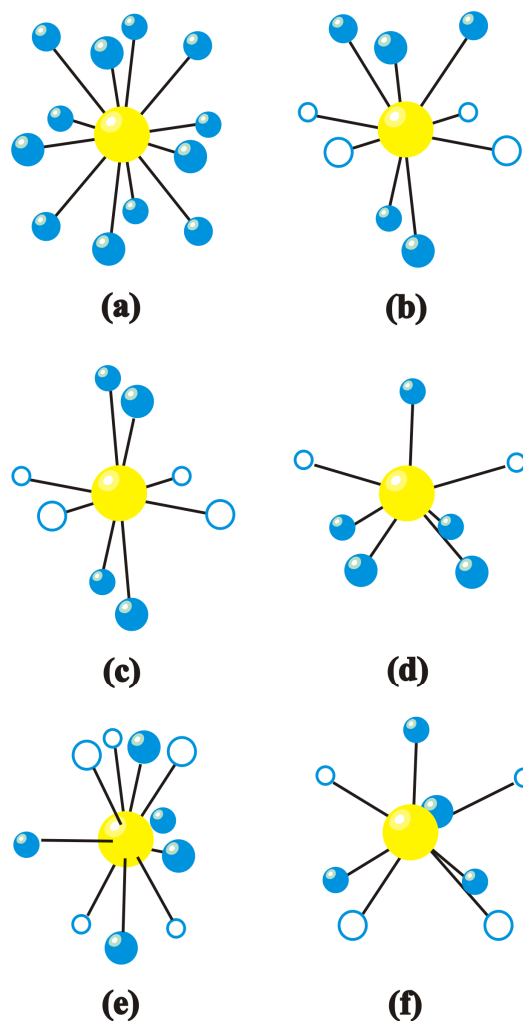


Figura 2 – Coordenação (n°) do sítio A nas estruturas perovskitas do tipo ABO_3 ocasionadas por diferentes inclinações do octaedro de oxigênios. As diferentes figuras correspondem às inclinações (a) $a^0 a^0 a^0$ (23), $n^\circ 12$, (b) $a^0 a^0 c^-$ (22), $n^\circ 8$, (c) $a^0 a^0 c^+$ (21), $n^\circ 8$, (d) $a^0 b^- b^-$ (20), $n^\circ 7$, (e) $a^- a^- a^-$ (14), $n^\circ 9$, (f) $a^+ a^- a^-$ (11), $n^\circ 8$. Os círculos maiores (amarelos) são os cátions do sítio A, os círculos menores (azuis) e fechados os primeiros ânions vizinhos e os círculos menores abertos os segundo ânions vizinhos. Adaptado da referencia [28].

As distorções e deslocamentos, que mudam a simetria de rede da estrutura perovskita, ocorrem, mais comumente, em função da temperatura. Normalmente, acima da temperatura de transição ferroelétrica (temperatura de Curie^{iv}) a estrutura se encontra na simetria cúbica e abaixo da temperatura crítica a estrutura muda para uma simetria menor (tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica). Partindo da simetria cúbica, a estrutura perovskita sempre diminui sua energia livre quando ocorrem as distorções que mudam a simetria. A quantidade de energia que é diminuída quando a estrutura se distorce é

^{iv} Temperatura de Curie é a temperatura na qual o ordenamento elétrico muda de ferroelétrico para paraelétrico, associado a uma mudança de simetria de rede de uma menos simétrica para a simetria cúbica.

pequena, da ordem de um décimo de eV [26]. A energia adicional necessária para estabilizar uma ou outra simetria é bastante baixa e depende de uma série de fatores, como será discutido no próximo tópico. Entretanto, na maioria dos casos, as mudanças na ligação química $A-O$ são determinantes para estabilizar uma determinada simetria [26]. Os deslocamentos espontâneos dos átomos, que ocasionam as mudanças de simetria, são geralmente associados aos fônons “Soft”, que são uma vibração particular da rede cristalina, cuja frequência de vibração tende a zero próximo a temperatura de Curie (T_C). Conceitualmente, é possível interpretar os deslocamentos vibracionais dos íons no modo “soft” como se eles se congelassem quando a temperatura atinge T_C . Assim, quando a temperatura é diminuída até a temperatura de Curie a vibração do modo “soft” é congelada e o deslocamento dos íons ocorre espontaneamente.

2.1.1. Interações físicas e químicas que estabilizam a estrutura perovskita

Apesar de não haver um completo entendimento a cerca das forças por trás da estabilidade estrutural nas estruturas perovskitas, alguns avanços são encontrados em trabalhos atuais da área, que surgem no sentido de descrever esses sistemas [2,3,20]. Na ausência de uma clara interpretação, na qual as quantificações matemáticas seriam suplementadas pelas argumentações físico-químicas, a natureza das interações que estabilizam a estrutura pode ser analisada de alguns pontos de vista diferentes, mas, infelizmente, não complementares. Entre eles, dois pontos de vista são tidos como relevantes: o ponto de vista físico e o químico.

Do ponto de vista físico, as forças físicas responsáveis pelas interações entre íons são bastante complexas e envolvem interações de múltiplos corpos, as quais são praticamente impossíveis de serem descritas analiticamente. No entanto, algumas aproximações podem ser usadas para descrever tal sistema, como é o caso do potencial de Madelung e do cálculo de energia descrito pela equação de Born-Landé [26].

O potencial de Madelung é definido como o potencial eletrostático que um íon sente devido a todos os outros íons. O íon do sítio B , como exemplo, é rodeado por íons de oxigênio carregados negativamente e íons do sítio A carregados positivamente. Os elétrons orbitando o íon do sítio B experimentam um potencial eletrostático repulsivo (Potencial de Madelung), devido aos íons do sítio A e atrativo devido aos íons do sítio de oxigênio [26]. Max Born e Alfred Landé propuseram, em 1918, que a energia da rede (forças de longo alcance) poderia ser calculada por meio do potencial eletrostático (potencial de Madelung) e de um potencial de repulsão (forças de curto alcance) [30]. As forças de longo alcance, ou forças de Coulomb

(que favorecem as estruturas distorcidas), são referentes ao campo eletrostático sentido por cada íon da estrutura, gerado pelas cargas elétricas dos demais íons [31]. O potencial eletrostático “ V_e ” pode ser descrito, de uma forma geral, pela equação:

$$V_e = \frac{-Z^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \quad (1)$$

Sendo, “ Z^+ ” o número de cargas catiônicas, “ Z^- ” o número de cargas dos ânions, “ e ” a carga elétrica elementar, “ ϵ_0 ” a permissividade elétrica no vácuo e “ r_0 ” a distância entre os íons.

As forças repulsivas de curto alcance (que favorecem a estrutura com simetria cúbica) são referentes às interações diretas entre pares de íons e estão relacionadas com as repulsões de Pauli a curtas distâncias. O potencial descrito por Born para descrever a interação repulsiva entre íons pode ser descrito pela seguinte equação:

$$V_r = \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

Sendo, “ B ” uma constante, “ r ” a distância entre íons e “ n ” um número entre 5 e 12. Assim, do ponto de vista físico, ambas as forças competem para estabilizar a estrutura, sendo que as repulsões de curto alcance favorecem a estabilidade da simetria cúbica e as forças de longo alcance favorecem a estabilidade das simetrias mais baixas [2,3].

Do ponto de vista químico, as ligações químicas podem se utilizadas para discutir a estabilidade estrutural que envolve as estruturas perovskita. Nesse sentido, as ligações químicas na estrutura perovskita deveriam ter um caráter iônico forte, o que estabilizaria a estrutura nas mais altas simetrias, como a cúbica [26]. No entanto, dependendo dos íons que formam a estrutura o caráter das ligações pode covalente, o que acarreta as conhecidas distorções ferroelétricas e as simetrias de rede tetragonal, romboedral, ortorrômbico ou monoclinico.

A origem das distorções experimentadas pela simetria cúbica, e que geram as simetrias tetragonal ou romboedral, foi discutida por Cohen [32] que comparou os compostos $BaTiO_3$ (ferroelétrico fraco) e $PbTiO_3$ (ferroelétrico forte). Por intermédio dos estudos de densidade de estados eletrônicos foi demonstrado que os estados $Ti(3d)$ são fortemente hibridizados com os estados $O(2p)$ em ambos os materiais (ligações $B-O$) e que essa hibridização é reforçada pela distorção estrutural. Também foi demonstrado que as ligações

entre $Pb(6s)$ e $O(2p)$ são fortemente hibridizadas e que as ligações $Ba(5p)$ e $O(2p)$ têm um caráter fortemente iônico. Ou seja, o composto $PbTiO_3$ possui a ligação $A-O$ hibridizadas, conseqüentemente, sua estrutura é mais distorcida e sua ordem ferroelétrica é intensificada quando comparada com a ordem no $BaTiO_3$. Os fenômenos decorrentes desse processo são todos relacionados com os íons que compõe o sítio A . De fato, quando o íon do sítio A possui uma determinada configuração eletrônica, envolvendo os orbitais “s” e “p”, ele se liga ao íon de oxigênio por uma ligação hibridizada, na qual os orbitais se sobrepõem e assumem uma configuração intermediária de energia [33]. Essas ligações hibridizadas diminuem a distância entre os íons e confere um caráter covalente a ligação. Além disso, a hibridização da ligação $A-O$ interfere, indiretamente, na ligação $B-O$, visto que os compostos no qual a ligação $A-O$ não é hibridizada ($BaTiO_3$) possuem a ligações $B-O$ enfraquecidas [32].

Outro fator do ponto de vista químico, que deve ser relevante para a distorção da estrutura perovskita perfeitamente simétrica (cúbica-não ferroelétrica) para uma estrutura menos simétrica (tetragonal, romboedral, ortorrômbica ou monoclinica-ferroelétrica) é a formação dos pares de elétrons solitários, do inglês “Lone Pairs”. Os “Lone Pairs” são considerados pares de elétrons quimicamente inertes, os quais são ligados entre si, porém não participam das ligações químicas entre íons. A principal atuação na estrutura desses elétrons seria produzir uma “pressão química” que seria responsável por distorcer a estrutura perovskita e ocasionar a ferroeletricidade. Apesar dos estudos sobre os pares de elétrons serem ainda bastante recentes, e os estudos acerca da sua natureza e origem ainda não serem conclusivos, a atuação deles na distorção estrutural já é bem aceita pela comunidade científica da área [2,34]. Essa origem, dos pares de elétrons solitários, foi investigada no óxido de chumbo (PbO) [35]. A investigação indicou que o “Lone Pairs” é um resultado direto da interação cátion – ânion. Os autores acreditam que os pares de elétrons solitários são ativados por meio da interação dos estados antiligantes^v da ligação $Pb(6s) - O(2p)$ com o orbital não preenchido do $Pb(6p)$. A natureza e os detalhes de tal interação ainda são controversos, e não serão abordados no presente trabalho.

Em um estudo recente realizado por Seshadri e colaboradores [36], o papel dos “Lone Pairs” na distorção ferroelétrica dos compostos $BiMnO_3$ e $LaMnO_3$ foi investigado com o uso de uma função de localização de elétrons (ELF) em cálculos de primeiros princípios. Os resultados dessa investigação são apresentados na simulação da estrutura cúbica ilustrada na

^v Estados antiligantes são configurações específicas de energia de um dado orbital, gerados por interações quânticas das funções de onda dos orbitais.

Figura 3. Os íons dos vértices da estrutura perovskita (azul escuro) são: à esquerda Bi e a direita La ; Os íons do centro da estrutura (azul claro) são Mn ; Os íons das faces da estrutura (vermelho) são os oxigênios. A análise foi realizada em dois planos, no plano $A-O$ e no $Mn-O$. As localizações eletrônicas no plano $Mn-O$ são muito similares para ambos os compostos. A grande diferença ocorre para as localizações eletrônicas no plano $A-O$. Os “Lone Pairs” ativos no $Bi(6s)$ são esféricamente distribuídos (anéis amarelos) ao redor do átomo de Bi na estrutura com simetria cúbica. No entanto, a cor azulada ao redor dos átomos de La indica que os elétrons não são localizados nessa região. A forma esférica desses “Lone Pairs” (em torno dos átomos de Bi), ilustrada aqui em uma simulação com a simetria cúbica, não é estável a baixas temperaturas. Abaixo de “ T_C ” eles têm a tendência a adquirirem um formato oval (lobo) o qual distorce a estrutura e a conduz para as estruturas de mais baixa simetria (tetragonal, romboedral, ortorrômbica ou monoclínica) com caráter polar, nas quais as propriedades ferroelétricas são observadas.

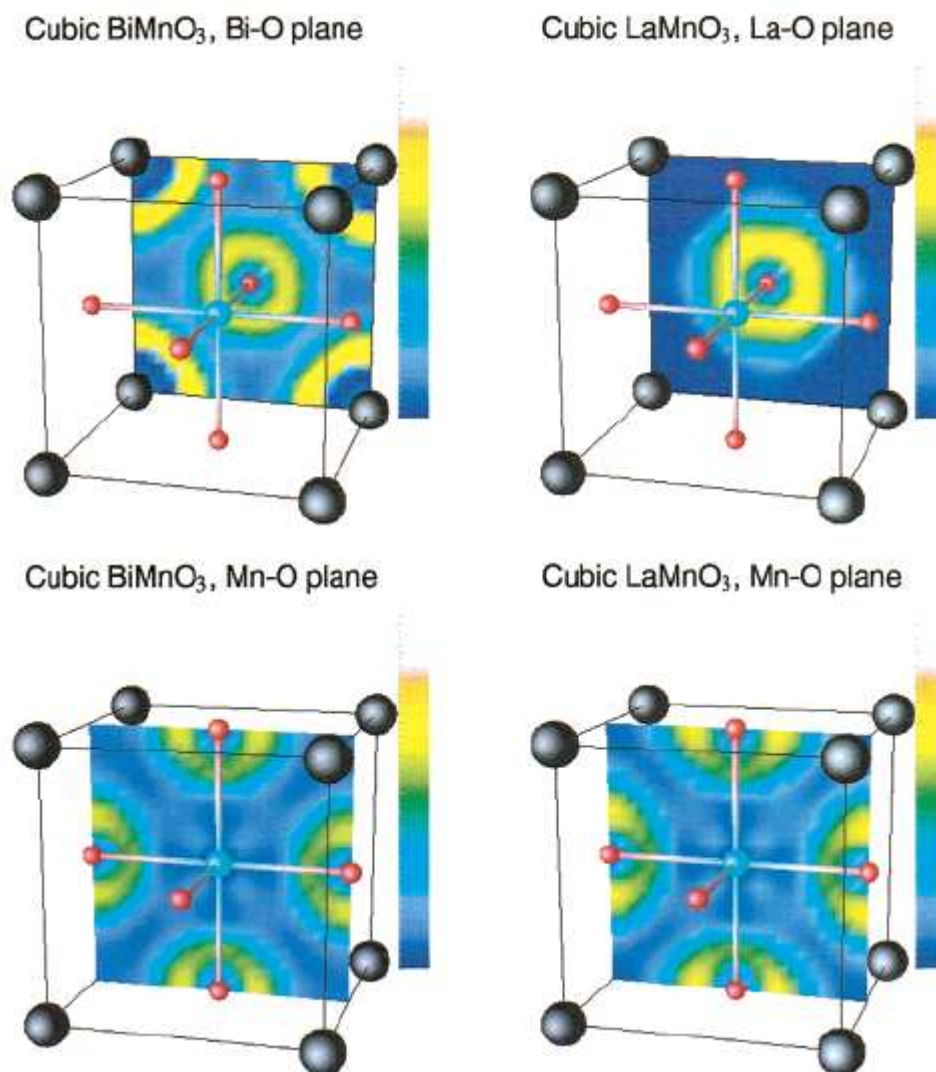


Figura 3 – Valência eletrônica projetada em dois planos atômicos [(100) e (200)] da estrutura perovskita. As cores representam a localização eletrônica, regiões com elétrons menos localizados “azul” e mais localizados “Amarelo”. Retirado da referência [36].

Os estudos apresentados acima não são inteiramente conclusivos sobre a natureza física e química das interações entre íons, responsáveis por estabilizarem uma determinada simetria de rede. No entanto, o arranjo apresentado acima é sempre discutido nos trabalhos da área e eles são os guias existentes usados para a compreensão da estabilidade estrutural das estruturas perovskita de interesse para o presente trabalho.

2.2. Estrutura das Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$

As soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$, a temperatura ambiente, apresentam uma mudança estrutural com o aumento da concentração de $PbTiO_3$. O $BiFeO_3$ possui estrutura perovskita que pertence ao grupo de cristais triclinicos com a simetria de rede

romboédrica e o grupo espacial $R3c$. O composto $PbTiO_3$, por sua vez, possui estrutura perovskita com a simetria de rede tetragonal do grupo espacial $P4mm$. Quando o $PbTiO_3$ é adicionado a matriz de $BiFeO_3$ sua estrutura muda da simetria de rede romboédrica (grupo espacial $R3c$) para a simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$), passando por uma região de composições onde ambas as simetrias são observadas [37], como ilustra o diagrama de fases apresentado na Figura 4. As soluções sólidas, em função da temperatura, apresentam transições estruturais, normalmente, da simetria cúbica para uma menos simétrica que depende da concentração de $PbTiO_3$. A temperatura em que ocorrem essas transições tem como tendência diminuir com o aumento da concentração de $PbTiO_3$, como ilustra a Figura 4.

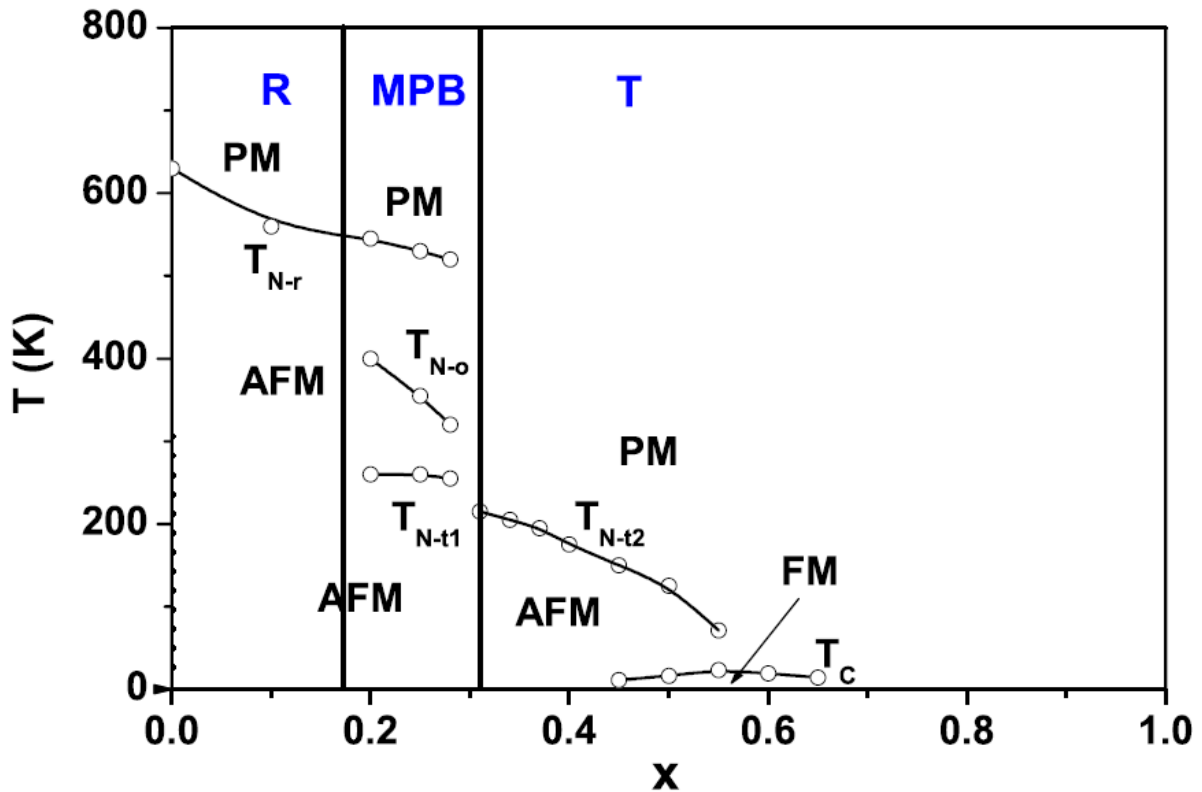


Figura 4 – Diagrama de fases das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$. MPB é a sigla em inglês para contorno de fases morfotrópico; R e T são romboédrica e tetragonal, respectivamente; PM e AFM é, respectivamente, paramagnético e antiferromagnético; T_C é a temperatura de Curie e T_{N-r} , T_{N-o} , T_{N-t1} , e T_{N-t2} são as temperaturas de Néel referentes as transições de cada simetria. Retirado da referência [37].

2.3. Ordenamento Elétrico nas Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$

Os compostos que possuem a estrutura perovskita podem ter associados a sua simetria estrutural propriedades elétricas especiais, tais como a ferroeletricidade e a piezoeletricidade. Essas propriedades ocorrem na estrutura perovskita, em todas as simetrias de rede exceto na cúbica, devido a um deslocamento iônico que lhe confere um caráter polar.

Quando as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ são sintetizadas, normalmente em altas temperaturas (acima da temperatura de Curie), a estrutura possui a simetria cúbica [Figura 5 (a)] e, nessa simetria, a posição média dos cátions é equivalente a posição média dos ânions. Nesse arranjo, ilustrado na Figura 5 (a), os cátions do sítio *A* (*Bi/Fe*) constituem os vértices da estrutura cúbica, os cátions do sítio *B* (*Fe/Ti*) encontram-se exatamente no centro do cubo e os ânions de oxigênio exatamente nas faces desse cubo. Assim, acima da temperatura de Curie (T_C), a agitação térmica promove os fônons do modo “Soft” e uma força de restauração tende a puxar o cátion do sítio *B* de volta ao centro da estrutura de oxigênios se por algum motivo ele for deslocado de sua posição de origem [34]. Nesta configuração a estrutura, como um todo, é eletricamente neutra e não há ordenamento elétrico (estado paraelétrico). No entanto, os fônons associados à agitação térmica diminuem sua frequência com a temperatura, congelando-se em T_C , como discutido no tópico 2.1 “Estrutura Perovskita”. A força de restauração associada a agitação térmica é, então, superada pelas interações físico-químicas em “ T_C ”, quando o deslocamento do sítio *B* ocorre espontaneamente. Nesse ponto de temperatura, em T_C , a estrutura transita para uma de duas simetrias, tetragonal ou romboedral, ou para a coexistência de ambas as simetrias dependendo da concentração de $PbTiO_3$, e o sistema adquire a ordem ferroelétrica. Nesse novo ordenamento os cátions do sítio *A* (*Bi/Pb*) permanecem nos vértices da nova simetria (tetragonal ou romboédrica). No entanto, os ânions de oxigênio deixam o centro das faces e, assim como os cátions do sítio *B* (*Fe/Ti*), ocupam novas posições de equilíbrio. A posição de equilíbrio, para o caso do sítio *B*, é fora do centro da estrutura octaédrica de oxigênios. Como consequência, a nova estrutura elétrica das celas unitárias constitui um arranjo eletricamente polar, do tipo “dipolo elétrico”, assim como ilustrado nas Figura 5 (b) e (c). Em geral, nos materiais ferroelétricos composto por $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ com a simetria de rede tetragonal [Figura 5 (b)] a direção de polarização elétrica é a direção [001] e com a simetria romboédrica [Figura 5 (c)] a direção de polarização é a [111].

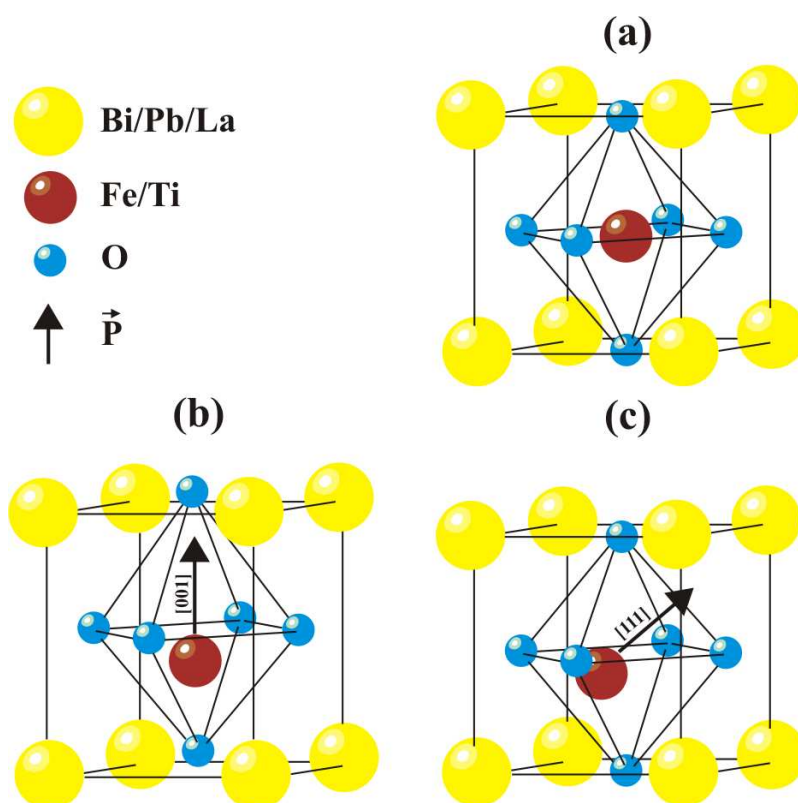


Figura 5 – Figuras esquemáticas das células unitárias da estrutura perovskita. (a) simetria cúbica (b) simetria tetragonal (c) simetria romboédrica. V. F. Freitas.

Além do arranjo elétrico, que se forma em cada célula unitária das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ abaixo de temperatura de Curie, um arranjo ainda mais complexo deve estar ordenado para que a polarização elétrica macroscópica possa ser observada. Esse arranjo constitui os domínios ferroelétricos.

Em um cristal ferroelétrico o alinhamento dos dipolos elétricos, interno as células unitárias, somente ocorre em regiões limitadas por pequenos cristais, os chamados cristalitos, que constituem o material policristalino. Além disso, interno a esses cristalitos, ainda podem ocorrer às chamadas regiões de domínios ferroelétricos, as quais são formadas por uma mudança na força eletrostática que atua nas faces desse cristalito. Essas regiões de domínios também podem ser formadas devido a defeitos na estrutura cristalina, que ancoram as chamadas “paredes de domínios”, ou ainda por tensões mecânicas internas “stress” em cristais que exibem piezeletricidade [38]. Do ponto de vista energético, na síntese, quando o material é resfriado e passa pela temperatura de transição ferroelétrica, é energeticamente mais favorável a estrutura se ordenar em regiões de domínios do que se manter toda orientada em um cristal. Embora não se tenha claramente elucidado os motivos pelos quais as regiões de domínios são formadas, acredita-se que as diferentes energias superficiais em cada face do cristal possam ser as responsáveis por tal fracionamento. Assim, em uma disputa energética

entre a energia térmica, a energia cristalina (que estabiliza a estrutura), as demais energias que possam surgir e a energia superficial das faces do cristal, quando o material está ligeiramente abaixo da T_C , essa última dominaria e estabilizaria as regiões de domínios. Portanto, quando o material é resfriado até a temperatura ambiente, as estruturas de domínios tornam-se mais estáveis e uma energia maior que a energia cristalina somada a energia das faces dos cristais é necessária para mudar este estado de mínima energia. Assim, nas soluções sólidas policristalinas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$, os domínios ferroelétricos se ordenam de forma “aleatória”, isto é, cada região de domínio ferroelétrico se ordena em uma direção que anula o campo elétrico produzido na região de domínio ordenada na direção oposta. O efeito macroscópico desses fenômenos é observado como uma polarização resultante nula. A alternativa para suprimir esse problema é a aplicação de um campo elétrico externo no composto, como será visto no tópico 2.7.2 “Propriedades piezelétricas em cerâmicas ferroelétricas”.

A estrutura de domínios ferroelétricos do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ já é observada por microscopia eletrônica de transmissão há algum tempo [21]. Essas estruturas são lamelares (finas camadas) e, segundo os autores, são separadas por um contorno do tipo “twin^{vi}” no plano (110). De especial interesse para o presente trabalho, essa micrografia serviu de guia para a procura das referidas estruturas de domínios ferroelétricos. Diferentemente da citada referência [21], no presente trabalho a estrutura em níveis atômicos desses contornos foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão em modo de alta resolução.

^{vi} “Twin boundary”, ou contorno de macla é o contorno que separa duas regiões cristalinas que são, estruturalmente, imagens especulares uma da outra.

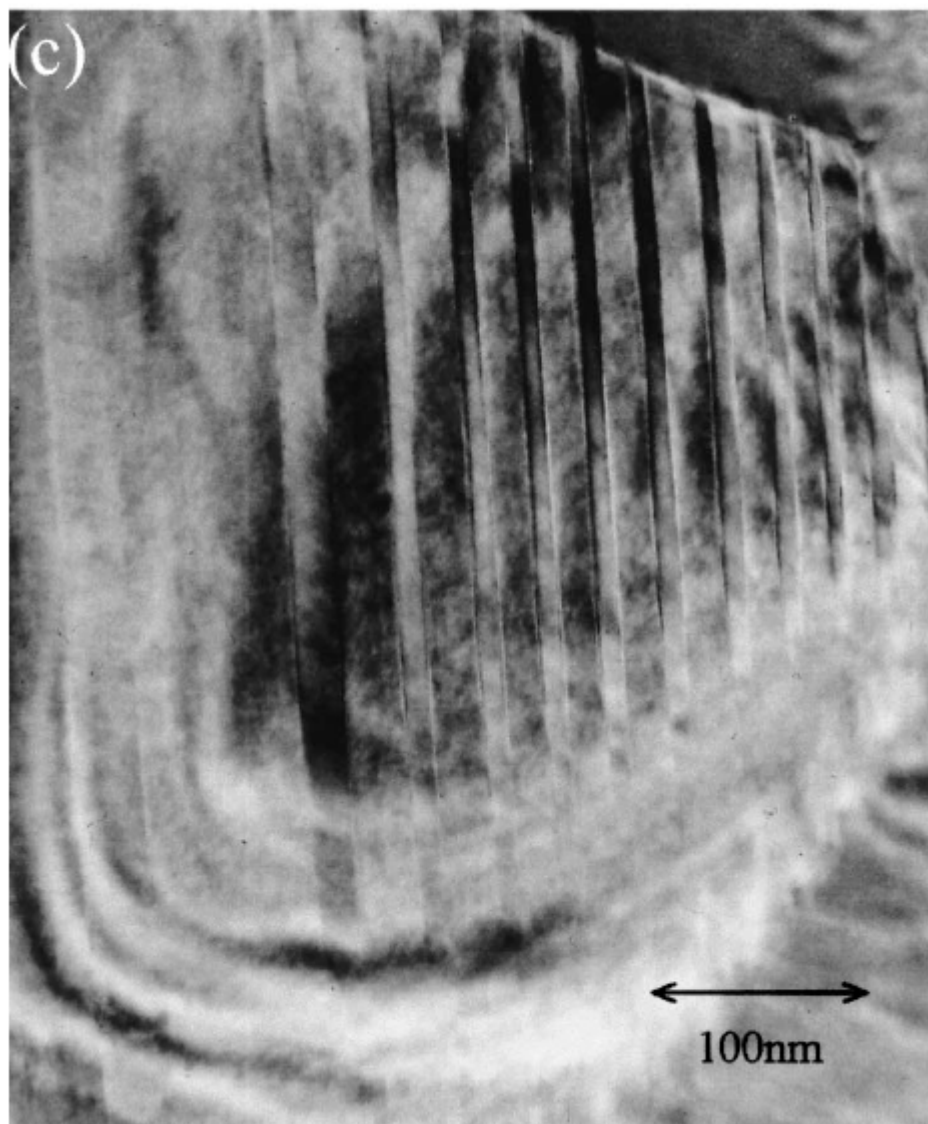


Figura 6 – Estrutura de domínios ferroelétricos do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$. Retirado da referência [21].

2.4. Ordenamento Magnético nas Soluções Sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$

Do ponto de vista magnético as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ podem ser consideradas o composto $BiFeO_3$ magneticamente diluído [37]. De fato, o $PbTiO_3$ é reportado como diamagnético [39], portanto, as propriedades magnéticas das sólidas sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ são oriundas do composto $BiFeO_3$, mais precisamente dos íons de Fe^{3+} . A estrutura magnética do composto $BiFeO_3$, a temperatura ambiente, é o conhecido antiferromagnetismo do tipo G, com os momentos magnéticos ligeiramente inclinados que formam o “weak”-ferromagnetismo em espiral [2]. Nessa estrutura, o antiferromagnetismo se

forma na estrutura pseudo-cúbica com átomos de *Fe*. Os momentos magnéticos dos átomos de *Fe* se ordenam ferromagneticamente no plano (111) da estrutura pseudo-cúbica, e antiferromagneticamente com os planos adjacentes. Nessa estrutura um arranjo ligeiramente inclinado dos momentos magnéticos ordenados antiparalelamente é energeticamente favorável e um momento magnético “resultante” ocorre por cela unitária como consequência dessa inclinação [40]. Esses momentos magnéticos resultantes mudam sua direção de uma cela unitária para outra e, em aproximadamente 69 nm, formam uma estrutura em espiral cujos momentos magnéticos são anulados por seus equivalentes orientados na direção oposta. Nas sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ devido a substituição de *Fe* por *Ti*, assim como em filmes finos com espessura menor que 69 nm, a estrutura em espiral é quebrada e o comportamento “weak”-ferromagnético é macroscopicamente observado [37].

O comportamento magnético das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ já é investigado a bastante tempo. Em 1964, Fedulov [17] e colaboradores constroem um diagrama de fases magnético e apontam o comportamento antiferromagnético com “weak”-ferromagnetismo para os compostos com baixa concentração de *PbTiO*₃. Mais tarde, o comportamento magnético das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ é investigado em função da substituição dos íons de *Bi* por *La* [10,12]. Um aumento considerável da magnetização remanescente é observado em função do aumento de *La* nos compostos $(0,45)Bi_{(1-x)}La_{(x)}FeO_3-(0,55)PbTiO_3$ ($x = 0,1, 0,2$ e $0,3$). Além disso, para mais altas concentrações de *La* [$(0,5)Bi_{(1-x)}La_{(x)}FeO_3-(0,5)PbTiO_3$ ($x = 0,5$)] uma curva de histerese ferromagnética é observada [12], como ilustra a Figura 7.

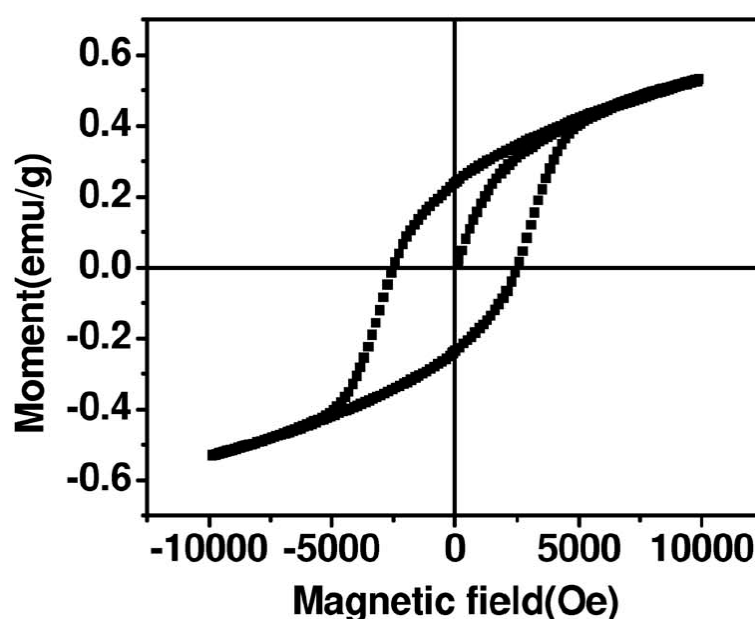


Figura 7 – Curva de magnetização induzida por campo magnético do composto $(0,5)Bi_{(0,5)}La_{(0,5)}FeO_3-(0,5)PbTiO_3$. Retirado da referência [12].

Recentemente, a estrutura magnética das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ é investigada por meio da técnica de difração de nêutrons seguida de refinamentos Rietveld em vários trabalhos [22-42]. Para baixas concentrações de $PbTiO_3$, $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$, a estrutura atômica e a magnética são bastante parecidas com as do $BiFeO_3$, assim como esperado [22]. O momento magnético por átomo, determinado por Comyn e colaboradores por meio do refinamento Rietveld, é de $4,34 \mu_B$ e as estruturas, magnética e atômica na simetria de rede hexagonal, são ilustradas na Figura 8 (a). Para mais altas concentrações, $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$, onde ambas as simetrias de rede estão presentes, a ordem magnética, a temperatura ambiente, somente é observada na estrutura com simetria romboédrica [41]. No entanto, esses mesmos autores, Comyn e colaboradores [42], estudando essa mesma composição, observam uma ordem antiferromagnética do tipo G na estrutura com simetria tetragonal a baixa temperatura, 4 K. A estrutura atômica e magnética da simetria tetragonal está ilustrada na Figura 8 (b).

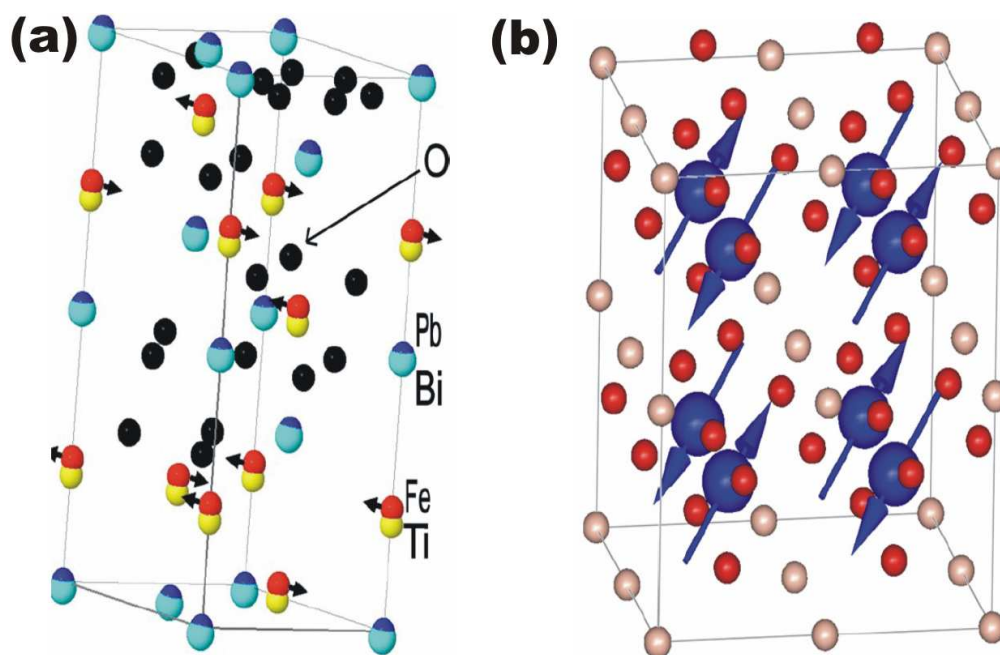


Figura 8 – Estrutura atômica e magnética das duas simetrias formada nas soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ obtidas por difração de nêutrons. (a) simetria hexagonal/romboédrica ($x = 0,1$); Retirado da referência [22]. (b) simetria tetragonal a 4 K ($x = 0,3$), as cores são: bege para o sítio A, azul para o sítio B e vermelho para os oxigênios; Retirado da referência [42].

As relações físicas que regem o comportamento magnético das soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ também já foram investigadas [37]. Essas investigações indicaram que a rede de interações magnéticas entre íons magnéticos (Fe^{3+}), decorrente nesses compostos, ocorre indiretamente, mediada por íons de oxigênio, formando as chamadas interações de super-troca (Fe-O-Fe). A temperatura de ordenamento magnético é a temperatura na qual a

interação magnética cooperativa (super-troca), na qual cada um dos spins da rede é correlacionado, se configura. Dessa forma, quanto maior for essa rede, relacionando os íons *Fe-O-Fe*, maior será a energia que deverá ser aplicada a ela para romper suas ligações e causar a perda da ordem magnética. Ou seja, a temperatura na qual o ordenamento magnético ocorre está diretamente relacionada com o tamanho dessa rede de super-troca. O tamanho dessa rede pode ser controlado com a substituição de íons do sítio *B*, íons magnéticos de *Fe*, por íons não magnéticos, o que quebraria essa rede de interações *Fe-O-Fe*. Em resumo, o ordenamento magnético está, obviamente, relacionado com a concentração dos íons magnéticos no material: quanto maior a concentração desses íons, maior a probabilidade de se formar uma rede magnética, e mais estável ela deverá ser frente às agitações térmicas.

Outro fator que define a força da interação dos íons magnéticos é a distância que existe entre eles. Obviamente, quanto mais perto ou íons estão mais forte será a ligação. Neste processo, o ângulo entre os íons *Fe-O-Fe* é de suma relevância, pois quanto menor for esse ângulo maior será a distância entre os íons, ou seja, quando esse ângulo for 180° os íons magnéticos Fe^{3+} estarão o mais próximo possível [43].

2.5. Acoplamento Magnetoelétrico

Os materiais que possuem acoplamento magnetoelétrico são aqueles cujos ordenamentos elétricos e magnéticos podem mudar sob a aplicação externa de um campo magnético e também, por outro lado, as ordens magnéticas e elétricas podem ser alteradas sob a aplicação de campos elétricos [20]. Esses materiais têm ganhado destaque nos trabalhos científicos atuais, pois o advento de um material com tais propriedades poderá originar uma gama de novos dispositivos de melhor desempenho, miniaturizados e com as mais diferentes funções ainda inimagináveis [20,44].

O efeito magnetoelétrico pode ser microscopicamente resultante do efeito, individual ou conjunto, de possíveis interações decorrentes em uma classe restrita de materiais. Essas interações não são inteiramente compreendidas, embora já existam alguns esforços neste sentido. A classe restrita de materiais que apresentam o efeito, necessariamente, deve conter um conjunto de condições especiais para que tal efeito ocorra. Estudos recentes apontam as causas e condições necessárias que um material deve possuir para que o efeito magnetoelétrico possa ocorrer [34,45,46].

Para que o acoplamento magnetoelétrico ocorra em um material ele deve, por definição, apresentar polarizações elétrica e magnética simultaneamente. As prováveis

condições necessárias para que um material apresente ambas as polarizações foram discutidas por Hill [34], e essas condições são: a simetria, propriedade elétrica, e química (subcamada d^n).

O primeiro fator limitante para a ocorrência do acoplamento magnetoelétrico em um dado material esta na *simetria* de rede. Existem 31 grupos pontuais em que a polarização elétrica espontânea pode ocorrer e outros 31 grupos em que a polarização magnética pode ocorrer. Somente em 13 grupos podem ocorrer ambas as polarizações, são eles: 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6 e 6m'm'. Assim, um dado material para apresentar o acoplamento magnetoelétrico, além de outras condições, ele deve estar contido em um desses 13 grupos pontuais.

Uma importante *propriedade elétrica* que os materiais nos quais a polarização elétrica é observada devem ter é o regime de condução elétrica “isolante”. Caso contrário, a aplicação de um campo elétrico induziria uma corrente elétrica no lugar da polarização elétrica. Por outro lado, materiais com ordens magnéticas, como os ferromagnéticos, comumente são metais cujo regime de condução elétrica é o “condutor”. Uma alternativa são as ordens magnéticas ferrimagnética e antiferromagnética, em que a ordem “weak”-ferromagnética ocorre [34]. De fato, os materiais que apresentam essas ordens magnéticas podem ser encontrados no regime de condução elétrica “isolante”. Por esse motivo, a propriedade elétrica limitante obriga os materiais candidatos ao acoplamento magnetoelétrico apresentarem as ordens magnéticas ferrimagnética ou “weak”-ferromagnética.

O principal fator limitante para a ocorrência do acoplamento magnetoelétrico, que ainda continua sem uma real explicação, é a configuração eletrônica da *subcamada d^n* dos íons do sítio *B*. Materiais em que a polarização elétrica ocorre (óxidos com estrutura perovskita) comumente apresentam a configuração d^0 (subcamada *d* não preenchida). No entanto, se não existem elétrons desemparelhados na subcamada “*d*”, criando momentos magnéticos localizados, a existência de qualquer ordem magnética não é possível. Trabalhos recentes têm apontado como possível explicação para a mudança do nível eletrônico da subcamada d^n , que permitiria a existência de ambas as ordens elétricas e magnéticas, as distorções estruturais e a hibridização da ligação *B-O* [34]. No entanto, as reais causas da ocorrência do acoplamento magnetoelétrico em certos óxidos ainda não são conhecidas.

Outro motivo de incerteza são as possíveis interações que ocorrem em um material, as quais podem ocasionar o acoplamento magnetoelétrico. De acordo com Fiebig [45], as possíveis interações com um campo elétrico ou magnético, que podem atuar individualmente

ou em conjunto em um material magnetoelétrico são: anisotropia magneto-cristalina, simetria e anti-simetria de super-troca, interação dipolar e a energia Zeeman.

A *anisotropia de íon único* está relacionada com o movimento iônico promovido por um campo elétrico. O íon, quando movimentado individualmente, mudará sua vizinhança promovendo modificações na distância entre íons magnéticos e, conseqüentemente, na interação entre eles.

As interações de *super-troca simétricas* podem ser modificadas com um campo elétrico por meio dos deslocamentos iônicos em diferentes direções. Íons com diferentes cargas elétricas se movem em direções diferentes e com intensidades diferentes sob campos elétricos, causando uma mudança direta na interação de super-troca (*Fe-O-Fe*) e, conseqüentemente, no estado magnético do material.

Nas interações de *super-troca antisimétricas*, de acordo com o autor [45], os spins inclinados (“spin canting”, ver tópico 2.4) podem mudar sua direção com a aplicação de campos elétricos acarretando na mudança do estado de magnetização.

No mecanismo de *interação dipolar*, uma mudança nas distâncias interatômicas promovida, por exemplo, por distorções piezelétricas na presença de um campo elétrico, pode afetar a magnetização global de um material. Ou seja, se nesse processo um íon magnético desloca-se de sua posição de origem, e se afasta ou se aproxima de seu vizinho magnético, uma mudança no campo magnético dipolar será promovida e poderá ser observada macroscopicamente na forma de mudanças no estado magnético frente a um campo elétrico [45].

Na *energia Zeeman*, novamente de acordo com o autor [45], um campo elétrico pode mudar o valor do fator “g” por modificações na função de onda eletrônica ou por induzir distorções locais. Essas são interações puramente quânticas. A modificação na função de onda pode ser entendida como uma polarização elétrica na qual o “caminho médio” dos elétrons é modificado da posição de equilíbrio ao redor do núcleo. Isso muda a contribuição orbital para o momento magnético e, conseqüentemente, o fator “g”.

Apesar das possíveis interações que ocasionam o efeito magnetoelétrico expostas acima, o efeito magnetoelétrico propriamente dito ainda não é inteiramente compreendido. Na prática, grandes respostas elétricas a campos magnéticos têm sido obtidas em compósitos magnetoelétricos ou de arranjos laminares que intercalam materiais magnetoestritivos com materiais piezelétricos [47]. Os materiais compósitos magnetoelétricos, os quais são compostos por um material piezelétrico e um magnetostritivo, quando são submetidos a ação de campos magnéticos externos sofrem deformações mecânicas (resposta magnetostritiva).

Essas deformações são transmitidas diretamente ao material piezelétrico que compõem o compósito, que se polarizam e acarretam a resposta elétrica a campos magnéticos. Os materiais laminares, no qual camadas de material piezelétrico são alternadas a camadas de materiais magnetostritivos, sofrem o mesmo processo e a resposta magnetoelétrica nesses sistemas é relativamente mais alta [47].

Recentemente, trabalhos ressaltando o efeito das correntes de Foucault provocadas em cerâmicas piezelétricas de $Pb[Zr,Ti]O_3$ (PZT) recobertas com eletrodos de tinta prata demonstraram um novo tipo de acoplamento magnetoelétrico [48, 49]. A resposta elétrica a campos magnéticos ocorre devido as forças de Lorentz decorrentes das correntes de Eddy (Foucault). De fato, quando um material condutor é exposto a um campo magnético “AC” as correntes de Foucault, ou correntes de Eddy, são geradas nesse condutor. Com isso, forças de Lorentz aparecerão no referido condutor e, quando esse condutor for o eletrodo de uma cerâmica piezelétrica, a cerâmica sentirá essa força, que lhe causará uma tensão mecânica. Naturalmente, uma tensão mecânica em uma cerâmica piezelétrica gera deslocamentos elétricos, os quais são observados macroscopicamente como tensões elétricas. A Figura 9 ilustra um exemplo das correntes de Eddy “ i_{ed} ” sendo geradas nos eletrodos de uma cerâmica de alumina sob a ação de campos magnéticos “ B_{DC} ” e “ B_{AC} ”, que geram variações infinitesimais na superfície dos eletrodos “ dS ”.

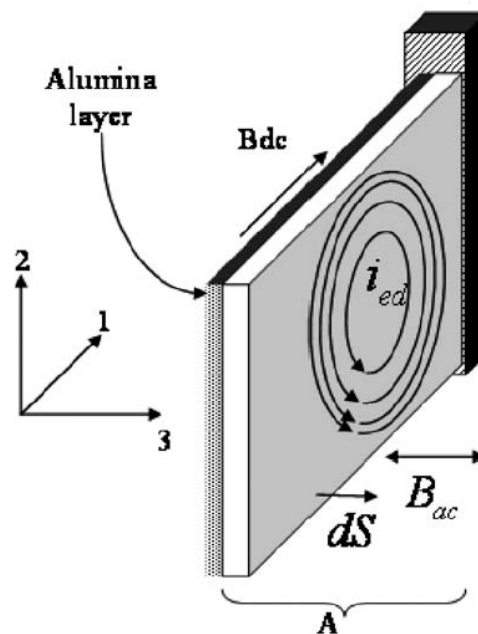


Figura 9 – Representação esquemática do arranjo utilizado para observar as correntes de Eddy. Retirado da referência [48].

Posteriormente, um sensor de campos magnéticos foi proposto com a utilização de uma única cerâmica de *PZT* recoberta por eletrodos de prata para tal detecção [50]. Esse arranjo está ilustrado na Figura 10. Um sensor de vibrações a laser foi utilizado para comprovar que a cerâmica de *PZT* estava de fato vibrando com a frequência do campo magnético e induzindo corrente elétrica por efeito piezelétrico.

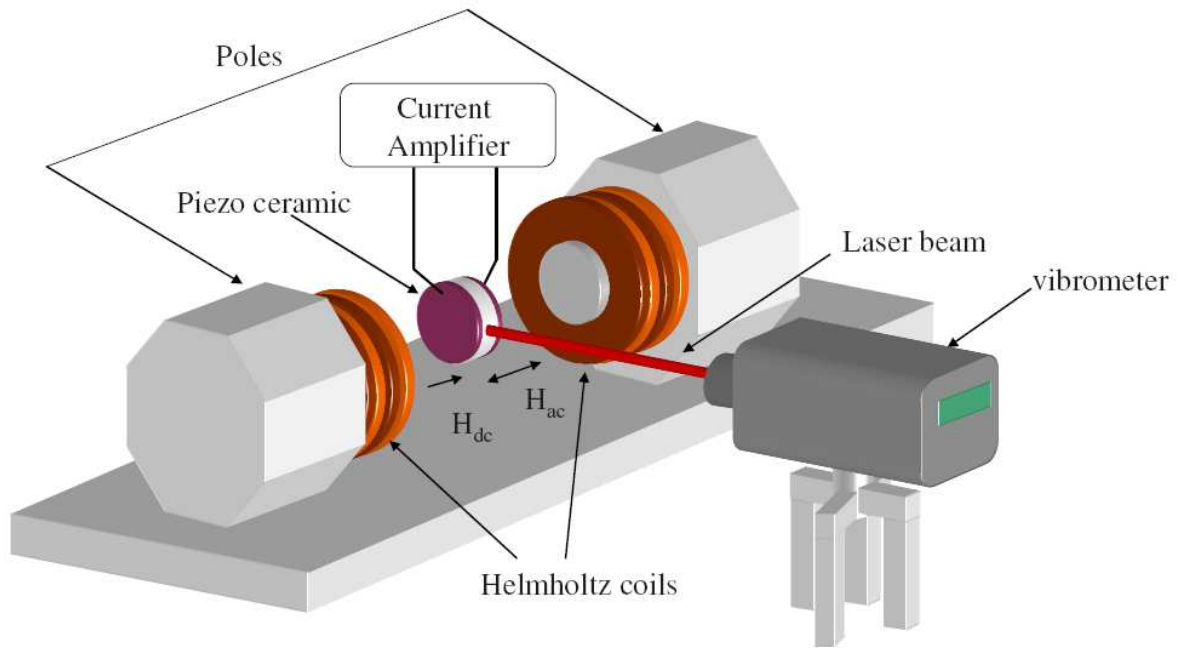


Figura 10 – Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para a detecção de campos magnéticos com uma cerâmica de *PZT*. Retirado da referência [50].

A corrente elétrica obtida com o arranjo experimental ilustrado na Figura 10 pode ser expressa matematicamente por:

$$i_{Lorentz} = 1/2Qd_{31}\gamma\omega^2\pi R^4b_{ac}B_{dc} \quad (3)$$

Sendo: Q o fator de qualidade mecânica, d_{31} o coeficiente piezelétrico, γ condutividade elétrica da tinta prata, ω a frequência angular de ressonância, R o raio da cerâmica, b_{ac} o campo magnético alternado e B_{dc} o campo magnético estático.

Nas soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ poucos trabalhos são encontrados referentes a caracterização magnetoelétrica. Uma evidência do acoplamento magnetoelétrico foi apontada no composto $(0,73)BiFeO_3-(0,27)PbTiO_3$ por meio de anomalias nas curvas dielétricas ao redor da temperatura de transição antiferromagnética [51]. O coeficiente magnetoelétrico “ $\alpha_{33} = 0,8 \text{ mV}/(\text{cm.Oe})$ ” foi obtido para o composto $(0,5)[Bi_{0,5}La_{0,5}]FeO_3-$

(0,5) $PbTiO_3$ [12]. Esse resultado indica que para as altas concentrações do modificante La as respostas magnéticas e possíveis interações de acoplamento magnetoelétrico são acentuadas. No entanto, o mecanismo pelo qual a resposta elétrica a campos magnéticos ocorreu não foi discutido.

2.6. O contorno de Fases Morfotrópico

Originalmente, em 1929 [52], o termo “morfotrópico” foi utilizado para designar alterações regulares em uma estrutura cristalina por meio das substituições químicas controladas. Hoje em dia, o termo derivado de morfotropia, de acordo com o dicionário Aurélio [53] é “a propriedade de substâncias quimicamente aparentadas que se cristalizam num mesmo sistema e têm analogias de comportamento”. Assim, o termo “contorno de fases morfotrópico” (MPB) designa a presença de dois compostos (duas fases) em um mesmo material com estruturas quimicamente semelhantes e simetrias distintas. Como exemplo, o $Pb[Zr_{(1-x)}Ti_{(x)}]O_3$ (PZT), o qual dependendo da concentração de Zr pode ter simetria tetragonal, romboédrica ou ambas as simetrias.

Há seis décadas as propriedades elétricas, mecânicas e eletromecânicas (ferroelétrica, piezoeétrica, dielétrica, etc) das soluções sólidas PZT em torno do MPB são intensamente estudadas [54], e essas cerâmicas têm sido utilizadas nas mais diversas aplicações práticas, como em atuadores, transdutores, sensores, sonares, etc. [54].

Recentemente, em 1999 [55], o surgimento de uma fase ferroelétrica com simetria monoclinica (Grupo espacial C_m) nos entornos do MPB da solução sólida de PZT foi descoberta analisando-se o comportamento estrutural em função da temperatura por difração de raios X de alta resolução, com radiação síncrotron. A transição estrutural direta de uma estrutura com simetria tetragonal para monoclinica é bastante incomum. No entanto, foi observada nesse sistema. A estabilidade da fase com simetria monoclinica foi atribuída à proximidade com a região do MPB.

Propriedades eletromecânicas intensificadas são mencionadas [56] para sistemas como PZT , para composições nos arredores da região do MPB que contêm a fase com simetria monoclinica, como ilustrado no diagrama de fases da Figura 11 (a). A direção de polarização nesse sistema foi investigada e descobriu-se que a presença de uma simetria monoclinica muda a direção de polarização da simetria romboédrica [Figura 11 (b)] e da simetria tetragonal [Figura 11 (c)], para uma direção intermediária entre elas [Figura 11 (d)]. Essa direção intermediária poderia estar vinculada à formação da fase com simetria monoclinica.

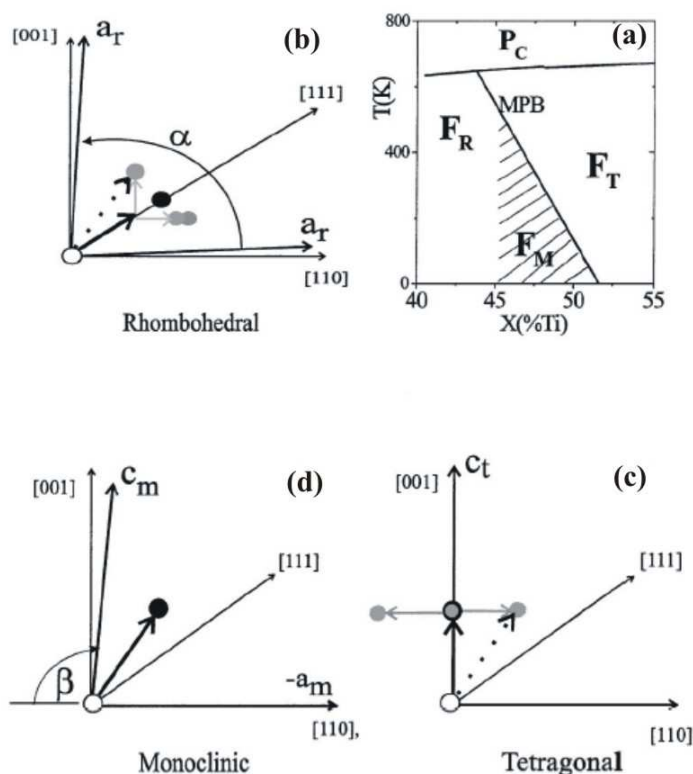


Figura11 – Figuras esquemáticas das direções de polarização. (a) Diagrama de fases do $Pb[Zr_{(1-x)}Ti_{(x)}]O_3$: F_R romboédrica, F_M monoclinica, F_T tetragonal, P_C cúbica (b) a_r parâmetro de rede “a” da simetria romboédrica, α ângulo entre os a_r (c) c_t parâmetro de rede “c” da simetria tetragonal (d) c_m parâmetro de rede “c” da simetria monoclinica. Retirado da referência [56].

Nas soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ a presença das duas simetrias estruturais, romboédrica e tetragonal, já é conhecida desde meados do século passado [17]. No entanto, foi somente no início deste século que o termo “contorno de fases morfotrópico” foi associado a essas duas simetrias [21]. A partir de então os estudos nessas soluções se concentraram no entorno do MPB ($x \sim 0,3$) e as propriedades ferroelétricas e piezoeletricas desses materiais foram associadas a esse contorno [23]. Além disso, também já foi relatada a possível presença de uma terceira simetria de rede, a monoclinica, como mediadora na interface entre as duas simetrias conhecidas, romboédrica e tetragonal [51].

2.7. Piezeletricidade

Piezeletricidade é a capacidade que certos materiais cristalinos têm de acumular cargas elétricas em suas extremidades a partir de deformações mecânicas (expansão ou contração) e, ao contrário, desenvolverem deformações mecânicas sob campos elétricos [57].

A maioria dos materiais sólidos quando são submetidos a tensões mecânicas têm como consequência direta as deformações elásticas. A piezeletricidade ocorre neste processo, porém nos materiais piezelétricos um deslocamento elétrico adicional ocorre em função de deformações mecânicas aplicada. As cargas elétricas acumuladas nas extremidades do material piezelétrico são proporcionais a força mecânica aplicada e têm sinal oposto para pressão e distensão.

2.7.1. Efeito Piezelétrico

O efeito piezelétrico pode ser definido como a conversão de energia mecânica em energia elétrica ou vice-versa, a conversão de energia elétrica em energia mecânica. No entanto, a conversão de energia mecânica em energia elétrica é chamada de efeito piezelétrico direto e conversão de energia elétrica em energia mecânica efeito piezelétrico inverso. As relações matemáticas entre o vetor deslocamento elétrico “D”, a deformação “S” e as variáveis, tensão mecânica “T” e campo elétrico “E” podem ser descritas, de forma generalizada, pelas seguintes equações:

$$D = d T + \epsilon E \quad (4)$$

$$S = s T + d E \quad (5)$$

Sendo, “ ϵ ” a permissividade dielétrica, “d” o coeficiente piezelétrico e “s” o coeficiente elástico. Um exemplo bastante claro do efeito piezelétrico pode ser ilustrado pela estrutura do quartzo, como é apresentada na Figura 12. Inicialmente, a estrutura, livre de forças externas, se mantém eletricamente neutra. Em seguida, quando uma tensão mecânica de compressão ou de estiramento é aplicada a estrutura do quartzo, um rearranjo de cargas é observado, polarizando a estrutura, o que gera uma diferença de potencial (ddp) nos extremos dessa estrutura, como ilustra a Figura 12 (a). Por outro lado, se uma diferença de potencial é aplicada as extremidades da estrutura do quartzo, uma compressão ou uma distensão é observada dependendo da polaridade da “ddp”, como ilustra a Figura 12 (b).

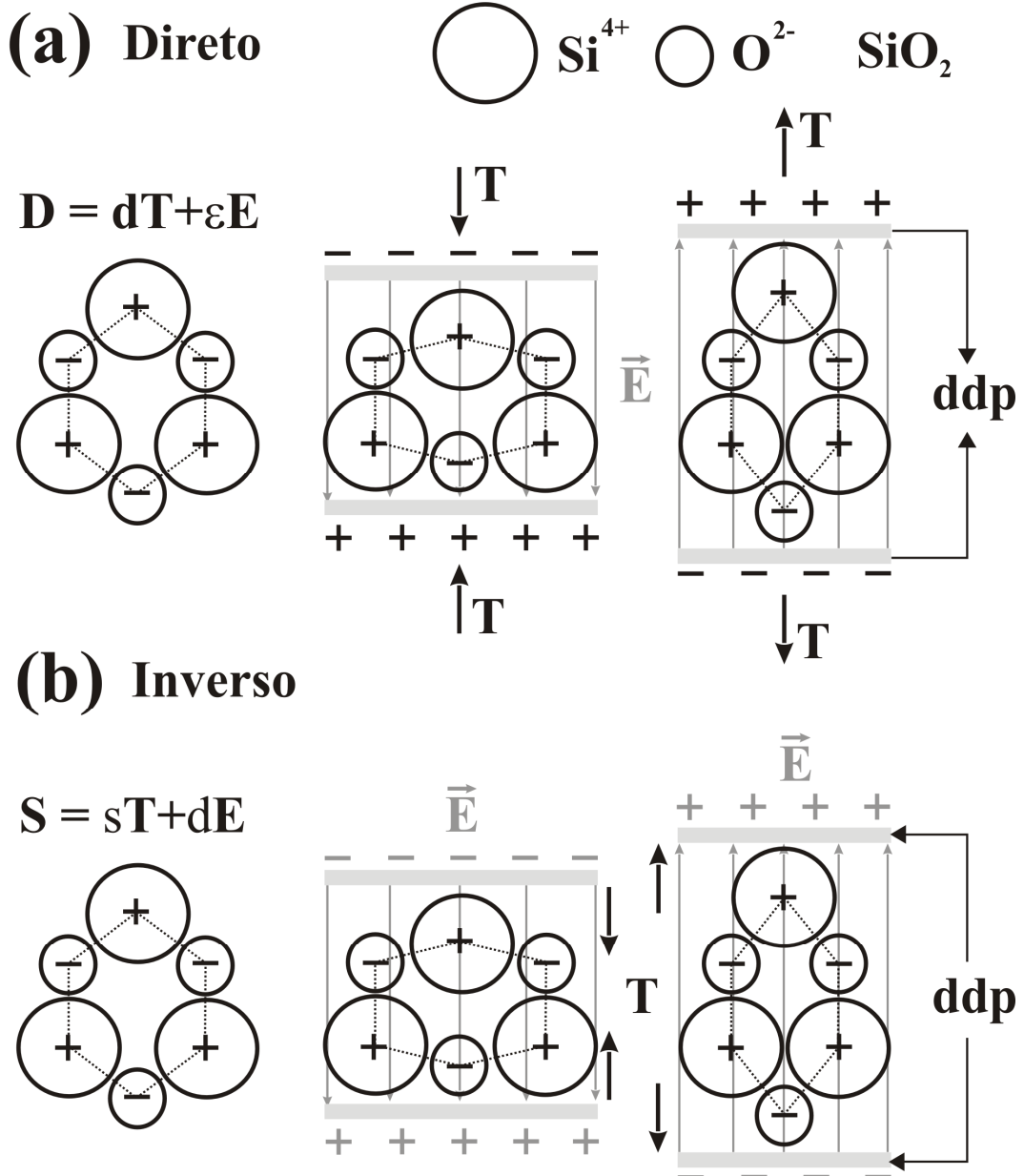


Figura 12 – Ilustração do efeito piezelétrico exemplificado em uma estrutura do quartzo. (a) Efeito piezelétrico direto (b) efeito piezelétrico inverso. V. F. Freitas.

2.7.2. Propriedades piezelétricas em cerâmicas ferroelétricas

Os materiais piezelétricos podem ser subdivididos em monocristais e policristais, geralmente as chamadas cerâmicas piezelétricas. Os monocristais piezelétricos têm uma gama limitada de aplicações devido as dificuldades encontradas para se obter tais cristais e, também, conformá-los em formas específicas, necessárias para as aplicações. Por outro lado, as cerâmicas piezelétricas são amplamente utilizadas nas mais diversas aplicações cuja propriedade piezelétrica é necessária devido ao fato de que materiais cerâmicos são, em geral,

de fácil obtenção e, principalmente, são conformados em, praticamente, qualquer forma utilizando a tecnologia do pó.

No entanto, as cerâmicas piezelétricas não apresentam propriedades piezelétricas, macroscopicamente observáveis, imediatamente após serem fabricadas. Isso se deve ao fato de que os domínios ferroelétricos em cerâmicas não se ordenam em uma mesma direção. Com isso, cada região de domínio orientada em uma dada direção deverá ter uma região equivalente de domínio orientada na sua direção oposta, cancelando sua polarização local. A resultante macroscópica observada desse arranjo é a polarização nula. Assim, as cerâmicas piezelétricas, após sua fabricação, devem ser submetidas a um tratamento elétrico, pelo qual se obtém a polarização macroscópica resultante, diferente de zero, para que essas cerâmicas possam então ser utilizadas como atuadores e transdutores piezelétricos.

Esse tratamento é comumente realizado aplicando as cerâmicas piezelétricas um campo elétrico com energia suficiente para ordenar seus domínios ferroelétricos. Esse campo deve ser mantido por tempo suficiente para que a maioria dos domínios se ordene na direção do campo. A Figura 13 (a), ilustra um grão do composto com seus pequenos cristalitos e interno a eles as regiões de domínio ferroelétrico desordenados. Dessa forma, o composto inicialmente se encontra em um estado de polarização remanescente nulo. No entanto, quando o composto for exposto a um campo elétrico externo os dipolos elétricos tendem a se alinhar com o campo elétrico aplicado [Figura 13 (b)] alcançando um estado de polarização elétrica de saturação e um alto grau de deformação relativa ou “strain”. Finalmente, quando o campo elétrico externo é retirado do sistema uma polarização e um “strain” remanescentes são observados devido a interação entre os dipolos elétricos.

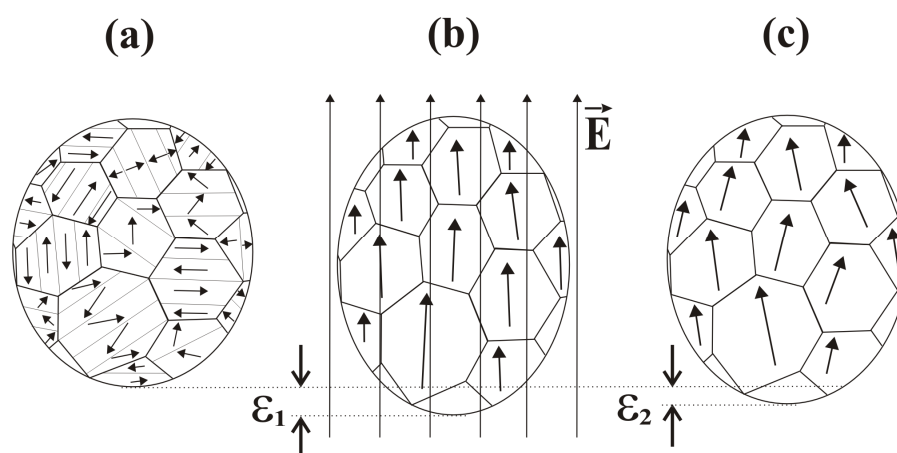


Figura 13 – Desenho esquemático do processo de polarização de uma amostra ferroelétrica através de um campo elétrico. V. F. Freitas.

Além disso, é comum aplicar energia térmica as cerâmicas no processo de polarização para aumentar a mobilidade dos domínios ferroelétricos e orientar o maior número possível na direção do campo elétrico.

2.7.3. O método Ressonante

Existem diversos métodos de medida para obter os coeficientes piezelétricos. Dentre eles, o método de ressonância é um dos métodos mais eficaz e completo para a caracterização piezelétrica, pois praticamente todos os coeficientes (elástico, elétricos e piezelétricos) são obtidos com esse método. O método de ressonância é um método de medida indireto, no qual os coeficientes piezelétricos, de materiais polarizados, são obtidos por cálculos realizados a partir das frequências normais de vibração do material. No presente trabalho, os coeficientes piezelétricos foram obtidos com uso do método ressonante. No entanto, por não ser relevante aos propósitos do presente trabalho, o método não será detalhado aqui. Porém, todos os detalhes técnicos da medida, assim como as relações matemáticas utilizadas no método de ressonância, podem ser encontrados minuciosamente descritos na referência [58].

Capítulo 3

3. Técnicas Experimentais

3.1. Difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX), se não for a mais utilizada, é uma das técnicas mais utilizadas para a identificação e caracterização estrutural de compostos cristalinos. Esta técnica é de fundamental importância para os estudos de materiais cristalinos, pois permite a identificação das estruturas atômicas que compõem tais materiais. Além disso, com ela é possível desvendar informações inerentes aos parâmetros estruturais de um material cristalino, assim como pode ser usada para quantificar e classificar esses parâmetros. A apresentação dessa técnica será realizada aqui devido a importância dessa para o presente trabalho, porém, ela será descrita de forma bastante sucinta por já ser bastante conhecida e difundida [43].

A técnica consiste basicamente do espalhamento de feixes de raios X pela estrutura atômica que compõe o material cristalino em análise. Assim, um feixe de raios X é, convencionalmente, gerado e levado a incidir na superfície de um material cristalino varrendo um ângulo conhecido como ângulo de Bragg. O feixe entrará em condição de difração e será espalhado, segundo a lei de Bragg [43], a qual é ilustrada na Figura 14. Então, quando um feixe de raios X é difratado pelo segundo plano de átomos ele percorrerá uma distância extra com relação ao primeiro plano, que é $PO + OQ$, e assim sucessivamente para os demais planos. Matematicamente a lei de Bragg pode ser expressa como:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin(\theta_B) \quad (6)$$

Sendo, $n = 1, 2, 3, 4$, d a distância interplanar, λ o comprimento de onda do raio-X e θ_B o ângulo de Bragg.

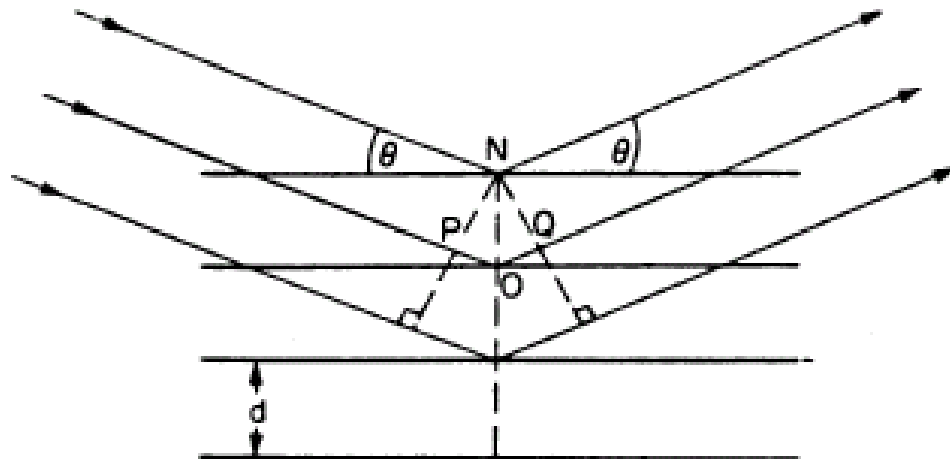


Figura 14 - Esquemática da difração de raios X por um cristal. Retirado da referência [Erro! Indicador não definido].

Algumas das quantificações, acima citadas, oriundas dos experimentos de difração de raios X somente podem ser alcançadas com o auxílio de técnicas e métodos complementares, como é o caso do método de Scherrer para o cálculo de tamanho de cristalito e a técnica de refinamento estrutural Rietveld. Essas técnicas serão discutidas a seguir.

3.1.1. O método de Scherrer

Um material policristalino é composto por grãos, para o caso de corpos cerâmicos, ou partículas para o caso de material em pó. Estes grãos ou partículas são compostos por pequenos cristais chamados de cristalitos. O tamanho desses cristalitos pode ser determinado indiretamente através da técnica de difração de raios X utilizando o método de Scherrer, que leva em conta o fato de que as larguras dos picos de difração variam inversamente proporcional ao tamanho desses cristalitos [59]. Assim, é possível obter o tamanho de cristalito “ τ ” através da equação de Scherrer, que é expressa matematicamente na forma:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (7)$$

Sendo, K o fator de forma ($K=1$ para grãos esféricos), λ o comprimento de onda do raio-X, θ_B o ângulo de Bragg e β a largura de meia altura dos picos. Na equação de Scherrer todos os valores obtidos do difratograma, as larguras de meia altura e o ângulo de Bragg, devem ser expressos em radianos.

3.1.2. Refinamento estrutural Rietveld

O método de refinamento estrutural Rietveld trata-se de um modelo matemático utilizado para descrever o espalhamento, ou a difração, dos raios X quando esse é incidido com certo ângulo em um material cristalino [60]. O modelo matemático utiliza informações prévias da estrutura cristalina do material em análise e recria o padrão de difração dessa estrutura matematicamente. Esse padrão é então comparado com o padrão experimental e ajustado até que ambos os padrões de difração, calculado e experimental, sejam muito parecidos. Os ajustes são realizados com o método dos mínimos quadrados e as variáveis de ajustes são os parâmetros estruturais. Assim, quando a diferença entre os padrões de difração for pequena o suficiente, os parâmetros estruturais são automaticamente obtidos. A equação que descreve o modelo de espalhamento de uma dada estrutura, escrito por Rietveld, é apresentada:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (8)$$

Sendo, s o fator de escala, K a representante dos índices de Miller ($h k l$), L_K fatores de Lorentz, F_K o fator de estrutura, ϕ função de perfil, θ_i o ângulo do i -ésimo ponto no padrão, θ_k o ângulo de bragg calculado, P_K a função de orientação, A o fator de absorção e y_{bi} a intensidade da linha de base no i -ésimo passo. O fator que mais contribui para o cálculo da intensidade do padrão de difração simulado é o fator de escala nuclear F_K , ele pode ser matematicamente descrito como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))} e^{(-M_j)} \quad (9)$$

Sendo, f_j o fator de espalhamento atômico, h , k e l os índices de Miller, x_j , y_j e z_j as coordenadas da posição do átomo, N_j a ocupação de sítio e M_j o parâmetro de vibração térmica. Além disso, se o experimento de difração for realizado com nêutrons um fator extra de espalhamento deverá ser adicionado para se calcular o padrão de difração [61]. Esse é o fator de estrutura magnética, que pode ser matematicamente descrito como:

$$F_M(\mathbf{H} + \mathbf{k}) = \sum_j f_j^M(\mathbf{H} + \mathbf{k}) \vec{S}_j e^{(2\pi i)(\mathbf{H} + \mathbf{k}) \cdot \vec{r}_j} \quad (10)$$

Sendo, S um vetor de interação magnético, $f^M(\mathbf{H} + \mathbf{K})$ o fator de forma magnético, \mathbf{H} o vetor de rede recíproca, \mathbf{k} vetor de propagação magnético e \mathbf{r} o vetor de posição dos átomos. Dessa forma, quando a difração for com nêutrons e o material em análise conter átomos que carregam momento magnético a intensidade dos picos difratados deverá ter a soma de ambas as contribuições.

3.2. Difração de Nêutrons

Os experimentos de difração com nêutrons podem ser realizados semelhantemente aos experimentos de difração com raios X, no entanto, a interação dos nêutrons com a matéria é, em essência, diferente. Os raios X interagem com os elétrons, em órbita no núcleo atômico. Essa interação é limitada por um número mínimo de elétrons por átomo o qual é necessário para que o feixe de raios X possa ser suficientemente espalhado e esse espalhamento detectado a fim de se obter informações do átomo em análise. Dessa forma, o espalhamento dos raios X por átomos leves, com baixa densidade eletrônica, é difícil de ser detectado e as informações colhidas pela técnica de difração de raios X ficam limitadas aos átomos mais pesados. Por outro lado, os nêutrons interagem diretamente com o núcleo atômico e por esse motivo a técnica de difração de nêutrons pode ser utilizada para a análise das estruturas compostas por qualquer átomo. Além disso, os nêutrons possuem momento magnético os quais interagem com campos magnéticos e com outros momentos magnéticos. Essa característica confere a técnica de difração de nêutrons um caráter único que faz dessa a única capaz de analisar as estruturas magnéticas que se formam em materiais magnéticos.

Uma série de arranjos é possível para a confecção dos difratômetros de nêutrons. Um arranjo esquemático de um desses difratômetros de nêutrons é apresentado na Figura 15. A ótica do experimento de difração de nêutrons é bastante semelhante ao experimento de difração de raios X. No entanto, o arranjo experimental tem algumas peculiaridades, como por exemplo, um reator nuclear como fonte provedora de nêutrons [62]. Os nêutrons, provenientes do reator nuclear, possuem um comprimento de onda que depende de sua velocidade, a qual, por sua vez, depende da temperatura do reator. A relação do comprimento de onda “ λ ” com a temperatura “ T ” pode ser expressa matematicamente como:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{3mk_B T}} \quad (11)$$

Sendo, “ h ” a constante de Planck, “ k_B ” a constante de Boltzmann e “ m ” a massa do nêutron.

Apesar da relação direta com a temperatura, devido a uma série de eventos de colisões interno ao reator, a velocidade dos nêutrons obedece a uma distribuição de velocidade o que lhe confere diferentes comprimentos de onda. Por esse motivo, o feixe de nêutrons é colimado, para que uma radiação monocromática de nêutrons possa ser utilizada no experimento assim como em difração de raios X. Em seguida, o experimento ocorre semelhante a difração de raios X, na qual a amostra e o detector giram varrendo os possíveis ângulos de Bragg (2θ) da estrutura do material em análise.

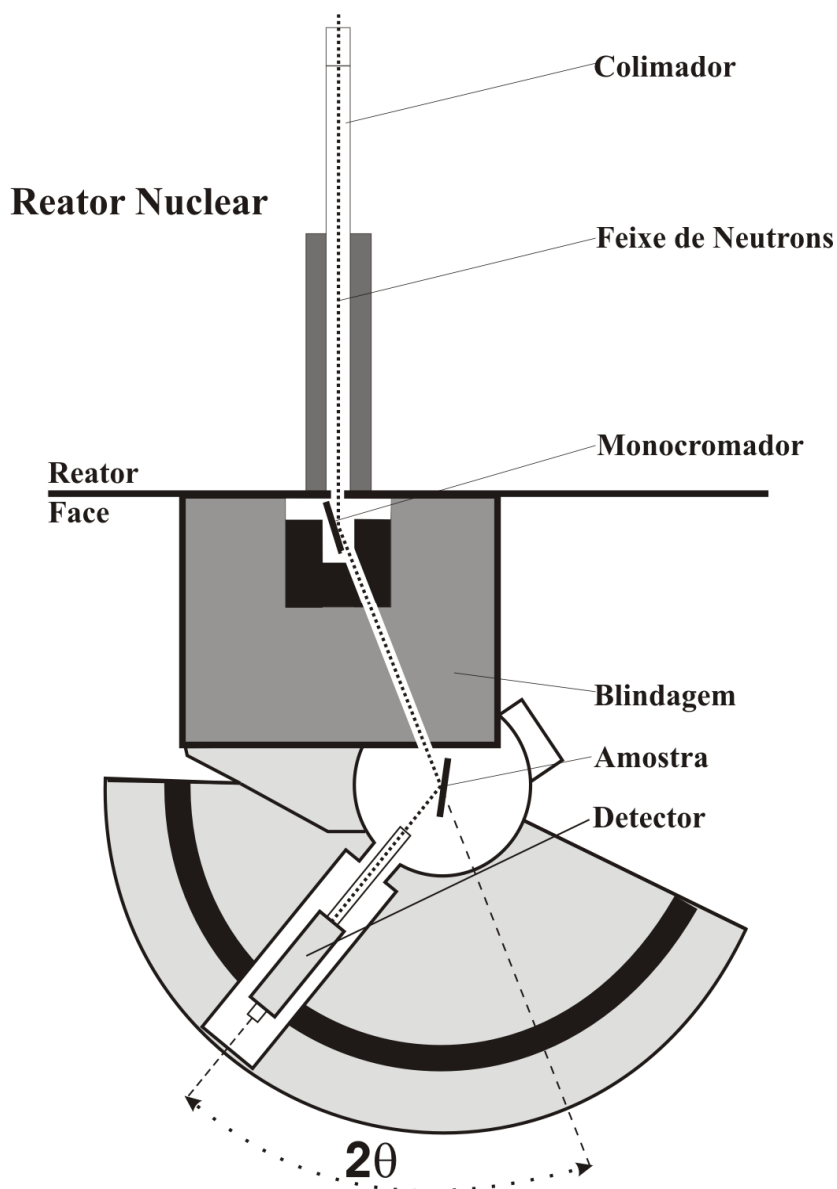


Figura 15 – Diagrama esquemático básico ilustrando o arranjo de um difratômetro de nêutrons. Adaptado da referencia [62].

3.3. Cálculo do vetor polarização

Um dos principais objetivos do presente trabalho era obter uma descrição completa dos estados de ordenamento elétrico dos compostos estudados. Para tanto, surgiu a necessidade de se obter um modelo matemático que descrevesse o vetor polarização elétrica desses compostos, com o qual seria possível analisar as mudanças no ordenamento elétrico sofridas pelo sistema quando ocorresse alguma variação estrutural. Assim, com uso da técnica de refinamento estrutural Rietveld, foi possível descrever a posição média de cada átomo que compõe as celas unitárias dos compostos. Com essas informações também foi possível calcular o valor médio das posições dos cátions e dos ânions que pertencem a uma cela

unitária e, a partir dessas posições, calcular a distância média entre ânions e cátions. Posteriormente, foi possível descrever a contribuição atômica de cada átomo da cela em análise. A partir daí, tomando como base os conhecimentos prévios sobre a valência eletrônica dos átomos, foi possível calcular o vetor polarização elétrica, descrevendo seu módulo, direção e sentido.

O modelo tem boa precisão para descrever o comportamento das ordens elétricas nos compostos, entretanto, alguns erros podem ocorrer. A valência eletrônica é uma provável fonte de erro, pois a valência atômica pode mudar quando esse átomo está inserido em uma estrutura cristalina. No entanto, esse erro se reflete no módulo do vetor polarização e não nas suas componentes vetoriais, e apesar dele, o comportamento ou a tendência do vetor polarização ainda pode ser descrito pelo modelo. Outra fonte de erro são os valores da posição atômica dos átomos de oxigênio, os quais podem ter um grande desvio devido ao baixo espalhamento do feixe de raios X por esses átomos. No entanto, no presente trabalho, experimentos de difração com nêutrons suprimiu, se não totalmente, ao menos em parte, esse erro.

O conhecimento do ordenamento elétrico dos materiais ferroelétricos é fundamental para utilização desses materiais nas aplicações desejadas, e por isso, a descrição completa do modelo matemático criado neste trabalho para descrever o vetor polarização elétrica é descrito a seguir.

Os átomos da base de uma estrutura perovskita, do tipo ABO_3 , podem ser descritos vetorialmente da seguinte maneira:

$$\vec{p}(A, B, O) = X\hat{x} + Y\hat{y} + Z\hat{z} \quad (12)$$

Sendo, $p(A,B,O)$ o vetor posição dos átomos do sítio A , B ou O ; e X , Y e Z as componentes vetoriais da posição relativa ao átomo. As componentes escalares são dadas em porcentagem normalizada dos parâmetros de rede, ou seja, X , Y e Z variam de 0 a 1, e a posição do átomo na coordenada “ x ”, por exemplo, é dado pelo produto da componente X com o parâmetro de rede “ a ”. Assim, a posição dos átomos na cela unitária, em dimensões atômicas, é vetorialmente descrita como:

$$\vec{P}(A, B, O) = (Xa)\hat{x} + (Yb)\hat{y} + (Zc)\hat{z} \quad (13)$$

Sendo, a , b e c os parâmetros de rede da cela em análise.

As demais posições dos átomos podem ser encontradas utilizando as operações de simetria. As duas estruturas perovskita, estudadas neste trabalho, são as estruturas com simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$) e simetria romboédrica (grupos espaciais $R3m$ e $R3c$). Na estrutura com grupo espacial $P4mm$, o “ P ” significa primitivo, isso indica que a base de átomos descrita se refere a simetria mais simples dentro da estrutura. No entanto, as estruturas romboédricas $R3m$ e $R3c$ não descrevem as simetrias mais simples possíveis. Isso porque as celas romboédricas podem ser expandidas em celas hexagonais, com o triplo do seu volume, e esse arranjo (hexagonal), por ter mais graus de liberdade, é o arranjo utilizado nos refinamentos estruturais Rietveld. De fato, as simetrias de rede $R3c$ e $R3m$ pertencem ao grupo de cristais trigonais, grupo que possui duas simetrias de rede, hexagonal e romboédrica. A simetria mais complexa (hexagonal) é utilizada para o refinamento. No entanto, para melhor descrever o vetor polarização nas estruturas com grupo espacial $R3m$ ou $R3c$, a simetria romboédrica é mais adequada por ser mais simples. Assim, os parâmetros estruturais obtidos por refinamento Rietveld da simetria hexagonal devem ser convertidos para a simetria romboédrica. Neste caso, uma matriz de transformação deve ser utilizada para obter a descrição das posições atômicas da simetria romboédrica com relação a simetria hexagonal [63]. As posições atômicas da estrutura com simetria hexagonal (H_x , H_y e H_z) podem ser convertidas em posições atômicas da simetria romboédrica (R_x , R_y e R_z) utilizando a seguinte matriz de conversão:

$$\begin{pmatrix} H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} \quad (14)$$

Vetorialmente, a mudança de base de uma simetria para a outra pode ser obtida com as seguintes relações:

$$\left. \begin{aligned} R_x &= H_x + 0 + H_z \\ R_y &= -H_x + H_y + H_z \\ R_z &= 0 - H_y + H_z \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Além disso, os parâmetros de rede da simetria hexagonal, “ a_H ” e “ c_H ”, podem ser convertidos para o parâmetro de rede romboédrico “ a_R ” com a seguinte relação: [63]

$$a_R = \sqrt{\frac{1}{3} \left(a_H^2 + \frac{c_H^2}{3} \right)} \quad (16)$$

Como exemplo, um átomo de bismuto “Bi_H” cuja posição vetorial na cela hexagonal seja dada por $Bi_H = 0\hat{x} + 0\hat{y} + 0,5\hat{z}$ pode ser descrito como $Bi_R = 0,5\hat{x} + 0,5\hat{y} + 0,5\hat{z}$. Da mesma forma, se os parâmetros de rede dessa cela hexagonal for $a_H = 5,50 \text{ \AA}$ e $c_H = 6,50 \text{ \AA}$ o parâmetro de rede da cela romboédrica será $a_R = 3,84 \text{ \AA}$. Com esses novos parâmetros, que descrevem a cela com simetria romboédrica, é possível descrever matematicamente o vetor polarização dessa cela.

Em ambas as simetrias da estrutura perovskita, tetragonal e convertida em romboédrica, os sítios A (oito átomos nos vértices das estruturas) têm multiplicidade 1, ou seja, os átomos do sítio A que compõem essa base somente ocupam uma posição dentro da cela. Dessa forma, as demais posições são encontradas por simples translação de um parâmetro de rede nas direções ortogonais. Matematicamente, é possível descrever essas posições com as seguintes relações:

$$\left. \begin{aligned} \vec{P}_{T,R}(A_0) &= (X_{T,R}a)\hat{x} + (Y_{T,R}b)\hat{y} + (Z_{T,R}c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_1) &= (X_{T,R} + 1)(a)\hat{x} + (Y_{T,R}b)\hat{y} + (Z_{T,R}c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_2) &= (X_{T,R}a)\hat{x} + (Y_{T,R} + 1)(b)\hat{y} + (Z_{T,R}c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_3) &= (X_{T,R}a)\hat{x} + (Y_{T,R}b)\hat{y} + (Z_{T,R} + 1)(c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_4) &= (X_{T,R} + 1)(a)\hat{x} + (Y_{T,R} + 1)(b)\hat{y} + (Z_{T,R}c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_5) &= (X_{T,R}a)\hat{x} + (Y_{T,R} + 1)(b)\hat{y} + (Z_{T,R} + 1)(c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_6) &= (X_{T,R} + 1)(a)\hat{x} + (Y_{T,R}b)\hat{y} + (Z_{T,R} + 1)(c)\hat{z} \\ \vec{P}_{T,R}(A_7) &= (X_{T,R} + 1)(a)\hat{x} + (Y_{T,R} + 1)(b)\hat{y} + (Z_{T,R} + 1)(c)\hat{z} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Sendo, $\vec{P}_{T,R}(A_n)$ a posição do n -ésimo átomo do sítio A, cujos subíndices T e R são, respectivamente, referentes as simetrias tetragonal e romboédrica, $X_{T,R}$, $Y_{T,R}$, $Z_{T,R}$ as componentes vetoriais da posição dos átomos do sítio A e “ a , b e c ” os parâmetros de rede da respectiva simetria. Essas posições são ilustradas na Figura 16 (a).

O átomo do sítio B (somente um átomo por cela) que compõem a base, em ambas as simetrias, também ocupa somente uma posição na cela unitária. Essa posição, ilustrada na Figura 16 (b), pode ser expressa por meio da relação:

$$\vec{P}_{T,R}(B) = (X_{T,R}a)\hat{x} + (Y_{T,R}b)\hat{y} + (Z_{T,R}c)\hat{z} \quad (18)$$

Os oxigênios, no entanto, possuem diferentes posições nas simetrias tetragonal e romboédrica. A estrutura com simetria tetragonal possui dois sítios de oxigênio, sendo o primeiro sítio com número de multiplicidade “1” e o segundo com multiplicidade “2”. Dessa forma, o primeiro sítio pode ser expresso matematicamente com a equação:

$$\vec{P}_T(O_1) = (X_T^{O_1}a)\hat{x} + (Y_T^{O_1}b)\hat{y} + (Z_T^{O_1}c)\hat{z} \quad (19)$$

Sendo, $X_T^{O_1}, Y_T^{O_1}, Z_T^{O_1}$ as componentes vetoriais da simetria tetragonal “T” do sítio “O1” de oxigênios. O segundo sítio de oxigênios pode ser descrito com a equação:

$$\vec{P}_T(O_2) = (X_T^{O_2}a)\hat{x} + (Y_T^{O_2}b)\hat{y} + (Z_T^{O_2}c)\hat{z} \quad (20)$$

A segunda posição, do segundo sítio de oxigênios, pode ser descrita com a seguinte operação de simetria:

$$\vec{P}_T(O_3) = (-Y_T^{O_2}a)\hat{x} + (X_T^{O_2}b)\hat{y} + (Z_T^{O_2}c)\hat{z} \quad (21)$$

As demais posições dos oxigênios da estrutura com simetria tetragonal são facilmente obtidas por simples translação das posições anteriores:

$$\left. \begin{aligned} \vec{P}_T(O_4) &= (X_T^{O_1}a)\hat{x} + (Y_T^{O_1}b)\hat{y} + (Z_T^{O_1} + 1)(c)\hat{z} \\ \vec{P}_T(O_5) &= (X_T^{O_2}a)\hat{x} + (Y_T^{O_2} + 1)(b)\hat{y} + (Z_T^{O_2}c)\hat{z} \\ \vec{P}_T(O_6) &= (-Y_T^{O_2} + 1)(a)\hat{x} + (X_T^{O_2}b)\hat{y} + (Z_T^{O_2}c)\hat{z} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Essas posições são ilustradas na Figura 16 (c). A estrutura com simetria romboédrica tem um sítio de oxigênios com multiplicidade “3”. Assim, utilizando as respectivas operações de simetria [(X,Y,Z),(Z,X,Y) e (Y,Z,X)], as três primeiras posições dos átomos da base de oxigênio podem ser descritas com as seguintes relações:

$$\left. \begin{aligned} \vec{P}_R(O_1) &= (X_R a)\hat{x} + (Y_R b)\hat{y} + (Z_R c)\hat{z} \\ \vec{P}_R(O_2) &= (Z_R a)\hat{x} + (X_R b)\hat{y} + (Y_R c)\hat{z} \\ \vec{P}_R(O_3) &= (Y_R a)\hat{x} + (Z_R b)\hat{y} + (X_R c)\hat{z} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

As demais posições podem ser obtidas com simples translações, as quais podem ser descritas matematicamente com as seguintes equações:

$$\left. \begin{aligned} \vec{P}_R(O_4) &= (X_R a)\hat{x} + (Y_R b)\hat{y} + (Z_R - 1)(c)\hat{z} \\ \vec{P}_R(O_5) &= (Z_R - 1)(a)\hat{x} + (X_R b)\hat{y} + (Y_R c)\hat{z} \\ \vec{P}_R(O_6) &= (Y_R a)\hat{x} + (Z_R - 1)(b)\hat{y} + (X_R + 1)(c)\hat{z} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Essas posições são ilustradas na Figura 16 (d). Dessa forma, obtendo-se as posições dos átomos de base da estrutura perovskita com o uso da técnica de refinamento estrutural Rietveld, as posições de todos os átomos das estruturas [Figura 16 (e)], com simetria tetragonal ou romboédrica, podem ser descritas vetorialmente.

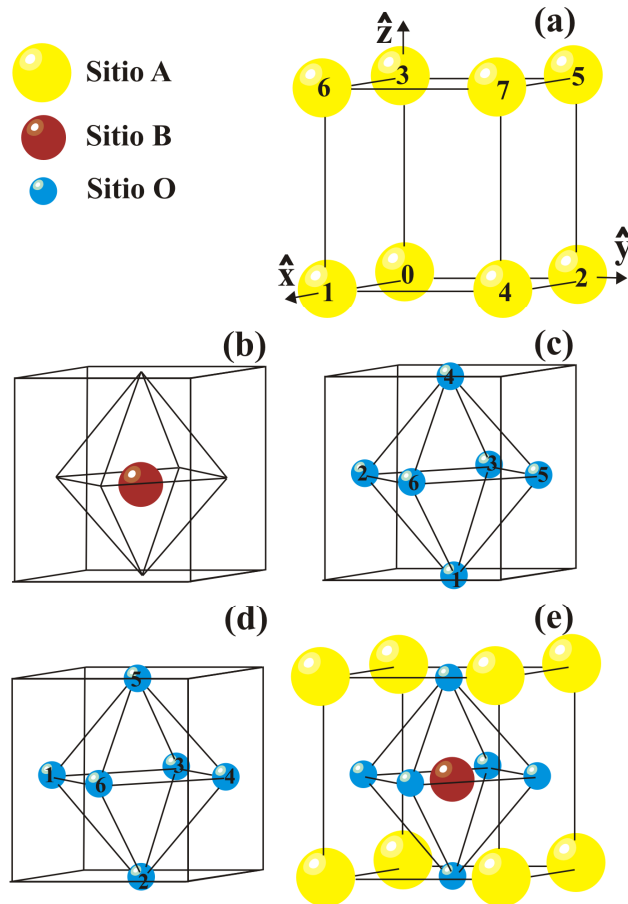


Figura 16 – Ilustração das posições atômicas em ambas as simetrias, tetragonal e romboédrica. (a) posição dos átomos do sítio A (b) posição dos átomos do sítio B (c) posição dos átomos de oxigênio na estrutura com simetria tetragonal (d) posição dos átomos de oxigênio na estrutura com simetria romboédrica (e) estrutura completa. V. F. Freitas.

Após descrever vetorialmente todas as posições atômicas envolvidas nas estruturas aqui estudadas, é possível construir um sistema matemático, com essas posições, que se assemelhe a um dipolo elétrico. Os átomos de oxigênio (O^{-2}) fazem o papel da carga elétrica negativa e os demais átomos dos sítios *A* e *B* são as cargas positivas usadas no cálculo do vetor polarização por cela unitária. No entanto, vários átomos compõem uma cela unitária, assim, com o intuito de se obter um modelo de dipolo elétrico simples, é possível pensar em um modelo de centro de cargas positivas e centro de cargas negativas. Esse centro de cargas pode ser expresso pelo centro geométrico das posições de oxigênio (cargas negativas) e o centro geométrico das posições dos demais átomos (cargas positivas). Matematicamente, esse modelo pode ser descrito com as equações:

$$\vec{P}_{Cations}(A, B) = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} \vec{P}_{T,R}(A_i) + \sum_{i=1}^{n_B} \vec{P}_{T,R}(B_i)}{n_A + n_B} \quad (25)$$

$$\vec{P}_{Anions}(O) = \frac{\sum_{i=1}^{n_O} \vec{P}_{T,R}(O_i)}{n_O} \quad (26)$$

Sendo, $\vec{P}_{Cations}(A,B)$ a posição média dos cátions do sítio A e B , $\vec{P}_{Anions}(O)$ a posição média dos ânions de oxigênio, n_A , n_B e n_O são, respectivamente, o número de átomos dos sítios A , B e O . Com a posição média dos cátions e ânions é possível calcular o vetor polarização, que liga a posição média dos cátions a posição média dos ânions. Assim, o vetor polarização torna-se:

$$\vec{P}_{Polarização}(ABO_3) = \vec{P}_{Anions}(O) - \vec{P}_{Cations}(A,B) \quad (27)$$

A direção e sentido do vetor polarização é comumente associada a sua simetria. Por exemplo, na simetria tetragonal o vetor está na direção $[001]$, enquanto na simetria romboédrica é descrito na direção $[111]$, como ilustra as Figura 17 (a) e (b), respectivamente. Além disso, é possível calcular a distância entre os centros de cargas positivo e negativo calculando o módulo do vetor polarização:

$$d_{Dipolo}(ABO_3) = \sqrt{(X_A - X_C)^2 + (Y_A - Y_C)^2 + (Z_A - Z_C)^2} \quad (28)$$

Sendo, X , Y , Z as componente vetoriais da posição média de ânions “ A ” e cátions “ C ”.

- ⊖ Centro de cargas negativas
- ⊕ Centro de cargas positivas
- ↑ Vetor de polarização

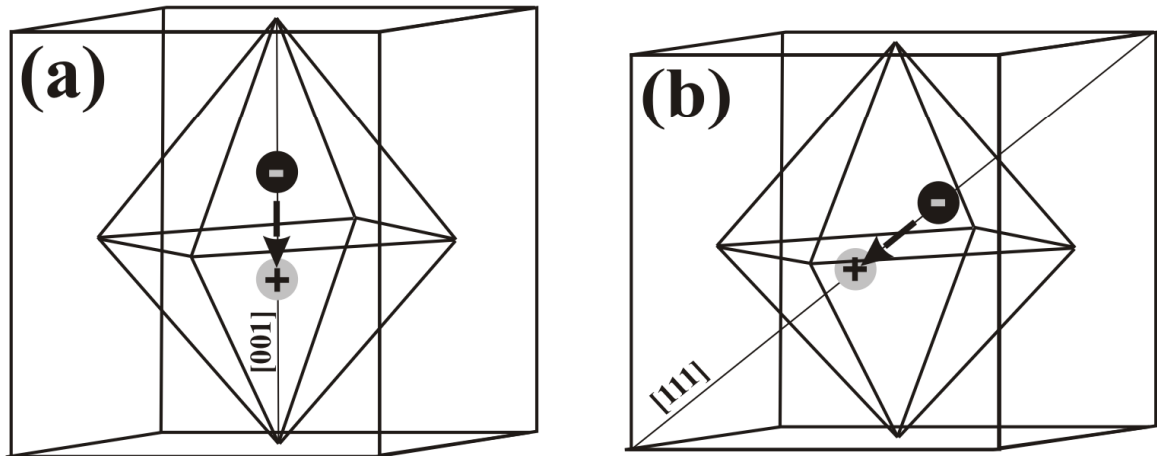


Figura 17 – Ilustração das direções do vetor polarização. (a) estrutura com simetria tetragonal (b) estrutura com simetria romboédrica. V. F. Freitas.

O próximo passo é obter a carga elétrica referente a cada átomo da estrutura. Como primeira aproximação para obter os valores das cargas elétricas de cada átomo, uma tabela periódica dos elementos pode ser utilizada. No entanto, a estrutura eletrônica de um átomo livre (como é mostrado na tabela periódica) pode ser diferente da estrutura eletrônica de um átomo vinculado a uma estrutura cristalina. Além disso, para o cálculo do vetor polarização ser mais preciso, é necessário calcular a carga efetiva do dipolo elétrico. Esse cálculo pode ser realizado, utilizando como exemplo uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 , da seguinte maneira:

$$e_{Cations}^+ (A, B) = \left(\sum N_A V_A + \sum N_B V_B \right) q_e \quad (29)$$

$$e_{Anions}^- (O) = \left(\sum N_O V_O \right) q_e \quad (30)$$

Sendo, $e_{Cations}^+(A,B)$ a carga dos cátions, $e_{Anions}^-(O)$ a carga dos ânions, N_A , N_B , e N_O , V_A , V_B e V_O são respectivamente o número de átomos que contribui para a cela unitária e a valência eletrônica dos átomos dos sítios A , B e O . O número de átomos que contribui deve ser ponderado, ou seja, se um composto com uma matriz $A1B1O_3$ for substituído por 20 % de um composto $A2B2O_3$, o número de átomos em questão deve ser $(0,8)A1+(0,2)A2$, $(0,8)B1+(0,2)B2$ e $(1)O_3$. Isso também deve ser aplicado as cargas elétricas dos átomos

substituintes. Assim, a carga efetiva do dipolo elétrico, tendo em mente que as cargas de um dipolo elétrico devem possuir o mesmo módulo [64], pode ser obtida da carga dos cátions ou dos ânions:

$$e_{Efetiva}(ABO_3) = e_{Cations}^+(A, B) = e_{Anions}^-(O) \quad (31)$$

Finalmente, o momento de dipolo elétrico por cela unitária, ou a polarização elétrica, pode ser calculado com a seguinte relação:

$$P = \frac{\vec{P}_{Dipolo}(ABO_3)e_{Efetiva}(ABO_3)}{V_{Cela}(ABO_3)} \quad (32)$$

Sendo, $V_{Cela}(ABO_3)$ o volume da cela unitária da estrutura perovskita, o qual é dado pela manipulação vetorial dos parâmetros de rede:

$$V_{Cela}(ABO_3) = \left| \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \right| \quad (33)$$

3.4. Circuito Sawyer-Tower

O estado de ordenamento elétrico dos materiais pode ser caracterizado por meio das curvas de polarização induzidas por campo elétrico. Essas curvas podem ser obtidas com o uso de um circuito elétrico conhecido por “Circuito Sawyer-Tower”, o qual faz menção aos dois cientistas que o desenvolveram para as caracterizações ferroelétricas. Nesse tipo de circuito a polarização elétrica é observada, e quantificada, analisando a contribuição em um sinal elétrico inicial (campo elétrico alternado de prova) após esse passar por uma amostra ferroelétrica (capacitor ferroelétrico). Isso é possível porque um capacitor ferroelétrico induz um sinal elétrico (polarização remanescente) quando exposto aos campos elétricos alternados e esse sinal se soma ao sinal elétrico inicialmente aplicado. Assim, se o sinal elétrico aplicado for conhecido e o sinal elétrico após atravessar a amostra ferroelétrica for medido, será possível descrever o comportamento elétrico da amostra analisando as contribuições que a amostra induziu no sinal inicial.

O funcionamento do circuito Sawyer-Tower é bastante simples. Nele um capacitor de referencia “ C_0 ” é ligado em série a uma amostra (Capacitor Ferroelétrico), como ilustra a Figura 18. Em paralelo a essa ligação são ligados em série dois resistores, um de alta resistência elétrica “ R_1 ”, e outro de baixa resistência elétrica “ R_2 ”. Nos extremos do circuito,

uma fonte de tensão alternada o alimenta. A queda de tensão é medida com um osciloscópio na posição marcada com um “x”, após o resistor “ R_1 ” no primeiro ramo e em “y”, após a amostra, no segundo ramo do circuito. O capacitor de referência “ C_0 ” e o resistor de baixa resistência “ R_2 ” são variáveis e servem para ajustar a intensidade dos sinais que atravessam ambos os ramos para que tenham aproximadamente a mesma amplitude, e para que essa amplitude esteja entre os limites de escala do osciloscópio.

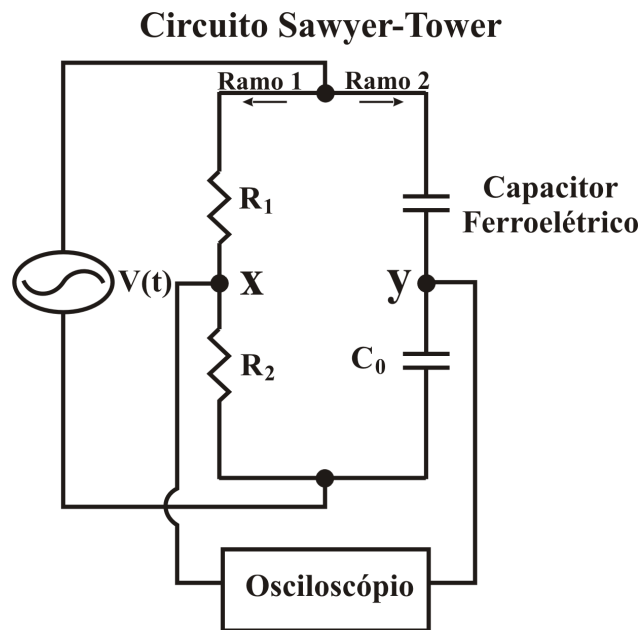


Figura 18 – Ilustração da malha de um circuito Sawyer-Tower. V. F. Freitas.

Para alimentar o circuito Sawyer-Tower, uma tensão alternada “ $V(t)$ ” é aplicada nos extremos do circuito (Figura 18). Essa tensão pode ser descrita matematicamente com a seguinte relação:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \tag{34}$$

Sendo, V_0 a amplitude da onda, $\omega = 2\pi f = 2\pi(v/\lambda)$ a frequência angular e t o tempo.

Graficamente, a tensão elétrica aplicada ao circuito Sawyer-Tower pode ser representada como ilustra a Figura 19. A amplitude do sinal elétrico “ V_0 ” é igual ao valor de pico da onda e a frequência angular está relacionada com a velocidade da onda “ v ” e o comprimento de onda “ λ ”.

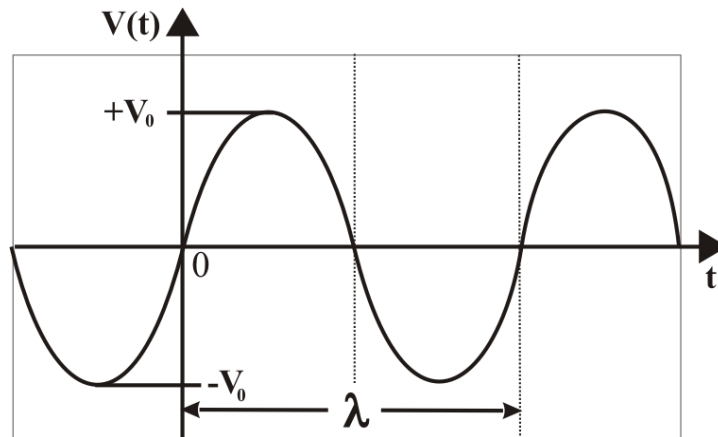


Figura 19 – Desenho esquemático da forma de onda aplicada ao circuito Sawyer-Tower. V. F. Freitas.

Quando essa tensão elétrica é aplicada ao circuito ela alimenta ambos os ramos do circuito mantendo a mesma forma e amplitude de onda até atingirem a amostra de um lado e o resistor “ R_1 ” do outro. Após atravessar os componentes (amostra e R_1) o sinal elétrico é modificado em ambos os ramos do circuito. No primeiro ramo, onde estão os resistores R_1 e R_2 , o sinal elétrico simplesmente perde amplitude e mantém a forma da onda, pois um resistor puramente ôhmico somente atua na amplitude “ V_0 ” da onda. No segundo ramo, a amostra pode ter respostas ôhmica, capacitiva e ou indutiva e, portanto, o sinal elétrico, após atravessar a amostra, pode mudar sua amplitude, forma e fase. Assim, de uma maneira geral, o que o osciloscópio mede no circuito Sawyer-Tower é a diferença entre a onda que passa pelo primeiro ramo e a que passa no segundo ramo. Graficamente, para fins de comparação, os comportamentos do sinal elétrico inicial, do sinal que passa pelo ramo 1 e o que passa pelo ramo 2, estão ilustrados na Figura 20. Posteriormente, os sinais elétricos adquiridos no ramo 1 (tensão no ponto x) e no ramo 2 (tensão no ponto y) são apresentados em um gráfico no qual o sinal adquirido em “ y ” é disposto no eixo das ordenadas e o sinal adquirido em “ x ” no eixo das abscissas. Com isso, a histerese elétrica, caso exista, pode ser observada.

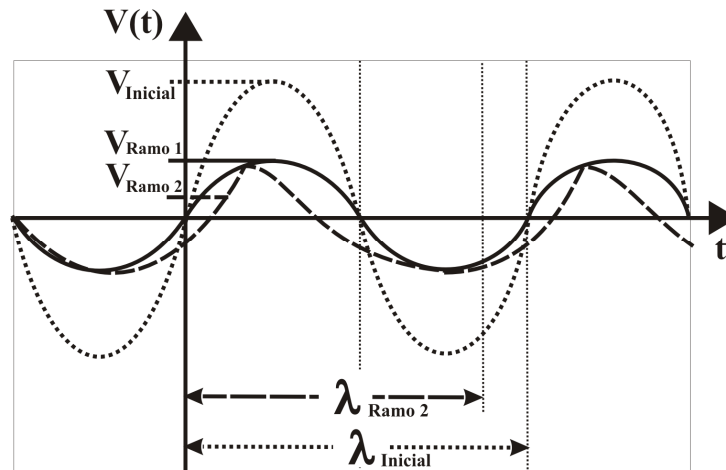


Figura 20 – Desenho esquemático comparativo entre as formas de onda no circuito Sawyer-Tower. V. F. Freitas.

Uma amostra ferroelétrica é comumente representada em um circuito elétrico como um circuito RLC em série, isto é, ela possui simultaneamente resposta ôhmica, indutiva e capacitiva. Assim, a corrente elétrica total “ i_t ” observada depois da amostra ferroelétrica pode ser representada matematicamente como:

$$i_t = k \frac{dP}{dt} + C \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R} + \frac{1}{L} \int V dt \quad (35)$$

Sendo, “ k ” uma constante, “ P ” a polarização ferroelétrica, “ t ” o tempo, “ C ” a capacitância da amostra, L a indutância da amostra, “ V ” a voltagem aplicada e “ R ” a resistência da amostra [65]. A resposta ôhmica gera uma queda de tensão no sinal elétrico. O comportamento indutivo defasa o sinal elétrico aplicado quando esse atravessa a amostra. No entanto, essa resposta não é facilmente perceptível em baixas frequências e comumente pode ser descartada. O sinal capacitivo, gerado pelo capacitor ferroelétrico, irá deformar o sinal elétrico aplicado e modificará sua amplitude. Um desenho esquemático das formas de onda observadas no segundo ramo do circuito “ y ” com uma amostra ferroelétrica é ilustrado na Figura 21. Como é um desenho meramente esquemático, tanto a amplitude quanto a fase das ondas está fora de escala.

Fisicamente, é possível interpretar a medida da seguinte forma: quando um campo elétrico é aplicado no circuito Sawyer-Tower e uma amostra ferroelétrica está sendo analisada, os domínios ferroelétricos presentes nessa amostra são orientados na direção do campo elétrico, produzindo uma resposta ferroelétrica. O sinal aplicado “ $V_{Aplicado}$ ” ao circuito (curva pontilhada) é somado a resposta ferroelétrica “ $V_{Polarização}$ ” do mesmo (curva tracejada)

deformando, defasando e mudando a amplitude do sinal elétrico resultante “ $V_{Resultante}$ ” (curva sólida). Os vetores que aparecem na Figura 21 são os vetores de campo elétrico aplicado na amostra “ E ” e de polarização elétrica “ P ”. Os vetores de polarização elétrica estão sobrepostos ao gráfico do potencial em função do tempo, porém sua inclinação é somente espacial e não temporal.

Mais precisamente, numa descrição passo a passo da Figura 21, o ciclo de polarização do capacitor ferroelétrico, polarização de saturação “ P_S ”, polarização remanescente “ P_R ” e campo coercivo, “ C_C ”, pode ser descrito da seguinte maneira: inicialmente no ponto 0, nenhuma resposta ferroelétrica é notada, pois os dipolos e ou domínios ferroelétricos estão desalinhados; Num segundo instante, quando o campo adquire energia suficiente para vencer a barreira de potencial que mantém os dipolos e ou domínios desalinhados, todos esses se alinham e uma resposta ferroelétrica pode ser observada. A resposta ferroelétrica aumenta até atingir a polarização de saturação, ponto 1, e então aumenta bem lentamente orientando alguns dipolos de maior energia. No ponto 2, o campo elétrico aplicado alcança sua maior amplitude e a resposta ferroelétrica também é máxima. A partir daí as respostas diminuem até os momentos de dipolo e ou domínios começarem a perder sua ordem, no ponto 3. Além desse ponto, todas as respostas diminuem com o campo elétrico aplicado, porém, quando o campo se torna nulo, no ponto 4, a resposta ferroelétrica não se anula, pois momentos de dipolo elétricos interagem e se mantêm alinhados. A partir desse ponto, o campo elétrico muda sua direção e anula a resposta ferroelétrica quando esse atinge o valor do “campo coercivo”, no ponto 5. Assim, o ciclo recomeça novamente, no entanto, todo o processo se dará no sentido contrário.

No desenho esquemático apresentado na Figura 21 é possível notar também que a resposta ferroelétrica possui certa dependência com a frequência do campo elétrico aplicado. Isso ocorre porque os domínios e os dipolos de um material ferroelétrico possuem um tempo característico para que seu ordenamento ocorra. Por esse motivo, na caracterização ferroelétrica, a frequência do sinal elétrico aplicado na amostra deve ser ajustada para maximizar a resposta ferroelétrica que se pretende observar.

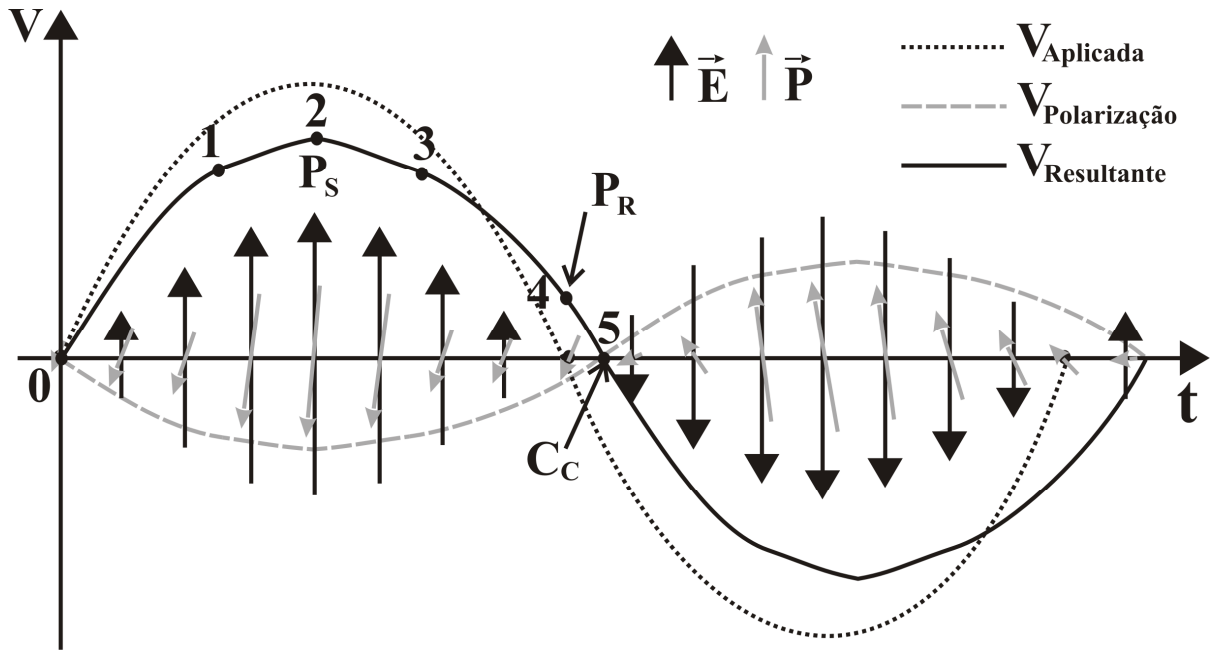


Figura 21 – Desenho esquemático da forma de onda adquirida no circuito Sawyer-Tower quando a medida de polarização é realizada. V. F. Freitas.

Na prática, qualquer resposta da amostra que defase o sinal elétrico do ramo 2 (Figura 18) com relação ao sinal elétrico no ramo 1 será observada como uma histerese elétrica neste sistema. A origem dessa resposta pode ser relacionada as respostas capacitivas intrínsecas da amostra, dos eletrodos, sujeira na interface eletrodo amostra, etc.. Dessa forma, quando uma histerese elétrica for observada, para ser considerada ferroelétrica, necessariamente ela deve apresentar a polarização de saturação. Caso a saturação não seja observada na curva de histerese elétrica, essa histerese observada poderá ser somente uma resposta capacitiva da amostra ao sinal elétrico aplicado. Por exemplo, a curva de histerese apresentada na Figura 22 foi obtida de uma casca de banana com eletrodos de prata, e seguramente a casca de uma banana não é um material ferroelétrico.

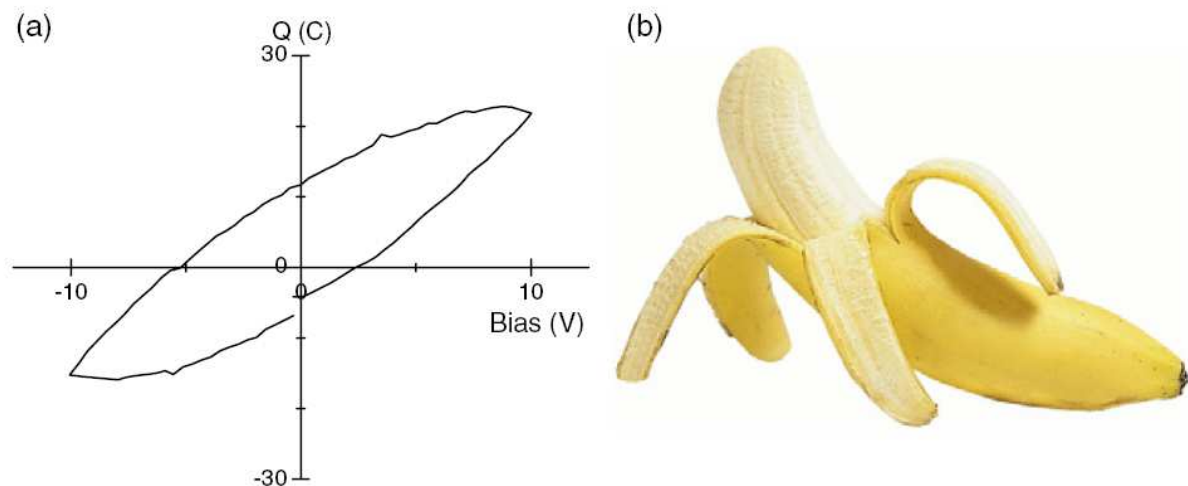


Figura 22 – Histerese elétrica obtida de uma casca de banana. (a) Carga como função da voltagem de uma típica perda dielétrica, neste caso de uma casca de banana (b) banana usada no experimento. Retirado da referência [66].

Assim, uma curva de histerese que possa ser considerada ferroelétrica deve possuir polarização de saturação, que é uma característica de quando todos os dipolos elétricos estão alinhados com o campo elétrico aplicado. Uma curva de histerese típica de materiais ferroelétricos está ilustrada na Figura 23, juntamente com suas respectivas curvas de tensões como função do tempo, obtidas nos ramos 1 “x” e 2 “y” do circuito Sawyer-Tower.

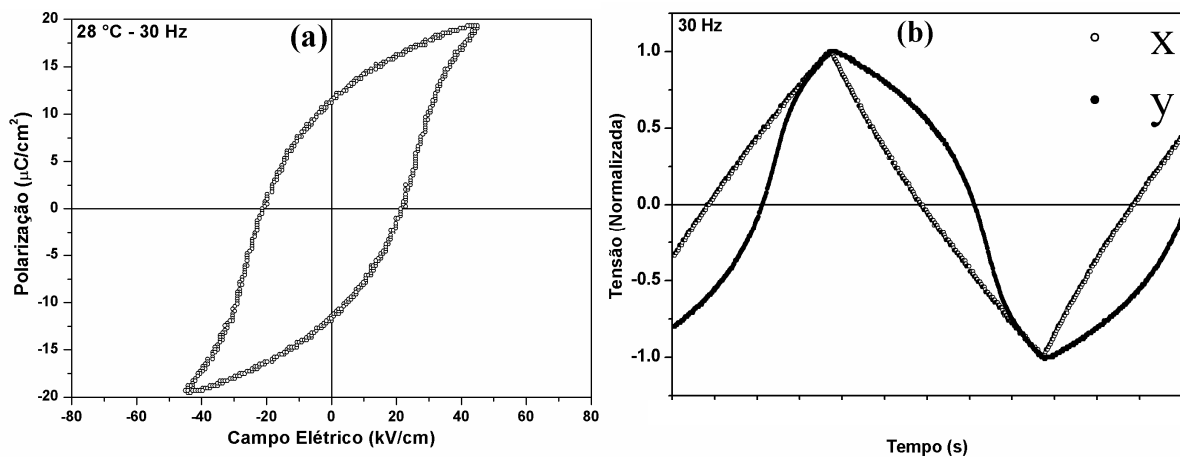


Figura 23 – Histerese ferroelétrica e respectiva curva de tensão (a) Curva de polarização como função do campo elétrico aplicado (b) Curvas de tensões normalizadas obtidas no ramo 1 “x” e no ramo 2 “y” do circuito Sawyer-Tower. V. F. Freitas.

Os valores de tensão, obtidos nos ramos 1 e 2 do circuito Sawyer-Tower, podem ser convertidos em campo elétrico e polarização elétrica com o uso das seguintes equações:

$$E = \frac{V_x}{d_F} \frac{R_1}{R_2} \left(\frac{V}{cm} \right) \quad (36)$$

$$P = \frac{V_y}{A_F} C_0 \left(\frac{C}{cm^2} \right) \quad (37)$$

Sendo “ V_x ” e “ V_y ” as tensões adquiridas no primeiro e no segundo ramo do circuito Sawyer-Tower, respectivamente, “ d_F ” a espessura do capacitor (amostra) ferroelétrico, “ R_1 ” e “ R_2 ”, respectivamente, o primeiro e o segundo resistor no ramo 1, “ C_0 ” o capacitor do ramo 2 e “ A_F ” é a área do capacitor ferroelétrico. Entre parênteses estão as unidades de medidas (Coulomb “ C ”, tensão “ V ” e centímetro “ cm ”) com as quais o campo elétrico e a polarização elétrica são obtidos.

3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante

A Magnetometria de Amostra Vibrante, do inglês Vibrating Sample Magnetometry (VSM), é uma técnica de medida magnética muito utilizada em laboratórios de pesquisas, pois tem bom desempenho, simplicidade de funcionamento e baixo custo operacional [67]. Nos magnetômetros tipo VSM, a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida, e esta por sua vez, é presa a um transdutor eletromecânico (tipo alto-falante) que impõe à amostra um movimento de vibração. Em seguida, um campo magnético é aplicado perpendicularmente a direção de vibração da amostra, como ilustra a Fig. 1. Assim, uma amostra magnética disposta em tal arranjo terá seus momentos magnéticos orientados pelo campo magnético que lhes foi aplicado. A orientação magnética (magnetização) gerará um campo magnético. Por sua vez, o campo magnético gerado pela amostra magnética, por estar em um movimento oscilatório, induzirá uma variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras (“pick-up”). Esse fluxo magnético gera uma corrente elétrica. Um amplificador “lock-in” ligado as bobinas “pick-up” separa a corrente com a frequência exata “ f ” da vibração imposta a amostra pelo transdutor. O campo elétrico induzido nas bobinas pode ser matematicamente expresso por:

$$E = \sigma G A 2\pi f \cos(2\pi f t) \quad (38)$$

Sendo, “ σ ” o momento magnético da amostra, “ G ” uma variável que depende da geometria das bobinas de detecção, “ A ” a amplitude da vibração e “ t ” o tempo. Dessa forma, controlando a frequência “ f ” e tempo de medida “ t ”, medindo a voltagem “ E ”, conhecendo a

função da geometria das bobinas “G” e calculando a amplitude de vibração “A” é possível obter o momento magnético da amostra σ .

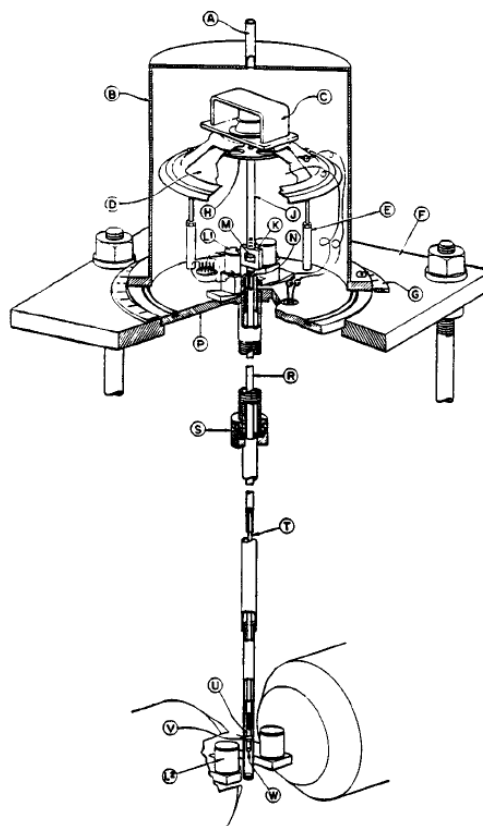


Fig. 1 Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante. Retirado da referência [68].

3.6. Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) é um poderoso instrumento de análises de materiais que permite investigar e entender a relação entre “processamento/estrutura/propriedades” dos mais diversos tipos de materiais em nível atômico [69]. O microscópio eletrônico, como o próprio nome diz, é um microscópio que utiliza elétrons em substituição aos fótons de luz visível para formação das imagens. A principal vantagem de se utilizar elétrons no lugar da luz visível está ligada a resolução do microscópio. O conceito de resolução em um microscópio pode ser compreendido como a capacidade de se observar dois pontos separados por uma dada distância, e assim, quanto menor a distância que o microscópio consegue distinguir entre dois pontos, maior será a resolução do equipamento. Este termo, resolução, é comumente fonte de confusão e por isso em microscopia o termo que normalmente é utilizado em seu lugar é “poder de resolução”. Por exemplo, a menor distância entre dois pontos que o olho humano pode observar não é

maior que 0,1 ou 0,2 mm. Esta distância é o poder de resolução do olho humano [69]. Para um microscópio a menor distância que pode ser observada entre dois pontos, δ , pode ser expressa matematicamente com a seguinte relação:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{K} \quad (39)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação utilizada no microscópio e K uma constante relacionada com o índice de refração do meio e a geometria das lentes do microscópio, chamada de abertura numérica [69]. Observando a equação 39 podemos notar que para um microscópio, quanto menor for o comprimento de onda da radiação utilizada menor será as distâncias que ele distinguirá e maior será seu poder de resolução.

Assim, o menor comprimento de onda que podemos obter com luz visível não é menor do que algumas centenas de nanômetros (390 nm para o violeta) ao passo que com elétrons é possível obter comprimentos de onda da ordem de alguns milésimos de nanômetros (0,0022 nm para elétrons acelerados com uma tensão de 300 kV). Esse dado é o resultado direto da relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (40)$$

Sendo, “h” a constante de Plank, “p” o momento, “m” a massa e “v” a velocidade da partícula (neste caso o elétron). No entanto, a energia cinética, sem levar em conta as correções relativísticas, pode ser expressa matematicamente como:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (41)$$

Assim, substituindo a velocidade, obtida da equação (41) na equação (40), o comprimento de onda da partícula será dado por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \cong \frac{1,22}{E^{1/2}} (nm) \quad (42)$$

Por fim, com a equação (42) podemos calcular, para efeito de comparação (tabela I), o comprimento de onda e o poder de resolução de elétrons acelerados com diferentes energias

como a dos fótons. Assim, os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o elétron possui menor comprimento de onda e maior poder de resolução comparado com o fóton em todos os casos apresentados.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês “High-Resolution Transmission Electron Microcopy” (HRTEM), é realizada com acelerações suficientes para que a resolução obtida seja menor que a distância que separa os átomos. Assim, como podemos observar na Tabela 1, os microscópios acelerados com 200 kV estão no limiar de resolução para distinguir distâncias atômicas.

Tabela 1 – Comparação entre fóton e elétrons, acelerados com diferentes energias, utilizados para microscopia. “E” energia, “ λ_{NR} ” comprimento de onda não relativístico e “g” a resolução. Referência [69]

Partícula	E (keV)	λ_{NR} (nm)	$\frac{g}{\text{Å}}$
Fóton		390	3011,4
Elétron	5	0,0173	13,6
Elétron	100	0,0038	3,0
Elétron	200	0,0027	2,1
Elétron	300	0,0022	1,7
Elétron	400	0,0019	1,5
Elétron	1000	0,0012	0,9

No entanto, para se diminuir os comprimentos de onda outras partículas também poderiam ser utilizadas para microscopia (nêutrons, prótons, etc.). Porém, elétrons são utilizados devido a sua maior mobilidade. De fato, eles são mais facilmente gerados, acelerados e defletidos.

3.6.1. Histórico

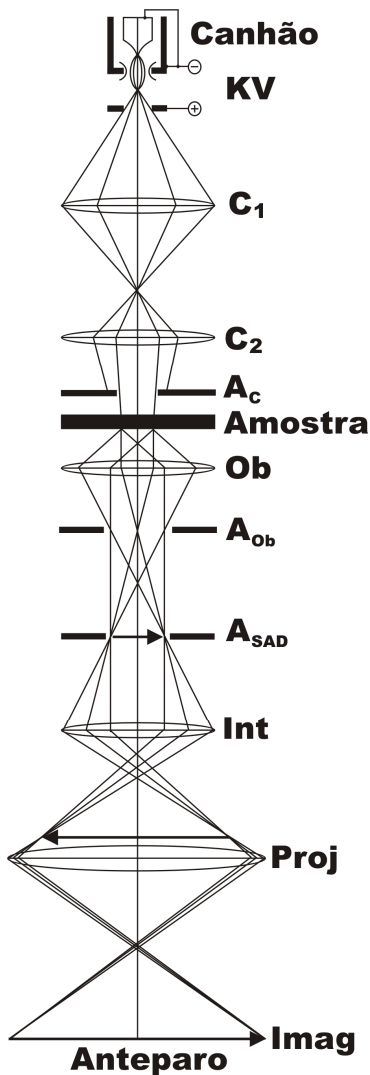
A possibilidade do uso do elétron como substituto dos fótons de luz visível em microscopia foi primeiramente teorizado por Louis de Broglie em 1925 [70]. Na sequência em 1927, Davisson e Germer [71] e Thompson e Reid [72] conduziram, independentemente, experimentos de difração com elétrons e demonstraram a natureza ondulatória dos mesmos. Mais tarde, em 1932, Knoll e Ruska [73] propuseram a idéia de um microscópio eletrônico, desenvolveram lentes eletrônicas e apresentaram imagens obtidas com elétrons. Por este trabalho Ernst Ruska recebeu, em 1986, o premio Nobel de Física. O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) foi desenvolvido comercialmente pela primeira vez em 1936 no reino unido pela Metropolitan-Vickers EM1. No entanto, devido ao mal funcionamento do

equipamento, a real produção comercial do TEM se deu na Alemanha pelas empresas Siemens e Halske em 1939. Posteriormente outras empresas iniciaram a produção de TEM como, por exemplo, Hitachi, JEOL, Philips e RCA, tornando-o atualmente um dos mais eficientes e versáteis equipamentos de pesquisa e caracterização de materiais.

3.6.2. O instrumento

Um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), em sua composição mais básica, pode ser composto por um canhão de emissão de elétrons, lentes eletromagnéticas (condensadoras, objetiva, intermediária e projetora), suportes de abertura física, porta amostra e tela de fósforo para anteparo. Um arranjo básico de um TEM é descrito pelo esquema apresentado na Figura 24. O canhão de elétrons, que pode ser termiônico (filamento de tungstênio ou LaB_6), emissão Schottky, ou emissão por campo, gera um feixe de elétrons. Esse feixe é acelerado, por meio da aplicação de uma diferença de potencial (de 80 a 400 keV dependendo do microscópio). O feixe acelerado passa através das lentes eletromagnéticas condensadoras, que têm a função de controlar a iluminação (irradiação do feixe de elétrons sobre a amostra) da amostra. Essa iluminação pode ser realizada incidindo o feixe paralelamente ou convergentemente dependendo da aplicação que se deseja. Posterior as lentes condensadoras, uma abertura é posicionada e tem a função de reduzir as aberrações e também de ajudar o feixe a incidir o mais coerentemente possível na amostra. Ao incidir na amostra uma série de fenômenos físicos ocorrerão, no entanto, para formar as imagens da microscopia de transmissão, somente a parte do feixe que atravessará a amostra interessará. A parte do feixe que atravessar a amostra será difratada e outra parte será transmitida. A lente objetiva tem a função de captar os feixes de elétrons que atravessam a amostra e focalizá-los no ponto focal. A abertura de área selecionada, como o próprio nome diz, seleciona uma área para análise. Em seguida o feixe de elétrons passa pela lente intermediária que é responsável pela escolha entre projetar o ponto focal (projeta a difração) ou o ponto imagem (projeta a imagem) e magnetificá-lo. Por fim, a lente projetora tem a função de ampliar a imagem e projetá-la no anteparo (tela fosforescente ou CCD^{vii}).

^{vii} CCD do inglês “charge-coupled device” ou em português Dispositivo de Carga Acoplada é um sensor para capturação de imagens utilizados nos sistemas digitais.



- **Canhão:** sistema para a geração e aceleração de um feixe de elétrons;
- **KV:** ordem de grandeza da tensão de aceleração do feixe de elétrons em um TEM (de 80 a 400 keV);
- **C1:** primeira lente eletromagnética condensadora;
- **C2:** segunda lente eletromagnética condensadora;
- **Ac:** abertura da condensadora;
- **Amostra:** local onde é inserido o porta amostra;
- **Ob:** lente objetiva;
- **AOb:** abertura da objetiva;
- **ASAD:** abertura de área selecionada;
- **Int:** lente intermediária;
- **Proj:** Lente projetora ou projetriz;
- **Imag:** imagem final obtida e amplificada;
- **Anteparo:** tela comumente de fósforo ou uma câmera CCD, onde se projeta a imagem final de um TEM;

Figura24 – Diagrama de raios simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão. V. F. Freitas.

3.6.3. Canhões de elétrons

Canhão de elétrons é o nome dado as fontes de feixes de elétrons em um microscópio eletrônico. Três tipos de canhões de elétrons são os mais comuns, o canhão de emissão termiônica, de emissão por campo ou emissão Schottky.

Um canhão de emissão termiônica envolve a aplicação de uma corrente elétrica em um filamento de tungstênio para que este seja aquecido, diminuindo a função trabalho^{viii} dos elétrons. Assim, os elétrons são excitados até a banda de condução, mantendo-os menos ligados (menor função trabalho) ao núcleo do átomo de tungstênio. Em seguida em um

^{viii} Função trabalho é a quantidade de energia mínima necessária para arrancar um elétron ligado ao núcleo de um átomo.

eletrodo positivo (ânodo), disposto a frente do filamento, uma diferença de potencial (da ordem de kV) é aplicada a qual energeticamente supera a função trabalho e arranca os elétrons menos ligados ao núcleo, formando um feixe de elétrons (corrente de emissão). A Figura 25 ilustra um esquema básico de funcionamento de um canhão de elétrons. Após serem arrancados do filamento os elétrons são colimados pelo “Wehnelt” formando uma seção cruzada (“Cross-Over”) a qual será a imagem do canhão de elétrons. O diâmetro desta seção cruzada é o diâmetro da fonte virtual de elétrons. Além disso, um campo elétrico estático (“Bias”) aplicado ao “Wehnelt” pode ser controlado para melhorar a imagem da seção cruzada, como ilustra o esquema da Figura 25.

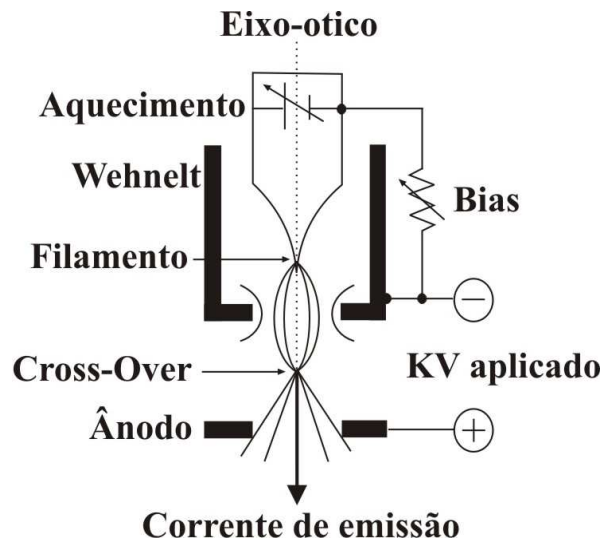


Figura 25 – Diagrama esquemático de raios representando um canhão de elétrons. Adaptado da referência [69].

Outro canhão bastante conhecido é o canhão por emissão de campo, do inglês “Field Emission Gun” (FEG). Este canhão possui um princípio físico diferente do termiônico, pois somente usa a aplicação de campo elétrico para formar o feixe de elétrons. O princípio físico de um FEG está em aumentar o campo elétrico aplicado afinando a ponta do canhão, isso porque a voltagem “V” aplicada gera um campo elétrico “E” que pode ser expresso matematicamente da seguinte forma:

$$E = \frac{V}{r} \quad (1)$$

Sendo “r” o raio da ponta do canhão. Nota-se que diminuindo “r” será aumentado “E”.

Um material para ser usado como canhão de elétrons deverá ter resistência mecânica suficiente para se manter estáveis diante da aplicação de campos elétricos de alta intensidade. Os canhões por emissão de campo são normalmente compostos por monocristais de

tungstênio, os quais são orientados em uma dada direção cristalográfica para que tenham maior resistência mecânica. Na Figura26 está ilustrada uma imagem da ponta do cristal de tungstênio, afiada o suficiente para ser utilizada em um canhão de elétrons FEG.

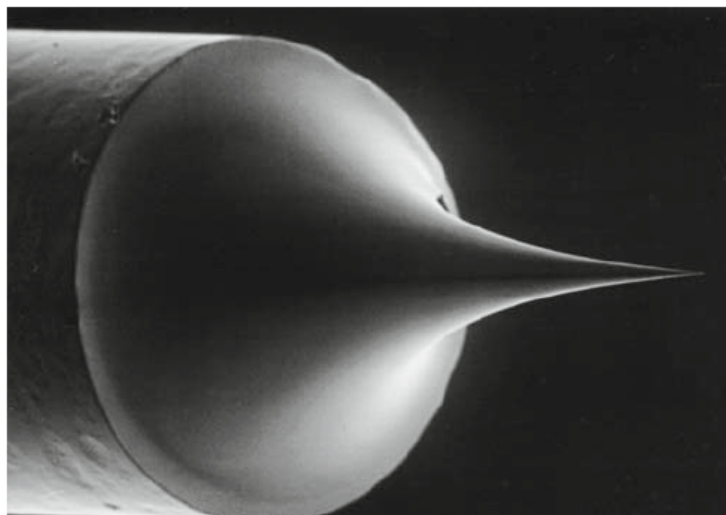


Figura26 – Imagem de um cristal de tungstênio afiado e orientado para ser usado em um canhão por emissão de campo. Retirado da referência [69].

Finalmente, o canhão por emissão Schottky combina as propriedades físicas do canhão de emissão termiônica e o canhão de emissão por campo. Ou seja, de maneira bastante sucinta, uma corrente elétrica aquece um filamento de LaB_6 com a ponta bastante fina e uma diferença de potencial acelera os elétrons.

Os valores apresentados na Tabela 2 mostram algumas vantagens e desvantagens entre os canhões termiônicos, FEG e Schottky FEG. A escolha do canhão estará diretamente vinculada a aplicação que se deseja do microscópio. Por exemplo, se o desejo é realizar a microscopia eletrônica de transmissão para uma simples imagens de micro e nano estruturas um canhão termiônico seria a escolha de melhor custo benefício.

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades físicas dos canhões: termiônicos, FEG e Schottky FEG. Retirado da referência [69].

	Unidades	Tungstênio	LaB_6 FEG	LaB_6 Schottky FEG
Função trabalho	eV	4,5	4,5	3,0
Temperatura de trabalho	K	2700	300	1700
Densidade de corrente	A/m ²	5	10 ⁶	10 ⁵
Diâmetro “Cross-Over”	nm	> 10 ⁵	3	15
Brilho (100 kV)	A/m ² sr	10 ¹⁰	10 ¹³	5 X 10 ¹²
Vácuo	Pa	10 ⁻²	10 ⁻⁹	10 ⁻⁶
Tempo de vida	h	100	>5000	>5000

3.6.4. Lentes e aberrações

As lentes eletromagnéticas presentes atualmente nos microscópios eletrônicos são um grande avanço para a microscopia como um todo, pois têm funções similares a de uma lente convexa de um microscópio ótico. No entanto, a construção de lentes perfeitas é muito difícil e essas lentes não são ideais, pois existem muitos defeitos relacionados a geometria e forma dessas lentes que limitam a “performance” dos TEM. As principais consequências desses defeitos são: aberrações esféricas, aberrações cromáticas e astigmatismo.

As aberrações esféricas nas lentes objetivas são as principais limitantes da grande maioria dos TEM. Elas são geradas por inhomogeneidade do campo magnético produzido pelas lentes eletromagnéticas que atuam diretamente nos elétrons. A Figura 27 ilustra um esquema simplificado da formação das aberrações esféricas. Desta forma, os elétrons provenientes de um ponto “P” ao atravessar a lente com campo não homogêneo são focalizados em pontos distintos e os elétrons que passarem mais distantes do centro da lente serão defletidos com maior intensidade para o centro, acarretando não em um ponto focal, mas em um ponto de alta intensidade rodeado por anéis de menor intensidade. Em alguns casos, a forma mais simples para a correção dessas aberrações são aberturas físicas que limitariam os anéis de menor intensidade. Em outros casos, a forma para a correção dessa aberração seria a construção de lentes divergentes de elétrons. Estas lentes já são confeccionadas para os microscópios mais modernos na forma de complexos sistemas de quadrupolos, hexapolos e octupolos eletromagnéticos controlados por um sistema computacional, os quais permitem maiores resoluções, porém aumentam muito o custo do microscópio [69].

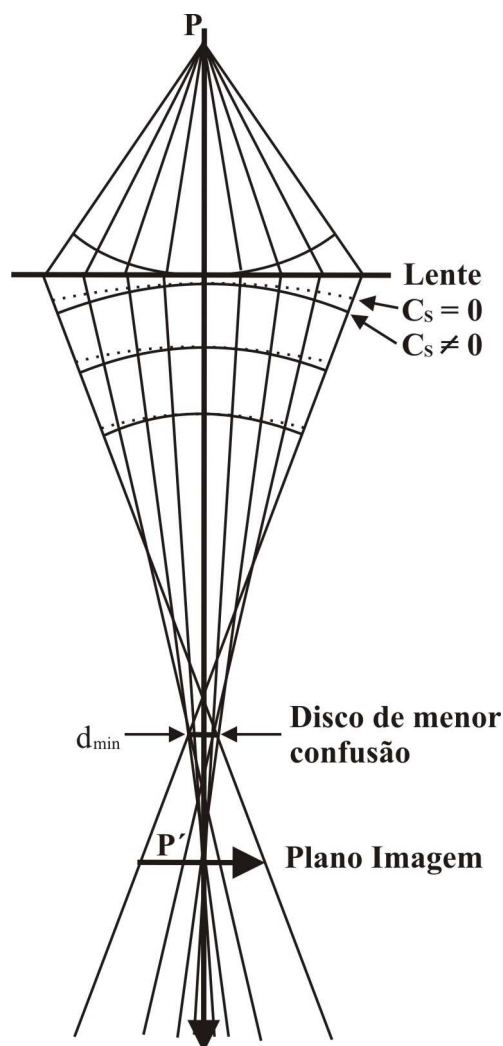


Figura27 – Diagrama esquemático de raios representando as aberrações esféricas que ocorrem no TEM. Adaptado da Referência [69].

As aberrações cromáticas^{ix} ocorrem porque elétrons provenientes de um canhão de elétrons não possuem a mesma energia, apesar de ser pequena a variação ($\sim 0,1$ eV para 100 keV). Quando estes elétrons com diferentes energias atravessam o campo magnético uniforme de uma lente eletromagnética eles são focados em pontos diferentes, semelhantemente a aberração esférica. No entanto, esse efeito é menor que as aberrações esféricas, sendo somente notado quando um corretor de aberrações esféricas está presente. Monocromadores são soluções possíveis nesse caso. No entanto, não são soluções de baixo custo sendo comumente utilizados quando o microscópio é utilizado para fins mais específicos, como a microscopia de varredura STEM.

^{ix} O termo “Cromática”, em um microscópio de luz, está relacionado a “cor”. No entanto, para um microscópio eletrônico o termo está relacionado ao comprimento de onda, frequência e energia do elétron.

O astigmatismo ocorre quando elétrons que passam por uma dada linha normal a lente eletromagnética (como por exemplo, a linha vertical) convergem para um ponto diferente do ponto focal dos elétrons no eixo óptico que passam pela linha perpendicular a esta (no exemplo, a linha horizontal), como mostra a ilustração da Figura28. Esse fenômeno ocorre porque é praticamente impossível construir lentes perfeitamente cilíndricas. Além disso, o material utilizado para construir lentes eletromagnéticas pode conter inhomogeneidades microestruturais que comprometam localmente o campo magnético. Outros fatores, como a abertura da lente e sujeira nesta abertura, também podem causar variações locais no campo magnético, acarretando no astigmatismo. Felizmente, o astigmatismo das lentes eletromagnéticas (sistema de iluminação e sistema das objetivas) é facilmente corrigido com pequenos octupolos, em inglês chamado de “stigmators”, que introduzem um campo de compensação no sistema óptico e corrigem o astigmatismo.

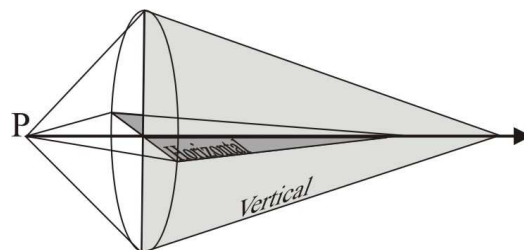


Figura28 – Diagrama esquemático de raios representando a formação de astigmatismo. Adaptado da referência [69].

3.6.5. Imagem

O processo de formação de imagens em um microscópio eletrônico de transmissão está diretamente relacionado com a diferença de contraste (diferença de intensidade) dos elétrons que atravessam a amostra. A diferença de contraste em TEM é devida a quatro fenômenos distintos, que podem ocorrer em uma única amostra: diferença de espessura (contraste de espessura), diferença de massa (contraste de massa), constante de fase (estruturas distintas) e diferença entre o feixe difratado e o transmitido (contraste de difração).

O contraste de espessura, assim como o contraste de massa, ocorre porque regiões da amostra com maior densidade de massa ou com maior espessura espalham mais o feixe de elétrons, assim como ilustram os diagramas apresentados na Figura29. O feixe proveniente de regiões mais espessas e/ou mais densas é espalhado a maiores ângulos e são bloqueados pela abertura da objetiva, acarretando em menor intensidade de contraste na imagem referente a essa região.

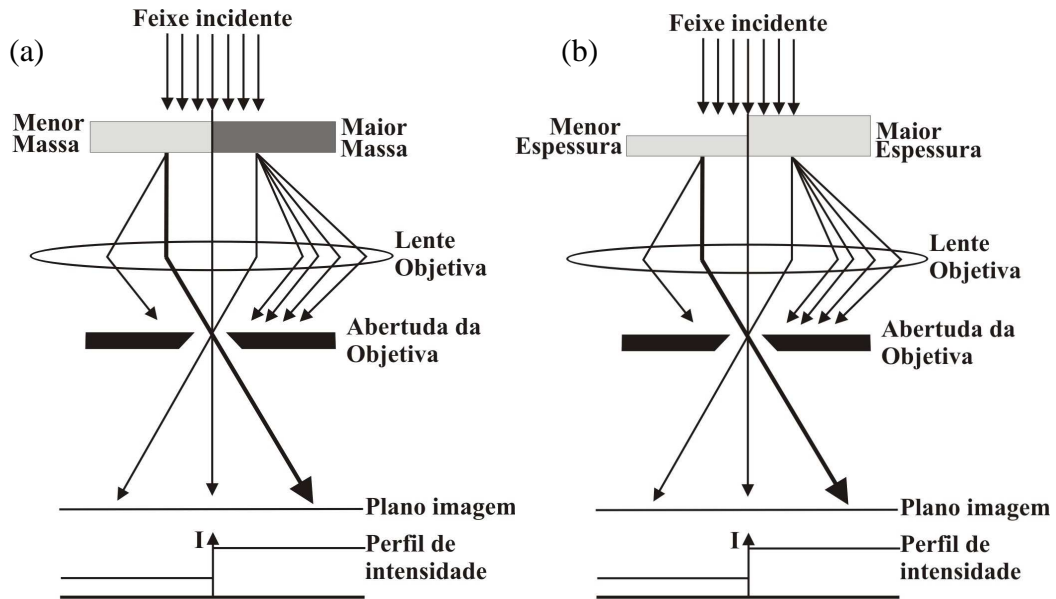


Figura29 – Diagrama de raios ilustrando como ocorrem as diferenças de intensidade no contraste das imagens do TEM obtidas por (a) diferença de massa e por (b) diferença de espessura em um dado material. Adaptado da referência [69].

Contraste Z é o nome dado ao contraste de massa ocorrendo em níveis atômicos (um átomo com maior massa que outro) o qual somente é observado em análises de alto ângulo. Esse contraste é utilizado em uma técnica de obtenção de imagens por microscopia eletrônica de transmissão por varredura, do inglês “Scanning Transmission Electron Microscopy” (STEM). Nesta técnica, anéis detectores de alto ângulo, em inglês “High-Angle Annular Dark Field” (HAADF), são inseridos para captar elétrons espalhados a altos ângulos, como mostra o diagrama da Figura30 (a). Com o uso destes detectores é possível observar o arranjo estrutural dos átomos em uma imagem de alta resolução e ainda diferir, por contraste de número atômico Z, um átomo de outro em tal estrutura, assim como ilustra a imagem mostrada na Figura30 (b). No entanto, tal técnica requer um microscópio apropriado (FEG-STEM), como um arranjo apropriado do sistema de iluminação da amostra [69].

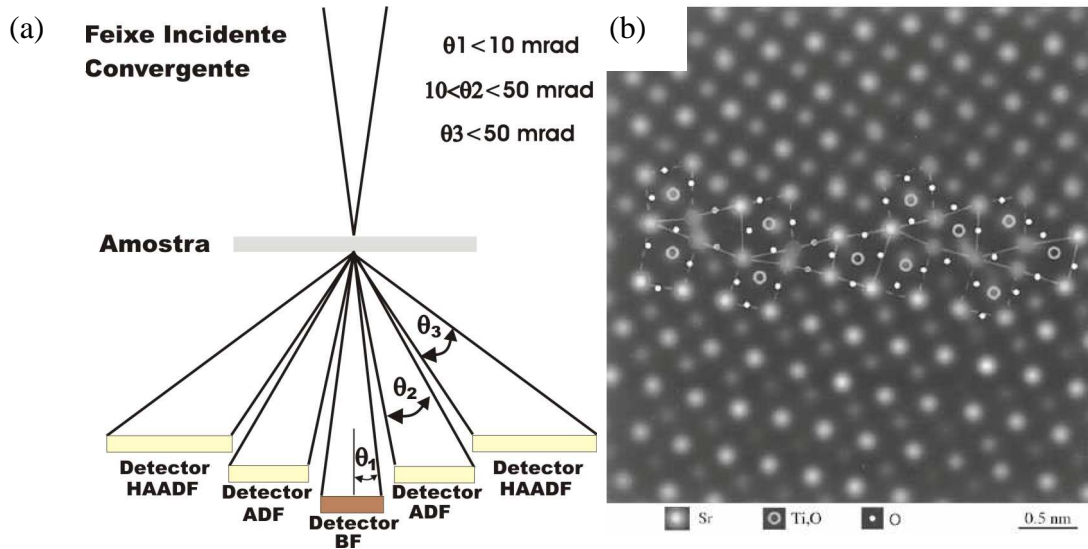


Figura30 – Microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM). (a) Diagrama esquemático de raios representando STEM (b) Imagem obtida por STEM distinguindo os elementos na estrutura cristalina. Adaptado da Referência [69].

O contraste por difração nos permite criar imagens somente com o feixe difratado (imagens de campo escuro – do inglês “Dark Field” DF) e outras somente com o feixe transmitido (imagens de campo claro - do inglês “Bright Field” BF), como ilustra a Figura31.

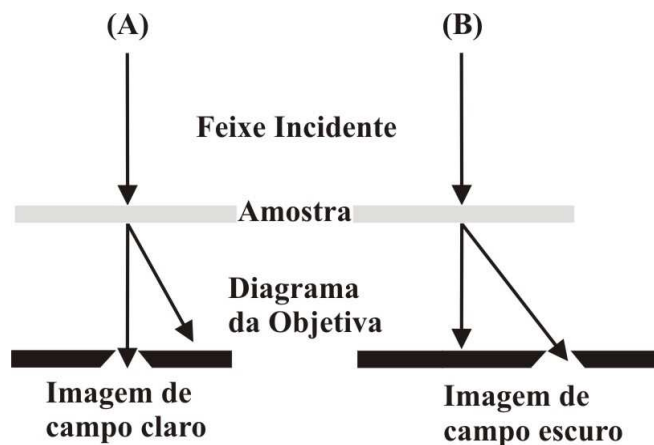


Figura31 – Diagrama esquemático de raios representando a formação das imagens por contraste de difração: (A) de campo claro e (B) de campo escuro. Adaptado da Referência [69].

3.6.6. Imagem de Alta Resolução

A imagem de alta resolução, obtida em um microscópio eletrônico de transmissão, é um padrão de interferência no espalhamento sofrido pelo feixe de elétrons após este atravessar uma estrutura cristalina com arranjos atômicos periodicamente espaçados. Na Figura 32 é

apresentada uma ilustração bastante simples para mostrar como o padrão de interferência forma a imagem de alta resolução. Essa ilustração, arranjada da maneira mais simples possível, representa um arranjo bidimensional monoatômico que enfileira quatro colunas atômicas. Quando um feixe de elétrons é incidido por entre meio dessas fileiras atômicas ele sofrerá interações quânticas com os átomos que compõem as fileiras e será espalhado, ou de acordo com o termo comum da área, difratado. Levando em conta o comportamento ondulatório do feixe de elétrons, quando ele sair da amostra será espalhado como ondas esféricas e sofrerá os processos de interferência com os feixes que saíram da coluna atômica paralela a ele. Da mesma forma que um experimento de difração de luz, se um anteparo for posto a frente dos elétrons provenientes da amostra um padrão de interferência será observado. Esse padrão, se a amostra em análise for considerada perfeita e estiver perfeitamente alinhada com o feixe de elétrons, dependerá ainda de uma série de fatores, como a estrutura que compõe a amostra, dos átomos que compõem essa estrutura, da posição do anteparo, da interferência que o feixe sofre interno a um microscópio (configurações de lentes, colimadores, fendas, etc). Assim, no simplificado exemplo ilustrado na Figura 32, quando o anteparo é posicionado em “A1”, três máximos de intensidades “i” podem ser visto na imagem “I1”. Quando o anteparo é afastado da amostra, em “A2”, a intensidade muda para “I2”. Por fim, quando o anteparo é posicionado em “A3” o padrão de interferência muda e novos spots de intensidade são observados em “I3”. Uma interessante constatação pode ser feita aqui: a posição dos spots de intensidade nas figuras “I1” e “I2” não é a mesma das colunas atômicas, somente os novos spots que ocorrem quando o anteparo está posicionado em “A3” são localizados na direção das colunas atômicas. Isso ocorre com um modelo extremamente simplificado se comparado com situações reais ao qual se depara o microscopista quando obtém imagens de alta resolução. Numa situação real, as amostras possuem estruturas bem mais complexas e o padrão é formado por um arranjo tridimensional, composto por distintos átomos, fatores que complicam consideravelmente as análises. Por este motivo, os pontos de máxima intensidade, observados em uma imagem de alta resolução, nem sempre são referentes a uma dada coluna atômica da amostra. Usualmente, a simulação da imagem de alta resolução é requerida para indexar as imagens de alta resolução a uma dada estrutura.

Um software computacional, para simular uma imagem de alta resolução, necessita de informações do microscópio (aceleração, aberrações, distancia de câmera, entre outras) e da amostra em análise (estrutura, parâmetros estruturais, entre outras). Para construir o padrão de interferência que se assemelhe com a imagem de alta resolução o software usado constrói uma

função de onda semelhante a do feixe de elétrons, utilizando as informações sobre o microscópio usado na análise. Com tais informações ele recria matematicamente as condições a que um feixe de elétrons é exposto em um microscópio eletrônico de transmissão. Com as informações da amostra ele constrói uma função matemática que simula a barreira de potencial ao qual o feixe de elétrons, aqui representado pela função de onda, enfrenta para atravessar a amostra. Então ele simula as interações quânticas do feixe de elétrons com os átomos da coluna atômica da amostra e projeta a posição das colunas atômicas na imagem simulada. Com esse arranjo é possível simular a variação do foco e da espessura da amostra e quando as imagens, simulada e experimental, forem semelhantes é possível afirmar a posição da coluna atômica na imagem experimental.

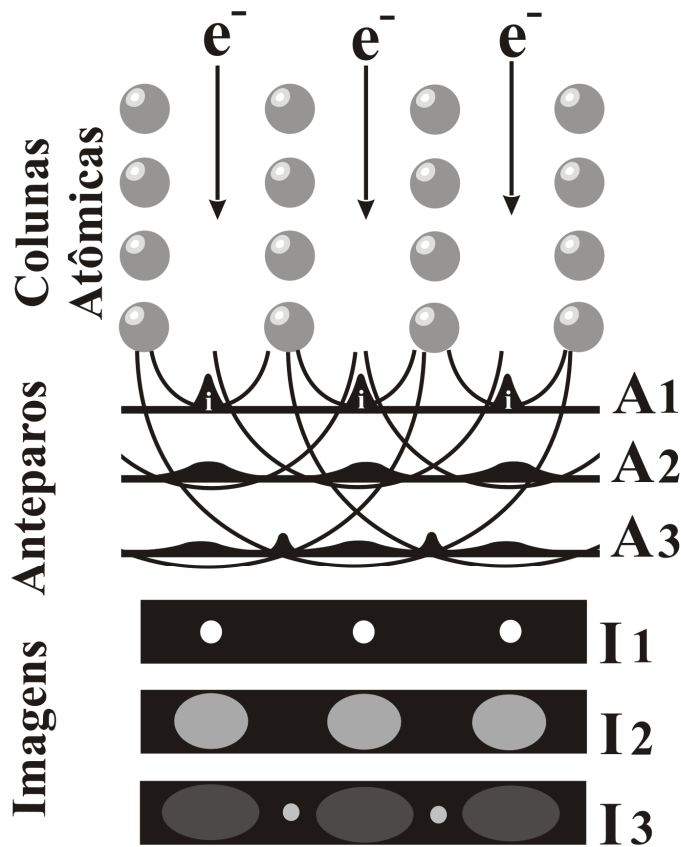


Figura 32 – Ilustração esquemática do padrão de interferência na formação das imagens de alta resolução em um microscópio eletrônico de transmissão. V. F. Freitas.

3.6.7. Difração de elétrons

O princípio básico para a formação do padrão de difração de elétrons no TEM, do inglês “Diffraction Pattern” (DP), em comparação com a formação de imagens é ilustrado pelos diagramas de raios apresentados na Figura33. Podemos notar que a diferença entre imagem e difração está na configuração da lente intermediária que seleciona entre enviar para

a lente projetora a figura do plano imagem (formação da imagem), ou a do plano focal (formação do padrão de difração).

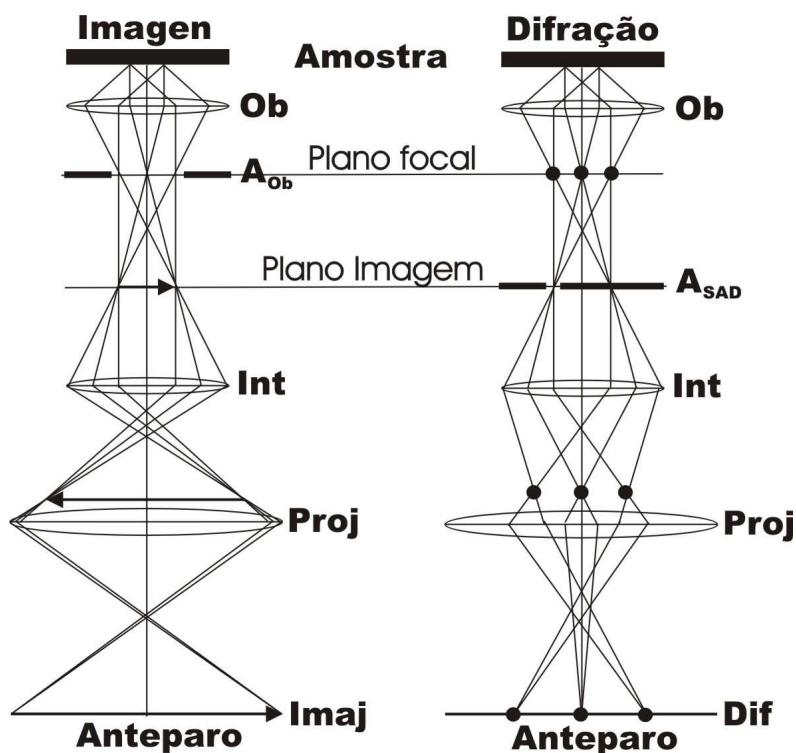


Figura33 – Diagrama esquemático de raios comparando a formação da imagem com a formação do padrão de difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado da referência [69].

O padrão de difração de elétrons, do inglês “electron diffraction pattern” (EDP), está diretamente relacionado com a estrutura do material em análise. Os exemplos das figuras de difração obtidas de um sólido amorfo e um cristalino são apresentados na Figura34. Materiais amorfos apresentam círculos claros [Figura34 (a)] em sua figura de difração decorrentes do espalhamento incoerente de elétrons. Já materiais cristalinos apresentam “spots”^x de difração [Figura34 (b)], simetricamente distribuídos, de acordo com a estrutura cristalina do material.

^x “Spots” são pontos claros na figura de difração decorrentes da concentração de elétrons espalhados coerentemente por um material, que representam pontos no espaço recíproco, os quais correspondem a planos (hkl) no espaço real.

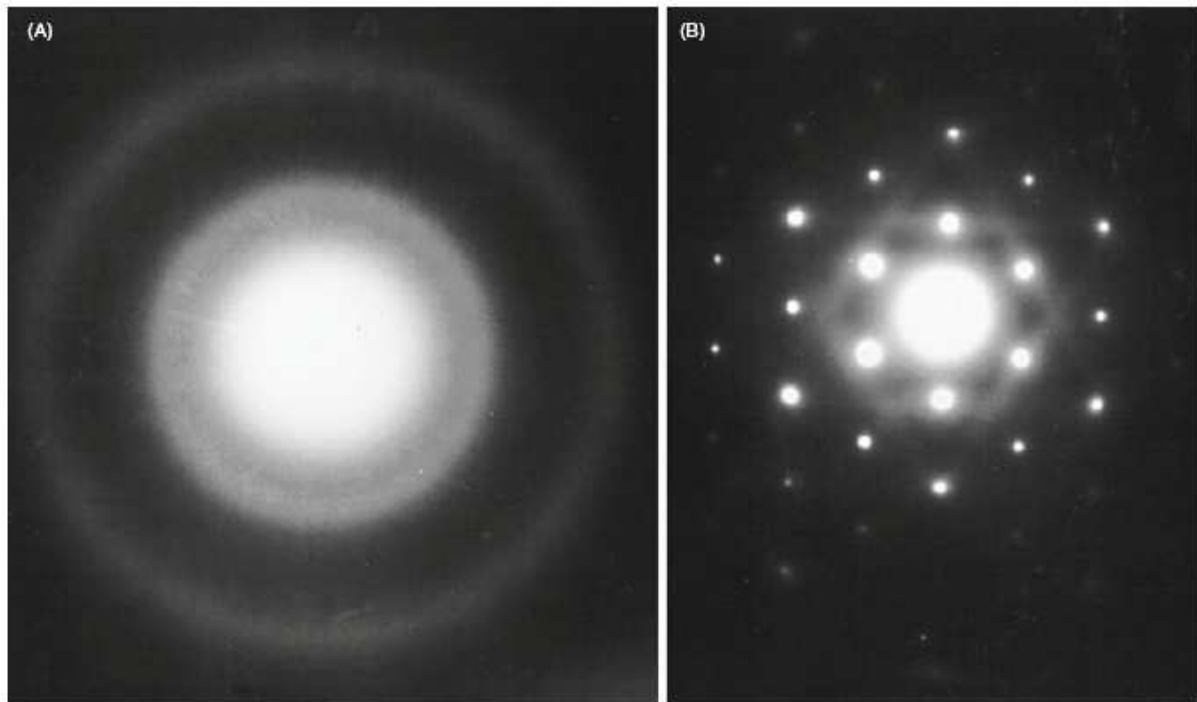


Figura34 – Figuras de difração de elétrons obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão. (a) Sólido amorfo (b) sólido cristalino. Retirado da referência [69]

A Figura35 ilustra um esquema simples da formação de um padrão de difração de elétrons (“spots” de difração) para materiais cristalinos. Quando um feixe de elétrons “I” incide contra um plano atômico (hkl) de um dado material, com um ângulo θ_B (ângulo de Bragg), alguns fenômenos físicos ocorrem, tais como absorção, espalhamento, tunelamento, produção de raios X, entre outros. No entanto, parte deste feixe atravessa o plano sem ser espalhado (feixe transmitido) e parte é espalhado coerentemente (feixe difratado) fazendo um ângulo $2\theta_B$ com o feixe incidente [Figura35 (a)]. A distância que o feixe transmitido percorre até atingir o anteparo, onde se forma o “spot”^{xi} transmitido em um TEM, é controlada (chamada distância de camera “L”). Assim, se a distância “R” entre o “spot” transmitido e o “spot” difratado for medida é possível analisar este sistema geometricamente como um triângulo retângulo [Figura35 (b)].

^{xi} Spot de difração são os locais de mais alto brilho no anteparo do microscópio onde se forma os padrões de interferência construtiva, quando o microscópio está operando em modo de difração de elétrons.

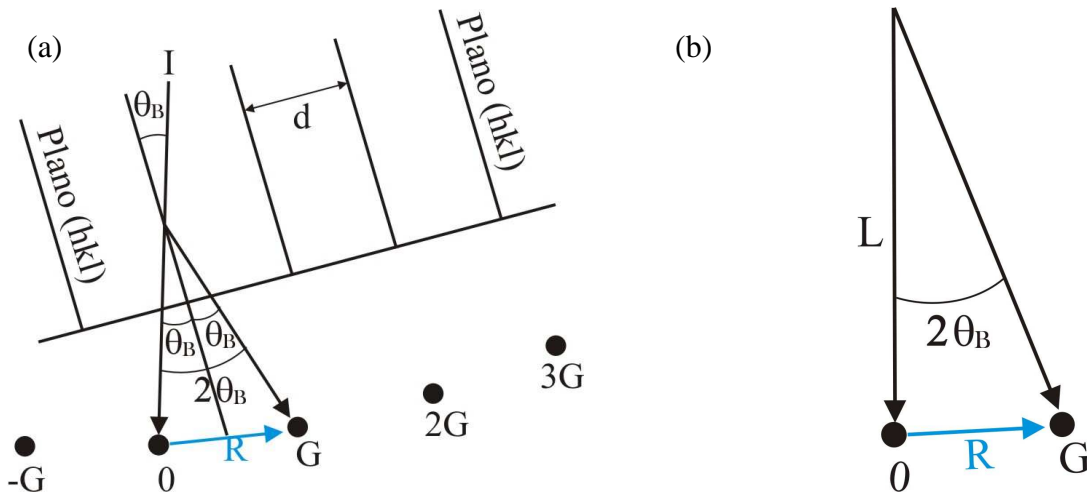


Figura35 – Diagrama esquemático da formação dos spots de difração. (a) O primeiro spot difratado “G” é separado por $2\theta_B$ do spot transmitido “0”. (b) Este sistema pode ser analisado como um triângulo retângulo. Adaptado da referência [69].

Podemos analisar o triângulo retângulo formado na difração de elétrons e utilizarmos a lei de Bragg para obtermos a distância interatômica do plano (hkl) observado no EDP. Assim, a tangente do triângulo [Figura35 (b)] pode ser expressa por:

$$\tan(2\theta_B) = \frac{R}{L} \Rightarrow R = L \tan(2\theta_B) \quad (43)$$

Como o valor do ângulo de Bragg (θ_B) é muito baixo podemos fazer a seguinte aproximação:

$$\sin(2\theta_B) \cong 2\theta_B, \cos(2\theta_B) \cong 1 \Rightarrow \tan(2\theta_B) \cong 2\theta_B \quad (44)$$

E assim, obtém-se:

$$R = L \tan(2\theta_B) \cong L2\theta_B \quad (45)$$

Agora, utilizando a lei de Bragg [$n\lambda = 2d \sin(\theta_B)$], e fazendo as devidas aproximações [$n=1$ e $\sin(\theta_B) = \theta_B$]:

$$2d \sin(\theta_B) = \lambda \Rightarrow \frac{\lambda}{2d} \cong \theta_B \quad (46)$$

Substituindo (46) em (45), obtemos:

$$R \cong 2L \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \Rightarrow d = \frac{L\lambda}{R} \quad (47)$$

Que é a lei de Bragg adaptada para a difração de elétrons. No entanto, a fim de diminuir o erro de medida da distância entre os “spots” difratado “G” e transmitido “0”, comumente mede-se a distância “D” entre os “spots” difratados “G” e “-G” e substitui-se $R = D/2$, para obter:

$$\left[d = \frac{2L\lambda}{D} \right] \quad (48)$$

Com essa relação, equação (48), é possível caracterizar todos os “spots” difratados utilizando o conhecimento prévio da estrutura, como as distâncias interatômicas obtidas por DRX. Algumas ressalvas devem ser levadas em conta para se certificar da caracterização de um difratograma de elétrons. É preciso, antes de se realizar tal caracterização, ter conhecimento prévio sobre o caráter cristalino da amostra em análise, ou seja, quantos e quais arranjos cristalinos (estruturas) estão presentes no material, quais as distâncias interatômicas envolvidas nesses arranjos, etc. Esta caracterização estrutural é comumente realizada previamente por difração de raios X (DRX) para que possamos comparar as distâncias interatômicas obtidas na difração de elétrons com as obtidas por DRX e assim caracterizar a estrutura presente.

A caracterização por difração de elétrons requer um bom conhecimento de cristalografia e possui outras regras (mapa de difração, regra de vizinhos, etc) que podem facilitá-la (ver referência [69]). No entanto, na prática o auxílio de um software computacional é comumente empregado para simular, usando as condições do microscópio e da amostra, o padrão de difração. Esse padrão é então comparado com o padrão experimental para a sua identificação.

3.7. Preparação de amostras para HRTEM

Um dos principais passos em microscopia eletrônica é a preparação das amostras, pois a preparação pode distinguir o sucesso do fracasso da análise. Em HRTEM, uma amostra bem preparada significa obter uma amostra fina, o suficiente para que o feixe de elétrons atravessasse-a, e consistente, o bastante para que o feixe de elétrons não altere suas propriedades físicas. Muitas são as técnicas de preparação de amostra utilizada para este fim, no entanto,

por conveniência, aqui trataremos somente das técnicas de “cross-section” e de sua complementação “desbaste iônico”.

3.7.1. Cross-Section

A técnica de preparação de amostras por “Cross-Section” é bastante utilizada para as análises de interfaces em filmes finos, mas também pode ser utilizada para se obter regiões suficientemente finas (< 100 nm) em amostras. Na Figura36 é apresentado um esquema com a sequência de procedimentos utilizados na técnica de “cross-section”. No primeiro passo do procedimento a amostra é homogeneizada juntamente com uma cola condutiva do tipo epóxi. Essa mistura, cola e amostra, é transferida para o interior de duas barras semicondutoras (Si, Ge, GaAs, etc) [Figura36 (a)]. No passo seguinte a amostra é encapsulada em um cilindro de cobre (~ 6 mm de diâmetro), como ilustra a Figura36 (b), e em seguida, o cilindro é cortado e obtêm-se pequenos discos [Figura36 (c)] finos (~ 400 μm de espessura), os quais são posteriormente lixados até atingirem a espessura adequada (de 70 a 100 μm de espessura) [Figura36 (d)]. Por fim, os discos são desbastados criando uma cavidade cônica, a qual deve obter no centro do cone (região mais fina da amostra) a espessura de aproximadamente 5 μm [Figura36 (e)].

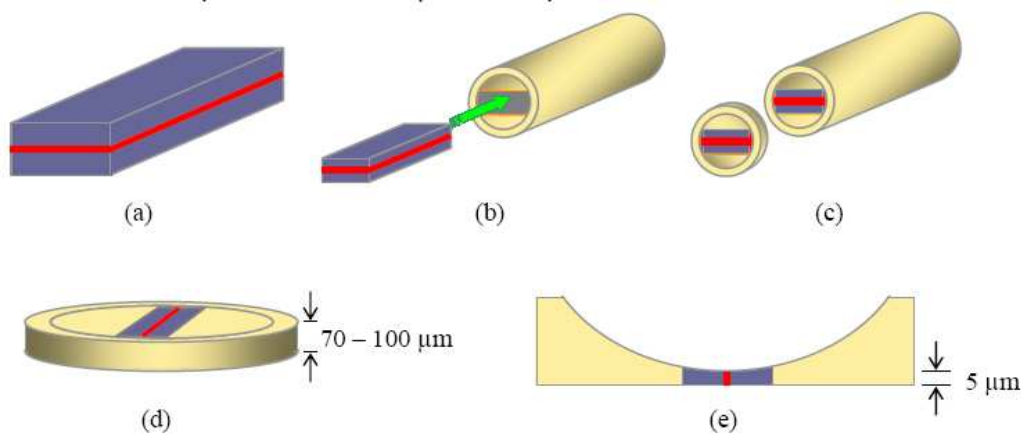


Figura36 – Diagrama esquemático sequencial da preparação de amostra utilizando a técnica de “Cross-Section”.

3.7.2. Desbaste iônico

O desbaste iônico, em inglês “IonMilling”, é utilizado para o acabamento final do processo de “Cross-Section” possibilitando a criação de uma área de espessura necessariamente fina (< 100 nm) para que o feixe eletrônico a atravesse, e grande o suficiente para que esta seja representativa para o material em análise. A Figura37 ilustra uma representação esquemática da técnica de desbaste iônico. O disco, proveniente da preparação por “Cross-Section” (preenchido com a amostra e com a cavidade já perfurada), é posto em rotação e é alvejado com um feixe de íons de argônio com um determinado ângulo “ θ ”. A velocidade de rotação e a energia do feixe de íons são escolhidas de acordo com o material a qual se deseja investigar. Em alguns casos, um duplo feixe atinge a amostra com ângulos “ θ ” e “ $-\theta$ ”, como ilustra a Figura37 (a). Assim, um pequeno orifício é criado no centro do disco e nas bordas deste orifício a amostra, presa pela cola condutiva, é afinada em forma de cunha com espessuras menores que o necessário para que o feixe eletrônico atravesse-a, como ilustra a Figura37 (b).

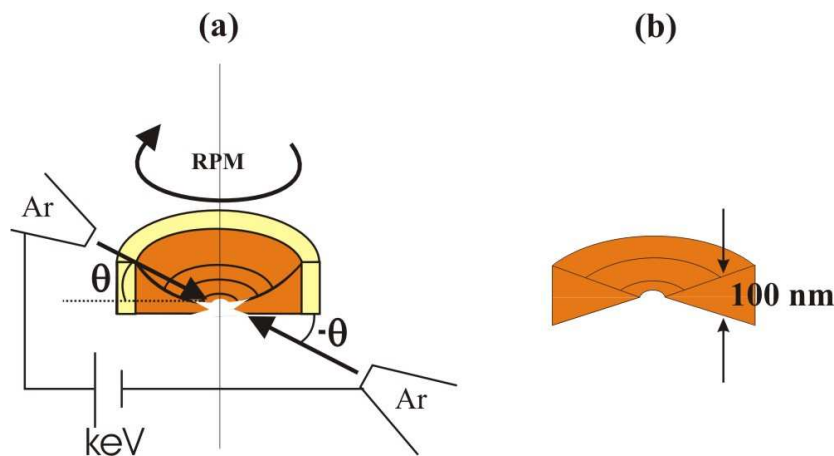


Figura37 – Diagrama esquemático da técnica de desbaste iônico. (a) Seção reta ilustrando o processo de desbaste iônico por “DualMill”. (b) Espessura da amostra após o desbaste com um furo no centro. V. F. Freitas.

Capítulo 4

4. Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais adotados na realização deste trabalho são descritos em tópicos distintos para a maior clareza dos mesmos, além disso, também são separados em subtópicos, são eles: **Síntese das amostras**, difração de raios X, difração de nêutrons, refinamento estrutural Rietveld e simulações estruturais (JSV); **Análises estruturais**, “Cross-Section” e desbaste iônico, microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, simulações de imagens de alta resolução (JEMS) e microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (FEG/HAADF); **Análises elétricas**, circuito Sawyer-Tower e método ressonante; **Análises magnéticas**, magnetometria de amostra vibrante; **Análises magnetoelétricas**, coeficiente magnetoelétrico.

4.1. Síntese das Amostras

As amostras, de composição nominal $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + x$ % em massa de *La* ($x = 1, 3, 5, 10, 20$ e 30), foram estequiometricamente preparadas a partir dos precursores óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de chumbo (PbO) e óxido de titânio (TiO_2), todos de pureza analítica. Os compostos, pesados em balança analítica e homogêneos em almofariz de ágata, foram submetidos à moagem em altas energias com o uso de um moinho planetário de bolas Retsch PM 100. A moagem foi realizada em vaso de moagem de aço/carbono endurecido VC-131 no tempo de 1 h, velocidade de $31,4 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, relação de massa de bola para massa de amostra de 30:1 e atmosfera de moagem livre (atmosfera de ar). Posteriormente, as amostras foram conformadas uniaxialmente em discos (10 mm de diâmetro e 2 mm espessura) e em barras com tamanhos variados para as caracterizações piezelétricas. Na sequência os corpos cerâmicos foram submetidos a prensagem isostática a 148 MPa por 30 min. Em seguida as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos (sinterização reativa) com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a temperaturas que variaram de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, dependendo da concentração de *La*, por 1 h e em atmosfera livre. As sínteses das amostras foram todas realizadas no Grupo de

Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM) e um detalhado estudo dos processos de síntese desses materiais pode ser encontrado em trabalhos prévios [58,76].

4.1.1. Difração de Raios X

As análises estruturais por difração de raios X (DRX) foram conduzidas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação de Cu K α , o qual pertence ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). As análises das amostras na forma de pó, utilizadas para os refinamentos estruturais Rietveld, foram conduzidas com velocidades de varredura de 0,1 °/min, 12 segundos de interação por ponto, no intervalo 2 θ de 10° a 130° e a temperatura ambiente. As análises das amostras, utilizadas para identificação estrutural, foram conduzidas com velocidades de varredura de 2 °/min, 0,6 segundos de interação por ponto, no intervalo 2 θ de 15° a 60° e a temperatura ambiente.

4.1.2. Difração de Nêutrons

Os dados referentes a difração de nêutrons foram adquiridos com um difratômetro de nêutrons de alta resolução (difratômetro Aurora [74]), com um detector sensível de posição (PSD). Essas análises foram gentilmente realizadas pelo Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear (IPEN-CNEN-SP) localizado na Universidade de São Paulo (USP), São Paulo-SP. O reator que alimenta o difratômetro opera com 3,5 MW, podendo atingir 5 MW. O detector sensível de posição (PSD) foi posicionado a 1600 mm da amostra, o que confere a análise um intervalo em “2 θ ” de 125 graus, o qual varia de 5 a 130°. O difratômetro conta também com um monocromador focado e um colimador rotativo/oscilante que garante menores tempos de análise. A análise foi realizada na amostra de composição $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5La$ sintetizada a 1115 °C por 1 h, no intervalo de 5 a 130 ° com passo de 0,05 ° a temperatura ambiente.

4.1.3. Refinamento de Estruturas Rietveld

As análises estruturais conduzidas com o método Rietveld foram realizadas com o uso do software computacional “FullProf.2k” (versão 4.8, janeiro de 2010) de autoria de Thierry Roisnel (Centre de difratométrie X – Université de Rennes – Rennes – France) e Juan

Rodrigues Carvajal (Institut Laue Langevin – Grenoble – France). O software “free”, de código aberto, fica alojado no site www.icdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm. Os parâmetros iniciais usados nos refinamentos foram obtidos do banco de dados ICSD que fica alojado no site www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?. (Grupo espacial: $R3c$, código: ICSD164783, composição: $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$; Grupo espacial: $R3m$, código: ICSD156203, composição: $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$; Grupo espacial: $P4mm$, código: ICSD156204, composição: $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$)

4.1.4. Simulações Estruturais (JSV)

As estruturas foram simuladas, em 3 dimensões (3D), com o uso do software computacional “Java Structure Viewer” (JSV1.08 lite). As informações estruturais, necessárias para a simulação, tais como: parâmetros de rede, ângulo entre parâmetros de rede, grupo espacial, posição atômica, entre outras, foram adquiridas dos próprios refinamentos estruturais Rietveld, garantindo assim a maior fidelidade da simulação com os parâmetros estruturais das amostras. O programa é de autoria de Dr. Steffen Weber do National Institute for Research in Inorganic Materials e o software se encontra alojado no site www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/weber/~weber/JAVA/JSV/doc/index0.html.

4.2. Análises Estruturais

4.2.1. Cross-Section e Desbaste Iônico

O procedimento de preparação da amostra para a microscopia foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP). As técnicas de preparação utilizadas foram: “Cross-Section” e Desbaste Iônico.

Seguindo o procedimento da técnica de “cross-section”, a amostra $[(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\%]$ foi confinada entre duas barras estreitas de silício (10 mm de comprimento, 3 mm de largura e 0,5 mm de espessura) usando cola condutiva (G1 “Epoxy” Gatan), como ilustra a Figura 38 (a). Em seguida, também utilizando a resina G1, a amostra e as barras de silício foram encapsuladas [Figura 38 (b)] e embutidas [Figura 38 (c)] por cilindros de latão com diâmetro de aproximadamente 3 mm. No passo seguinte, o cilindro de latão contendo as barras de silício e a amostra foi cortado utilizando uma serra a fio “Precision

Diamond Wire Saw Well” modelo 3242, formando discos de 3 mm de diâmetro com aproximadamente 400 μm de espessura [Figura38 (d)]. Como sequência do procedimento, os discos foram lixados e polidos com o uso do suporte de amostra “Disc Grinder” da marca Gatan, diminuindo a espessura para aproximadamente 100 μm . Na sequência, o disco teve sua parte central desbastada com um disco em rotação e pasta de diamante usando um “Dimpler Grinder” Gatan modelo 656, tornando a parte central do disco fina ($\sim 5 \mu\text{m}$) [Figura38 (e)].

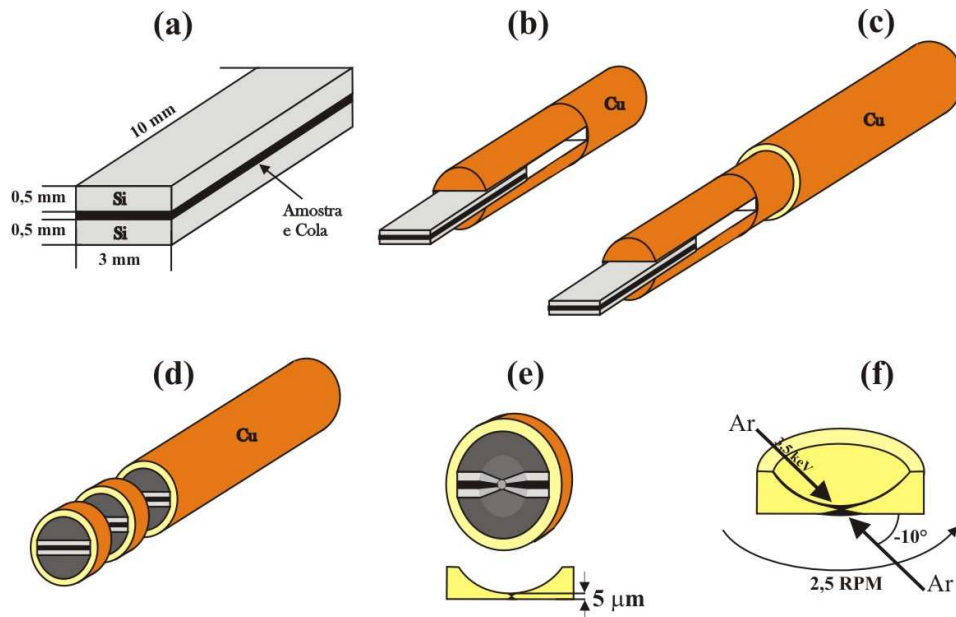


Figura38 – Diagrama esquemático sequencial da técnica de preparação de amostras para TEM conhecida por “Cross-Section”. V. F. Freitas.

Por fim, o disco foi submetido ao desbaste iônico usando um “Precision Ion Polishing System” Gatan (PIPS) modelo 691. O desbaste iônico, o qual promoveu um pequeno orifício na amostra [Figura38 (f)], foi realizado com dois feixes iônico de argônio nas seguintes condições: aceleração de 3,5 keV, ângulos iniciais de 10° e -10° e finais de 5° e -5° , rotação de 2,5 RPM durante 30 min.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

As análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, o qual se encontra inserido no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP). O microscópio utilizado foi o HRTEM (JEOL JEM-3010 URP), as características do microscópio são:

- Filamento termo-iônico de LaB_6 (alto brilho).
- Voltagem de aceleração de 300KV.
- Peça Polar URP, 1,7 Å de resolução pontual, $\pm 15^\circ$ de inclinação da amostra.
- Modos de operação do Alpha Selector (Feixe Convergente, Difração com Feixe Nanométrico e Feixe Nanométrico para EDS).
- Porta-amostras: Um eixo de inclinação, Duplo eixo de inclinação, baixo sinal-ruído para Raios-X (copo de Be) com duplo eixo de inclinação, refrigerado a nitrogênio líquido com controle de temperatura de -173°C a $+100^\circ\text{C}$.
- Câmera digital para aquisição de imagens com 1024x1024 pixels de resolução.
- Câmera de TV com intensificador de Imagem.
- Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raio-X (EDS, Noram Voyager), detetor de Si(Li) de 30 mm², resolução em energia de 143 eV, janela ultra-fina de Novar. Análises pontuais com sondas de 3-25 nm de diâmetro são possíveis.
- Software que possibilita realizar reconstrução da função de onda através de uma série focal, corrigindo a aberração esférica e aumentando a resolução da imagem processada para 1,2 Å.

4.2.3. Simulações das Imagens de Alta Resolução (JEMS)

As imagens de alta resolução, acompanhadas das posições atômicas, foram simuladas utilizando o software computacional “Java Electron Microscopy Simulation” (JEMS versão 3.6707U – 2011) de autoria e propriedade do Sr. Pierre Stadelmann. O JEMS foi gentilmente sedido gratuitamente pelo Sr. Stadelmann, com a licença de uso até 31/12/2011, para a realização do presente trabalho. Este software, JEMS, se encontra alocado no site www.epfl.ch/people/stadelmann/jemsv3_6707u2011.htm. As informações estruturais, necessárias para a simulação, tais como: parâmetros de rede, ângulo entre parâmetros de rede, grupo espacial, posição atômica, entre outras, foram adquiridas dos próprios refinamentos estruturais Rietveld. As informações do microscópio, modelo, aceleração, resolução, aberrações, entre outras, foram adquiridas junto ao LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão no Modo Varredura e com Detector Anelar de Campo Escuro de Alto Ângulo (FEG/HAADF)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, o qual se encontra inserido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP). O microscópio utilizado foi o TEM-FEG (JEOL JEM-2100F URP), que é um Microscópio de Transmissão e Varredura por Transmissão com Canhão de Elétrons com Emissão por Efeito de Campo. As características e equipamentos acoplados ao JEM-2100F são:

- Filamento de tungstênio com emissão por efeito de campo.
- Voltagem de aceleração de 200KV.
- Peça Polar URP, 1,9 Å de resolução pontual, $\pm 25^\circ$ de inclinação da amostra.
- Detector de campo claro e campo escuro no modo varredura por transmissão (BF/DF STEM).
- Detector anelar de campo escuro de alto ângulo no modo varredura por transmissão (HAADF STEM).
- Sistema de controle para Aquisição de Espectros e Imagens em modo TEM/STEM.
- Controle remoto do microscópio e portas-amostra.
- Portas-amostra: Um eixo de inclinação; Duplo eixo de inclinação; Duplo eixo de inclinação com baixo sinal-ruído para Raios-X (corpo de Berílio).
- Câmera de TV (Gatan 782 ES500W, 35 mm port)
- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS, Thermo Noran System SIX), detector de Si(Li) de 30 mm², resolução em energia de 143 eV, janela ultrafina de Norva. análises pontuais com sondas de 1 a 25 nm de diâmetro. Mapeamento químico com resolução de até 1nm por pixel sendo possível imagem de 512x512 pixels.
- Filtro de elétrons por perda de energia após coluna (EELS, Gatan GIF Tridiem) para Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons e aquisição de Imagem Filtrada em Energia (EF Image).
- Câmera digital para aquisição de imagens com 2048x2048 pixels de resolução (Gatan, sistema após EELS).

4.3. Análises Elétricas

4.3.1. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica foi obtida usando um eletrômetro Keithley 6514 no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). Uma câmera de isolamento acústico, eletromagnética e com sistema antivibração foi utilizado para isolar a amostra e evitar ruídos externos no sinal de medida. Uma fonte de tensão foi utilizada para fornecer a tensão de 1 V para a medida de resistividade elétrica.

4.3.2. Circuito Sawyer-Tower

As curvas de histerese ferroelétricas foram obtidas usando um circuito Sawyer – Tower instalado no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). Os corpos cerâmicos, com as composições de amostras estudadas neste trabalho, foram recobertos por eletrodos de prata. As medidas foram conduzidas a frequência de 30 Hz e os campos elétricos, utilizados para obtenção das histereses ferroelétricas, variaram de acordo com a resistência das amostras à aplicação de campo elétrico.

Um diagrama para a medida das histereses ferroelétricas, via circuito Sawyer-Tower, é apresentado na Figura 39. O computador gerencia um gerador de funções (Agilent 33220A) que alimenta, com um sinal elétrico de amplitude e comprimento de onda controlado, uma amplificadora de sinais (Trek 610E de 0 a 10 kV). A Trek amplifica o sinal elétrico que alimenta o circuito Sawyer-Tower. O osciloscópio (Agilent DSO3302A) adquire o sinal em x e em y e os envia ao computador que os gerencia e os disponibiliza em um gráfico de polarização em função do campo elétrico aplicado.

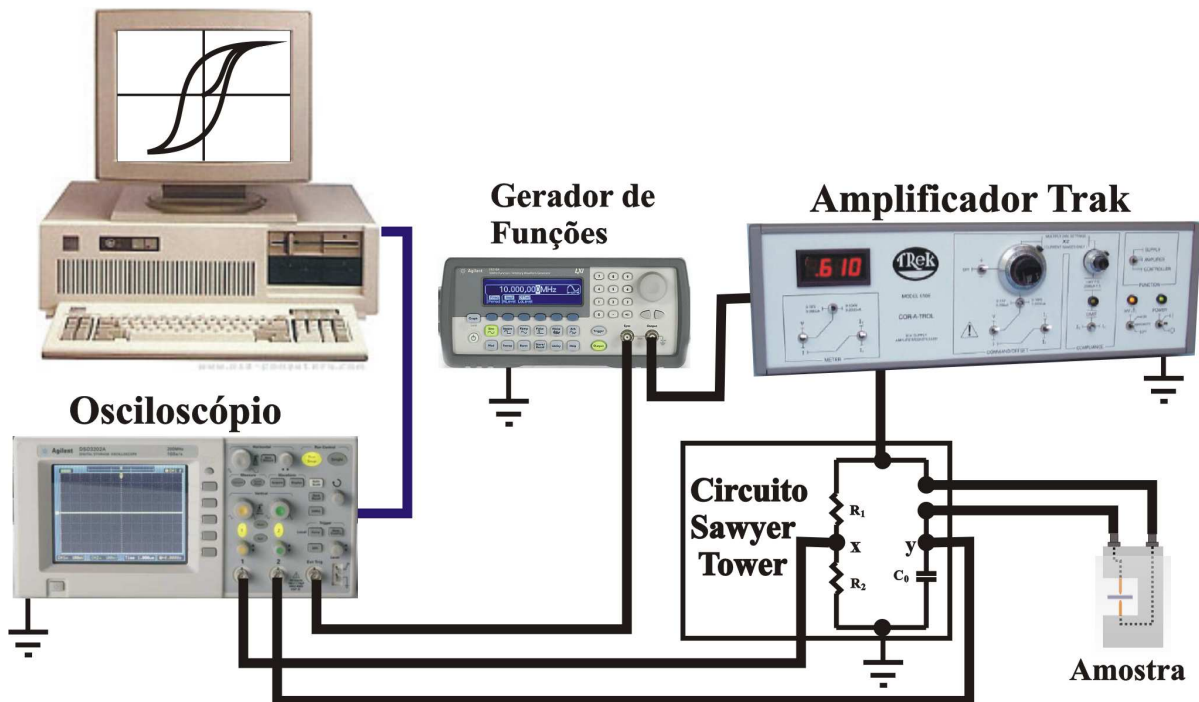


Figura 39 – Diagrama da montagem completa do sistema de caracterização ferroelétrica utilizando o circuito Sawyer-Tower.

O resistor “ R_1 ”, mostrado no diagrama de montagem, Figura 39, é uma associação em série de 2 resistores medindo 10 MOhm cada, com tolerância de 5 %. O resistor “ R_2 ”, é uma comutação entre os resistores com 10 kOhm, 100 kOhm e 1 MOhm, usados para ajustar a amplitude do sinal no ramo 1 de acordo com a amostra em análise. O capacitor “ C_0 ” é uma comutação entre capacitores 6 pF, 100 nF, 470 nF e 1 μ F, os quais são também utilizados para ajustar o sinal no ramo 2 de acordo com a amostra.

4.3.3. Método Ressonante

As medidas piezelétricas foram realizadas no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). As cerâmicas analisadas eram compostas por $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3 \% La$ e foram analisadas utilizando-se uma ponte RLC Agilent E4980 para caracterizar as frequências de ressonâncias fundamentais. As amostras foram conformadas, segundo as especificações do método de ressonância, em quatro geometrias distintas, sendo 3 barras e 1 disco. As especificações geométricas das amostras estão descritas pela Tabela 3. Três lotes de amostras com as geometrias especificadas acima foram submetidos as caracterizações para garantir a reprodutividade dos resultados e um cálculo do desvio médio foi realizado sendo este considerado dentro do aceito ($< 10 \%$).

Tabela 3 Geometria das amostras do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% La$ utilizadas neste trabalho para obtenção dos coeficientes piezelétricos através das medidas de impedância por frequência.

Medida	Barra 1 (cm)	Barra 2 (cm)	Barra 3 (cm)	Disco (cm)
Largura	0,48	0,44	0,4	-
Comprimento	0,99	0,95	0,98	-
Espessura	0,13	0,2	0,1	0,07
Diâmetro	-	-	-	1,2

As amostras, para as medidas piezelétricas, foram submetidas antes à aplicação de campos elétricos de polarização de 2 kV/mm por 30 min, mergulhadas em óleo de silicone a 100 °C. A susceptância das amostras foi determinada em função da frequência (de 100 kHz a 1 MHz), para determinarmos as frequências fundamentais de ressonância. Em seguida, o intervalo de frequências foi reduzido para aumentar a resolução na determinação das frequências de ressonância e de anti-ressonância. Além disso, o coeficiente de Poisson foram obtidos das velocidades longitudinal e transversal de ondas ultra-sônicas medidas usando o pulso-eco [75] método em um cilindro cerâmico composto de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$ com 1,2 mm de diâmetro e 8 mm de altura. A medida de pulso-eco foi realizada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (GCFer/UFSCar), São Carlos – SP.

4.4. Análises magnéticas

4.4.1. Magnetometria de Amostra Vibrante

As caracterizações magnéticas foram realizadas por intermédio da magnetometria de amostras vibrante (VSM). Essas análises foram conduzidas em um magnetometro LakeShore 7307-7Inch do Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Duas análises foram realizadas nas caracterizações magnéticas, a magnetização induzida por campo magnético e a variação da magnetização induzida por temperatura. A magnetização induzida por campo magnético foi realizada em temperatura ambiente com campo magnético máximo de 20 kOe. A variação da magnetização induzida por temperatura foi analisada, com um campo de prova de 5 kOe, na faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente a 250 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4.5. Análises magnetoelétricas

4.5.1. Coeficiente Magnetoelétrico

As análises magnetoelétricas que possibilitaram a aquisição do coeficiente magnetoelétrico da cerâmica, composta por $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$, foram realizadas com um eletroímã GMW 3473 – 70A, no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM). O campo magnético alternado de 6 Oe, para garantir sua homogeneidade, foi provido por um arranjo do tipo bobinas de Helmholtz alimentadas por um gerador de funções (Agilent 33220A) com tensão de 10 V (pp) a 1kHz de frequência. A intensidade do campo magnético foi medida com um gaussímetro (LakeShore 425 Gaussmeter). As tensões observadas nos eletrodos da cerâmica foram monitoradas utilizando um amplificador Lock-In (Stanford SR830). Os coeficientes magnetoelétricos “ α_{33} ” foram calculados com a seguinte expressão matemática:

$$\alpha_{33} = \frac{1}{d} \left(\frac{dV_3}{dH_3} \right) \quad (49)$$

Sendo, “V” a tensão elétrica medida nos eletrodos da cerâmica, “H” o campo magnético, “d” a espessura da cerâmica e “3” a direção perpendicular as faces da cerâmica.

O arranjo experimental, utilizado para as caracterizações magnetoelétricas, é apresentado esquematicamente na Figura 40. Como descrito acima, o gerador de funções alimenta as bobinas de Helmholtz que provêem o campo magnético AC, enquanto o amplificador Lock-In monitora a tensão gerada nos eletrodos da cerâmica. O campo magnético é monitorado pelo gaussímetro e todo o arranjo é controlado por um software computacional.

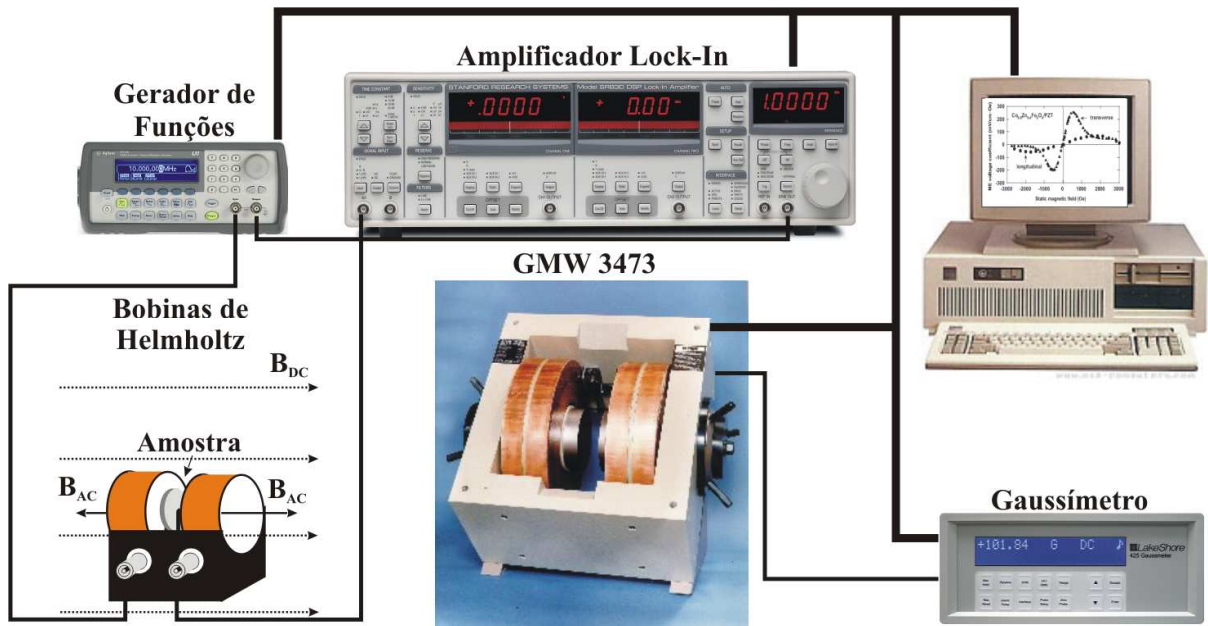


Figura 40 – Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado nas caracterizações magnetoelétricas. V. F. Freitas.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

No presente trabalho, o conjunto dos resultados refletem uma completa caracterização das propriedades físicas das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La*. Além disso, as discussões serão realizadas juntamente com os resultados para facilitar a leitura e entendimento dos mesmos. Com essa finalidade, ao final de cada tópico, será apresentado um resumo que terá o propósito de resumir e esclarecer o conteúdo do tópico em questão. Por fim, quando todos os resultados tiverem sido apresentados e discutidos, um tópico de discussões gerais, entrelaçando todos os resultados, será apresentado para promover uma completa compreensão deste trabalho.

5.1. Caracterizações Estruturais

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar as modificações nas propriedades físicas (comportamento elétrico e magnético) das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ promovidas pela dopagem com *La*, e com isso desvendar os mecanismos físicos que relacionam as propriedades com a sua estrutura. Para tanto, no presente trabalho, caracterizações estruturais foram conduzidas com uso em conjunto das técnicas de difração de elétrons, raios X e nêutrons. Além disso, a técnica de refinamento estrutural Rietveld foi utilizada para obter os parâmetros estruturais das amostras, os quais possibilitaram a realização das simulações estruturais que ajudaram a desvendar e apontar os mecanismos com os quais as referidas propriedades se relacionam com a estrutura. Dessa forma, o primeiro tópico de resultados tem por objetivo apresentar uma minuciosa caracterização estrutural dos compostos estudados por difração de raios X e de nêutrons, com seus respectivos refinamentos e suas simulações estruturais.

5.1.1. Difração de Raios X

Um detalhado estudo, acompanhado por DRX, observando as temperaturas e os tempos de tratamentos térmicos no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com as

diferentes concentrações de lantânio estudadas, foi realizado em trabalhos prévios [76,77]. A discussão desses resultados não será aprofundada aqui, porém, um resumo deles será apresentado e discutido. Com o objetivo de criar um guia visual de rápido acesso para as futuras sínteses dos compostos estudados, os picos de difração de raios X referentes as amostras sintetizadas a diferentes temperatura foram analisados, e essas informações reunidas em um único gráfico. A intensidade dos picos de difração de raios X foi normalizada e a síntese desses estudos é apresentada nas Figura 41 (a) e (b), para cada uma das composições estudadas no presente trabalho. Os resultados apontam as fases que surgem nesses materiais após serem sintetizados em uma das temperaturas estudadas. Com esse guia, em futuras sínteses, será possível escolher qual a temperatura mais adequada para obter uma determinada percentagem de fase nesses materiais. Como exemplo, se o desejo é sintetizar o composto dopado com 3 % de *La* para que nesse coexistam as maiores concentrações das fases com simetria tetragonal e romboédrica, a amostra deverá ser sintetizada a 1065 °C por 1 h, como ilustra a Figura 41 (a). Além das três temperaturas de estudo apresentadas aqui, 950 °C, 1065 °C e 1115 °C, a temperatura de 1200 °C também foi testada. Nessa temperatura, enquanto os compostos dopados com 20 e 30 % de *La* se tornaram monofásicos, estabilizando a simetria romboédrica, as demais composições transitaram para o estado líquido.

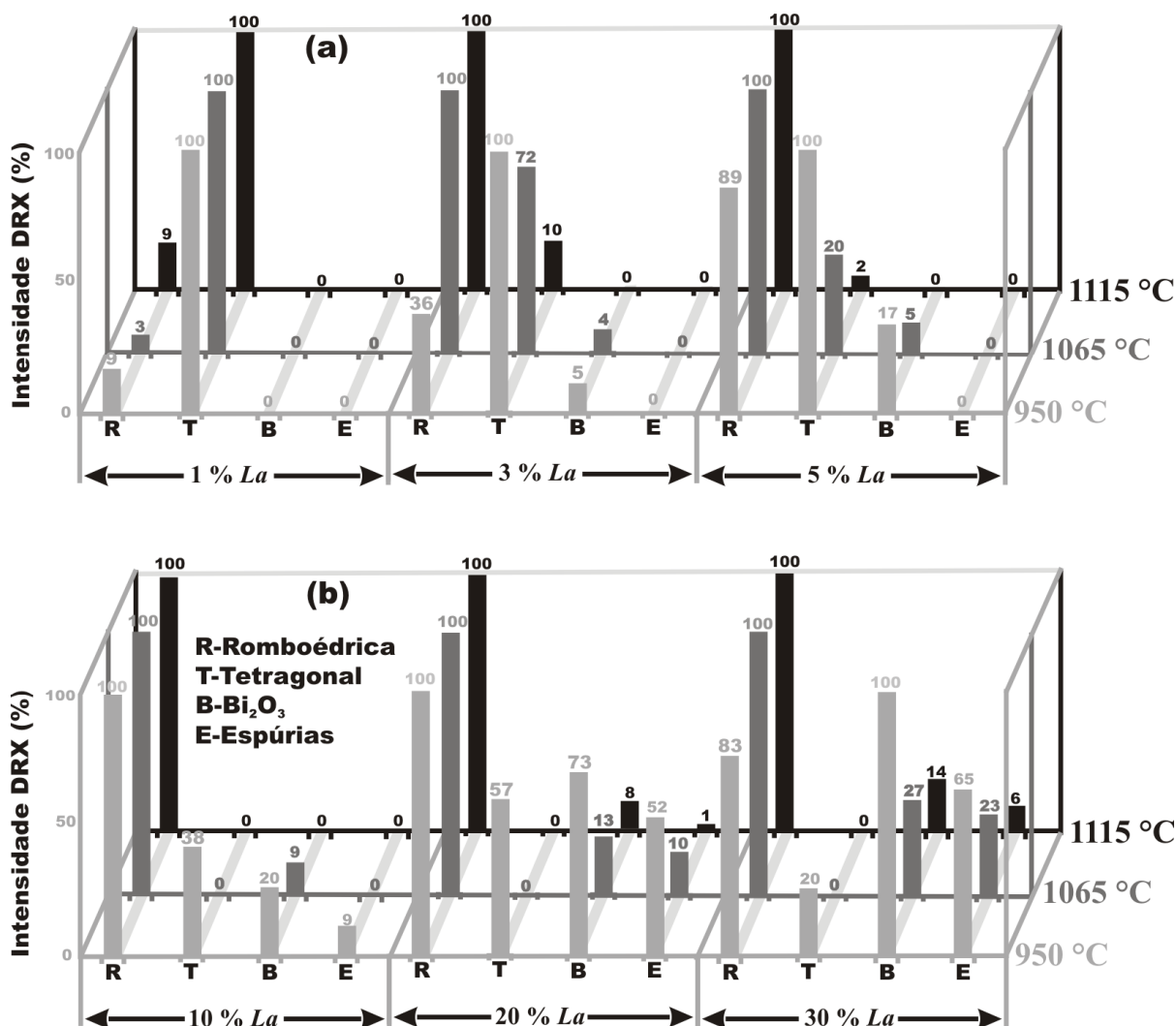


Figura 41 – Intensidade relativa dos picos de difração de raios X observados após as soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com La serem sintetizados em diferentes temperaturas por 1 h. (a) concentrações de 1 a 5 % de La (b) concentrações de 10 a 30 % de La.

Os resultados de difração de raios X, obtidos para todas as composições estudadas neste trabalho, na forma de pó e de corpos cerâmicos, com as temperaturas de síntese consideradas as mais adequadas para a obtenção das propriedades físicas que objetivaram esses estudos, são apresentados e discutidos a seguir.

A evolução estrutural do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ na forma de pó, analisada em virtude da variação do dopante lantânio, pode ser observada nos resultados de difratometria de raios X, apresentados na Figura 42. O composto que, com apenas 1% do dopante La [Figura 42 (a)], apresentou estrutura perovskita com simetria tetragonal ($P4mm$ – ICSD:156204) e uma pequena quantidade da estrutura com simetria romboédrica ($R3m$ – ICSD: 28626), sofreu uma transição estrutural para a simetria romboédrica ($R3c$ – ICSD:164783) para concentrações de La superiores a 10 % [Figura 42 (d)]. Além disso, os resultados de difratometria de raios X com escalas logarítmicas [Figura 42 (i) a (vi)] também

apontaram uma região de coexistência entre as duas simetrias (romboedral e tetragonal), nas concentrações de 1, 3 e 5 % de *La* [Figura 42 (i) a (iii)], a qual é comumente denominada “contorno de fases morfotrópico”.

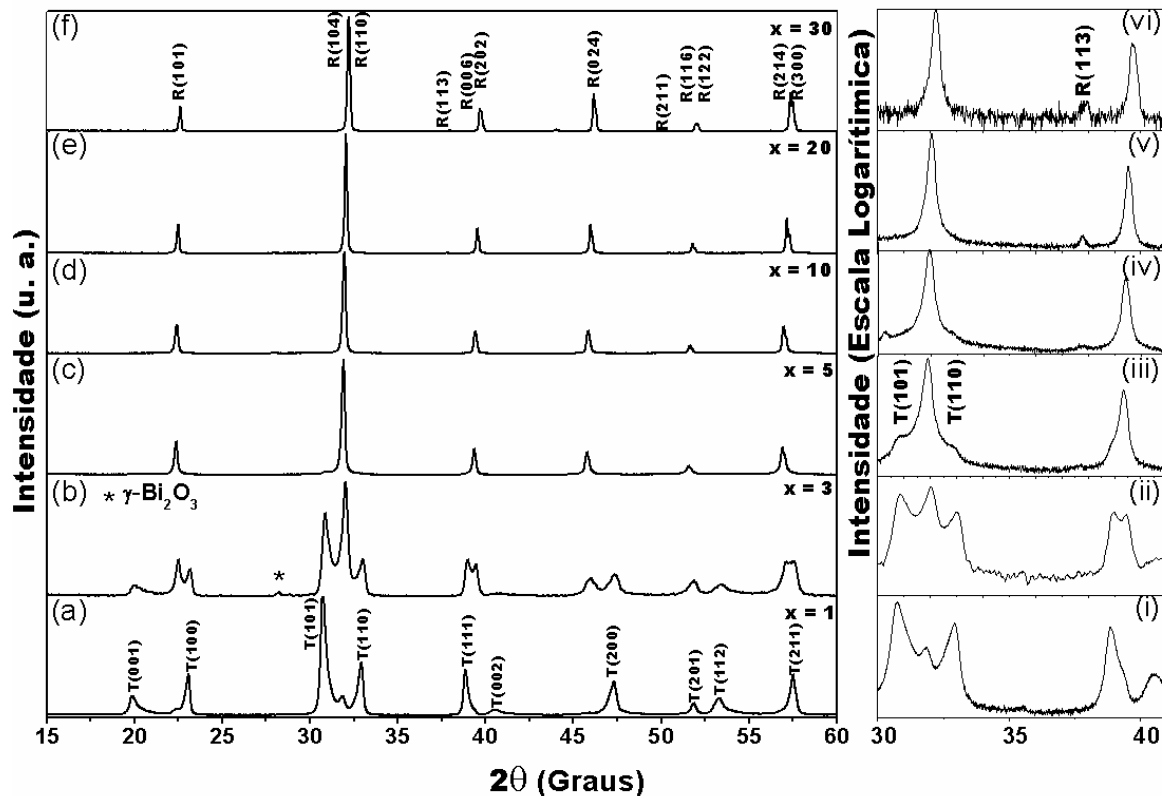


Figura 42 – Padrões de difração de raios X obtidos para o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ na forma de pó dopado com diferentes concentrações de *La* e calcinado a diferentes temperaturas (a) 1 % *La*, 1065 °C (b) 3 % *La*, 1065 °C (c) 5 % *La*, 1065 °C (d) 10 % *La*, 1115 °C (e) 20 % *La*, 1200 °C (f) 30 % *La*, 1200 °C.

As superfícies dos corpos cerâmicos de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ obtidos nesse trabalho também foram analisadas por difração de raios X e esses resultados são apresentados na Figura 43. Assim como nas amostras estudadas na forma de pó, também foi observada nos corpos cerâmicos uma transição estrutural, da simetria tetragonal para a romboédrica, quando a concentração do dopante é aumentada. No entanto, para as superfícies dos corpos cerâmicos, uma brusca transição estrutural foi observada com o aumento da concentração de *La* de 1 para 3 % [Figura 43 (a) e (b)]. Além disso, a coexistência das duas simetrias estruturais não foi observada nessas amostras.

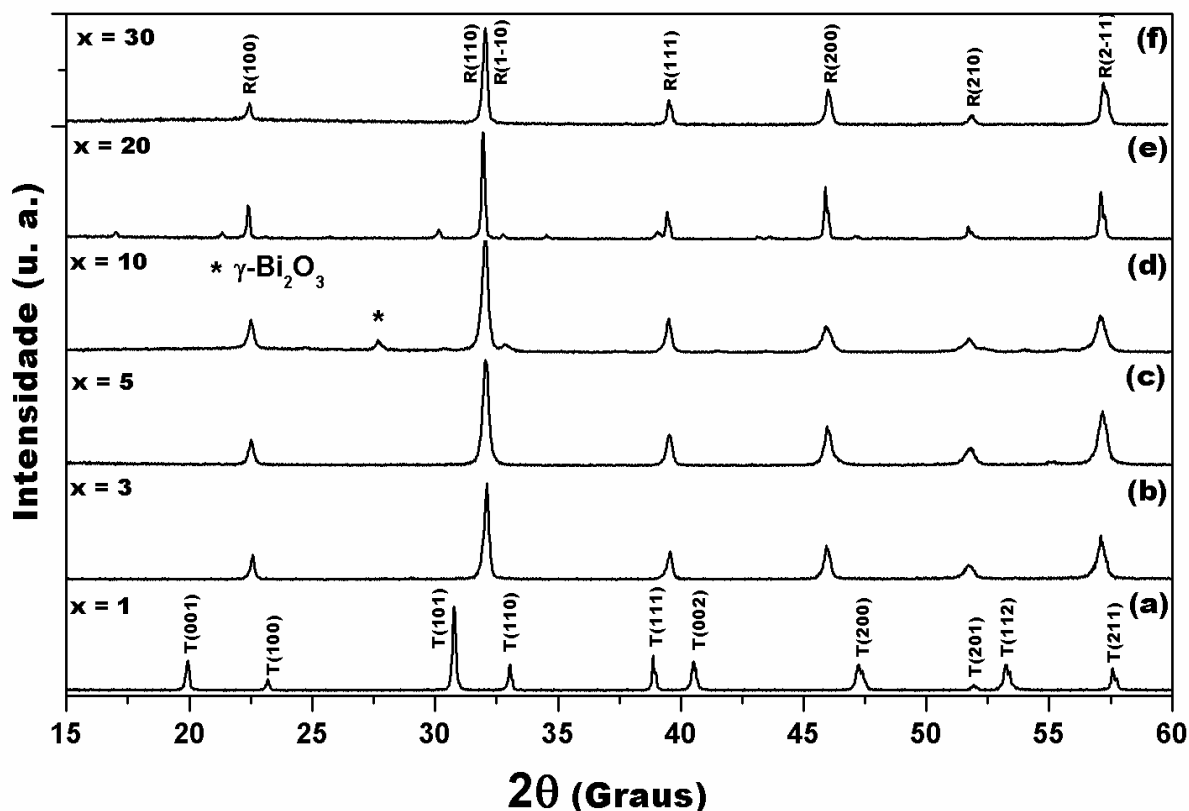


Figura 43 - Padrões de difração de raios X obtidos para o composto cerâmico $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com diferentes concentrações de *La* e sinterizado a diferentes temperaturas (a) 1 % *La*, 1065 °C (b) 3 % *La*, 1065 °C (c) 5 % *La*, 1065 °C (d) 10 % *La*, 1115 °C (e) 20 % *La*, 1200 °C (f) 30 % *La*, 1200 °C.

Para investigar a presença de ambas as simetrias, romboedral e tetragonal, nos corpos cerâmicos, uma amostra cerâmica do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$ foi moída em almofariz de ágata e o pó obtido dessa moagem foi submetido a análise por difração de raios X. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 44. O padrão de difração obtido da superfície do corpo cerâmico, observado na Figura 44 (a), praticamente apresentou somente picos característicos do espalhamento da estrutura perovskita com simetria romboedral. No entanto, quando os corpos cerâmicos são reduzidos a pó e novamente submetidos a análise por DRX [Figura 44 (b)], o padrão de difração referente à estrutura com simetria tetragonal emergiu juntamente com a estrutura de simetria romboedral.

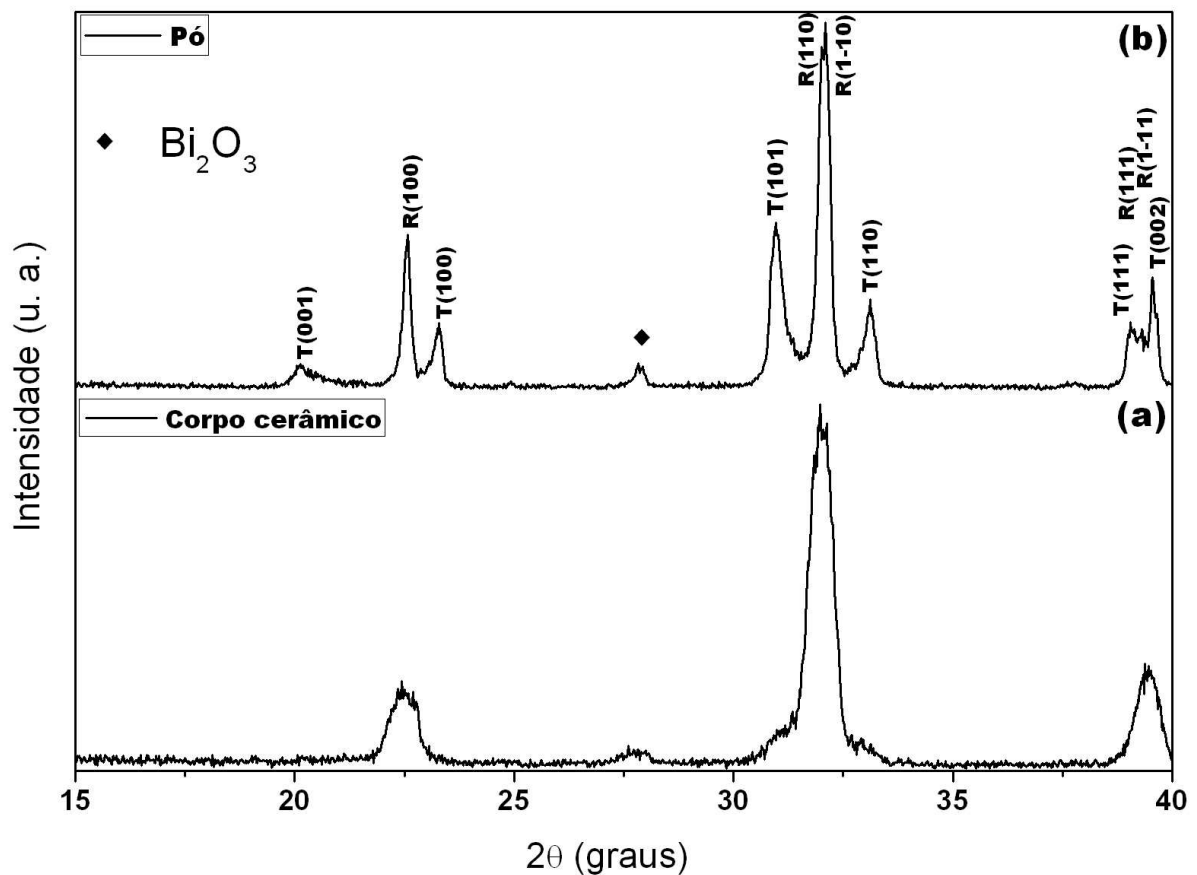


Figura 44 - Padrões de difração de raios X obtidos para o composto cerâmico $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$ sinterizado a $1065\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Superfície do corpo cerâmico (b) Pó obtido do corpo cerâmico moído.

A estrutura com simetria tetragonal, aparentemente sempre esteve presente nesses compostos. No entanto, os difratogramas das cerâmicas somente analisaram suas superfícies e, nessas superfícies, a simetria tetragonal não foi observada em quantidades parecidas com as que foram observadas nos estudos realizados nas amostras na forma de pó calcinado. Apesar da técnica de DRX ser uma técnica que analisa volumes de amostras, esses volumes são limitados pela profundidade de penetração do feixe de raios X em uma dada amostra. Essa profundidade depende de uma série de fatores, sendo que um deles está relacionado com o número atômico ou peso atômico dos elementos em análise. Ademais, no presente trabalho, a profundidade de penetração do feixe de raios X foi ainda mais reduzida, pois elementos “pesados”, como *Pb* e *Bi*, compunham as amostras. Outro fator relevante foi que a superfície de uma cerâmica tem propriedades diferentes do volume porque possui energia superficial maior que um contorno interno entre grãos e, por isso, se torna mais favorável à estabilização de somente uma das duas simetrias estruturais. Além disso, a superfície de um corpo cerâmico está sujeita às oxidações promovidas pela atmosfera rica em oxigênio, que também pode

influenciar para que a simetria romboédrica seja favorecida. Em suma, ambas as estruturas estavam presentes nas cerâmicas, porém, na superfície somente a estrutura com simetria romboédrica foi observada por DRX.

As análises das densidades das cerâmicas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La* foram realizadas com uso do princípio de Arquimedes e estão listadas na Tabela 4. O tamanho de cristalito foi calculado via o método de Scherrer [43] e também se encontra listado na Tabela 4. Nos compostos que se encontravam as duas simetrias de rede a densidade teórica foi calculada para ambas, tetragonal e romboédrica, em seguida, usando a regra das misturas, a densidade teórica total (ρ_{Total}) foi obtida. Finalmente, a densidade relativa, listada na tabela como percentagem da densidade teórica, foi calculada pela razão entre a densidade experimental, obtida por empuxo (princípio de Arquimedes), e a densidade teórica total. As densidades de uma forma geral diminuíram com o aumento da concentração de *La*, fato esperado devido a massa atômica do *La* ser menor que a do *Bi* e/ou *Pb*. Os tamanhos de cristalito diminuíram com o aumento da concentração de *La* para a estrutura com simetria tetragonal (grupo espacial *P4mm*). No entanto, para a estrutura com simetria romboédrica, o tamanho de cristalito aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de *La* e, conseqüente, aumento da temperatura de sintetização.

Tabela 4 – Densidade e tamanho de cristalito dos compostos de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La*. Concentração de *La*, grupo espacial da estrutura, densidades: experimental “ $\rho_{Experimental}$ ”, teórica “ $\rho_{Teórica}$ ”, total “ ρ_{Total} ”, relativa “ $\rho_{Relativa}$ ” e tamanho médio de cristalito “*d*”.

<i>La</i>	Simetria	$\rho_{Experimental}$ (g/cm ³)	$\rho_{Teórica}$ (g/cm ³)	ρ_{Total} (g/cm ³)	$\rho_{Relativa}$ (%)	<i>d</i> (nm)
1	P4mm	7,33 ± 0,05	7,84	7,85	93,36	30,83 ± 0,8
	R3m		8,80			42,45 ± 1,1
3	P4mm	6,85 ± 0,09	7,88	7,93	86,31	26,40 ± 0,7
	R3m		8,19			55,25 ± 1,4
5	P4mm	7,01 ± 0,06	7,89	8,07	86,80	26,10 ± 0,7
	R3c		8,18			55,82 ± 1,4
10	R3c	6,29 ± 0,10	8,04	8,04	78,23	73,05 ± 1,8
20	R3c	6,79 ± 0,08	7,80	7,80	87,05	102,72 ± 2,6
30	R3c	5,54 ± 0,05	7,59	7,59	72,99	114,10 ± 2,9

5.1.2. Estabilidade Estrutural

No presente trabalho, a composição $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$, que apresentou a estrutura com simetria tetragonal (Figura 4), foi escolhida como matriz para estudos em função da dopagem com *La* visando obter altas intensidades de polarização elétrica, assim

como as conhecidas estruturas tetragonais dos compostos *PZT*, *PMN-PT*, entre outros [5]. No entanto, à luz dos resultados de difração de raios X (Figura 42), observou-se que quando o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ foi dopado com *La* a estrutura sofreu novamente uma transição da simetria de rede tetragonal para a romboédrica (com aproximadamente 3 % de *La*). A estrutura passou também por uma região de coexistência de fases que vai de 1 a 5 % de *La*, como ilustra o diagrama de fases que será apresentado na Figura 74. Essa transição estrutural pode ocorrer devido as mudanças nas forças de ligações químicas que ocorrem na ligação *A-O* com a substituição de *Bi* e/ou *Pb* por *La*, ou ainda devido a desativação dos mecanismos de “Lone-Pairs”, como foi discutido no tópico 2.1.1 “Interações físicas e químicas que estabilizam a estrutura perovskita”. Em síntese, o composto *BiFeO₃* puro possuía estrutura perovskita com simetria romboédrica. Quando modificado com *PbTiO₃*, a estrutura mudou para uma simetria tetragonal e, quando o produto dessa mistura $[(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3]$ foi dopado com *La*, o material retorna a estrutura com simetria romboédrica. Essas e outras mudanças que ocorrem na estrutura do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ com a dopagem com *La* foram investigadas por meio do refinamento estrutural Rietveld, e as discussões, provenientes dos resultados desse refinamento, serão apresentadas adiante.

5.1.3. Difração de Nêutrons

O composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com 5 % de *La* foi sintetizado a 1115 °C para que a fase romboédrica fosse obtida com maior concentração e que suas propriedades estruturais e magnéticas pudessem ser investigadas com o uso da técnica de difração de nêutrons (DN). Esta técnica foi empregada para conhecer com maior precisão a posição dos átomos de oxigênio na cela unitária do composto, pois se acredita que as posições de átomos leves não podem ser precisamente descritas com uso da difração de raios X em virtude de os átomos leves possuírem baixo coeficiente de espalhamento aos raios X. Além disso, a estrutura magnética do composto também pôde ser investigada com o auxílio da técnica de DN, como será apresentado à frente no tópico 5.5 “Caracterizações Magnéticas”. O padrão de difração de nêutrons obtido foi indexado com o padrão de difração da estrutura perovskita

com simetria romboédrica do grupo espacial $R3c$ (ICSD: 156204, portal da pesquisa [78]). Um único pico referente ao espalhamento dos nêutrons, com origem puramente magnética, foi observado em baixos ângulos $M(111)$, $2\theta \sim 18^\circ$. Esse pico, como esperado, ocorreu para o plano de átomos do sítio B (que contém átomos magnéticos de Fe), os quais estão localizados no plano (111) da estrutura pseudo-cúbica formada pelos átomos de Fe , como ilustra o quadro inserido na Figura 45.

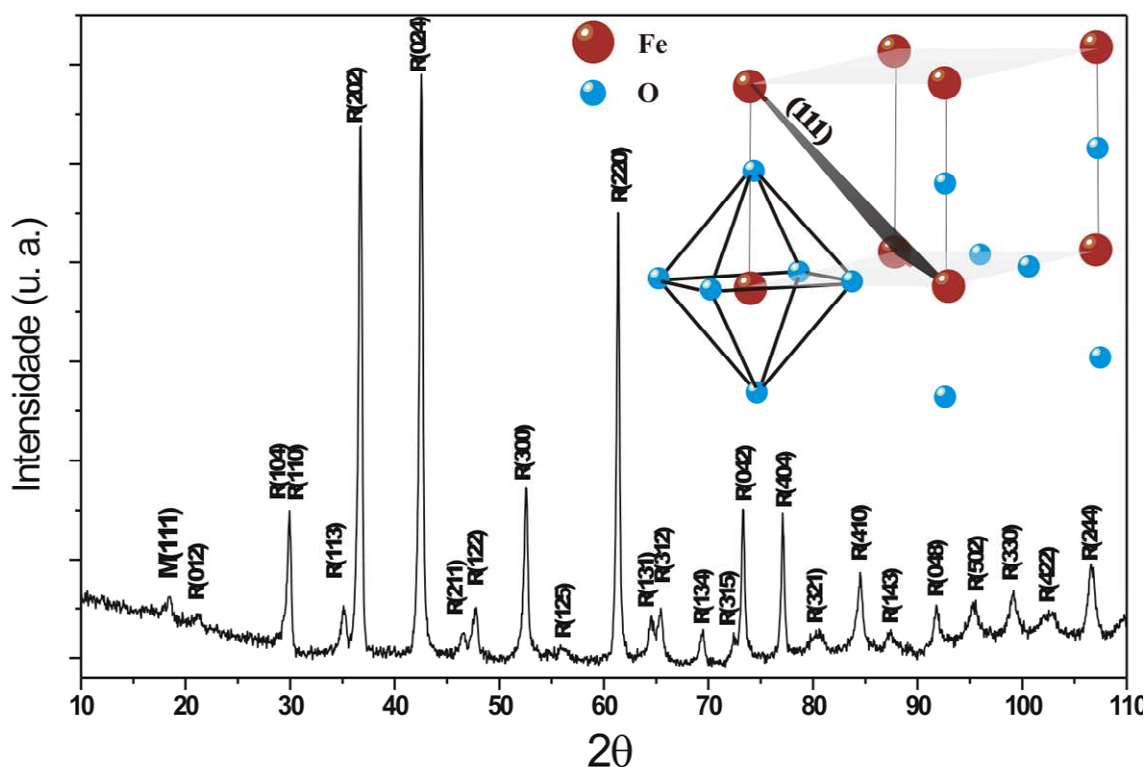


Figura 45 – Padrão de difração de nêutrons obtidos do composto cerâmico $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5\%La$ sinterizados em $1115^\circ C$.

5.1.4. Refinamento Estrutural Rietveld e Simulações

Os cálculos do momento de dipolo por cela unitária, assim como as simulações estruturais, requeriam o conhecimento com grande precisão dos parâmetros de rede e das posições dos átomos na cela unitária, como será visto no tópico 5.4 “Caracterizações Elétricas”. Neste sentido, tornaram-se indispensáveis os estudos empregando a técnica de refinamento estrutural Rietveld, a qual permite quantificar os resultados das análises estruturais obtidas por DRX e obter valores precisos de parâmetros de rede e posições atômicas. Todas as composições estudadas neste trabalho foram submetidas ao refinamento estrutural Rietveld e os respectivos parâmetros obtidos desse procedimento são apresentados na Tabela 5. No entanto, para sintetizar esses resultados foram apresentados no presente

tópico somente os refinamentos no entorno da região do “contorno de fases morfotrópico” (1, 3 e 10 % de *La*).

As análises por refinamento Rietveld do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 1\%La$, incluindo o padrão experimental, o padrão calculado e a linha de erro, são apresentados na Figura 46. Os valores dos parâmetros obtidos do refinamento, considerados relevantes aos estudos propostos neste trabalho, estão listados na Tabela 5. O bom acordo entre os padrões calculado e experimental permitiu caracterizar a estrutura do composto dopado com 1 % de *La* com boa precisão. O modelo de espalhamento de raios X que melhor se ajustou ao padrão experimental obtido para esse composto foi criado a partir da estrutura perovskita com simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$), como fase principal (98 % do volume da amostra), acompanhado da estrutura perovskita com simetria romboédrica (grupo espacial $R3c$), como fase secundária (2 %). Os parâmetros de rede revelaram uma alta tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede, $c/a \sim 15\%$) e indicaram o potencial deste composto para as aplicações ferroelétricas, como será discutido posteriormente no tópico 5.4 “Caracterizações Elétricas”.

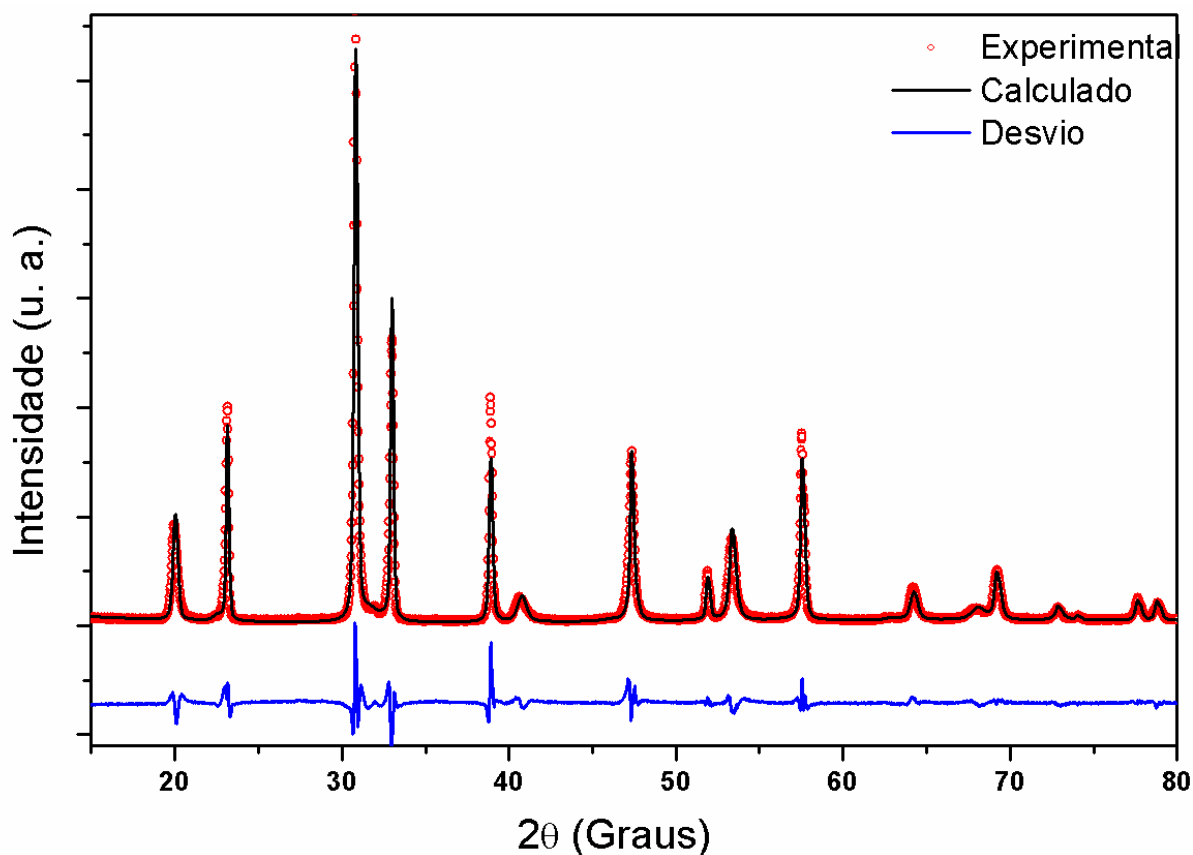


Figura 46 – Refinamento estrutural Rietveld do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+1\%La$.

O padrão de difração de raios X obtido para o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$ tornou a análise estrutural por refinamento rietveld bastante complexa. Isso porque duas estruturas distintas foram observadas no padrão de difração, as estruturas com simetria tetragonal (82 %) e romboédrica (18 %). Diversos modelos de espalhamento de raios X, contendo as fases do grupo espacial $P4mm$ (tetragonal), $R3m$ (romboedral), $R3c$ (romboedral), Cc (monoclínica) individualmente, associadas e/ou associadas a fases espúrias de La_2O_3 ($Im-3m$, cúbica) e Bi_2O_3 ($Fm-3m$, cúbica) foram testados nesse refinamento. Os resultados gráficos são apresentados na Figura 47, e os valores numéricos são listados na Tabela 5. O padrão de difração de raios X foi ajustado com um modelo de espalhamento composto por três estruturas distintas, são elas: as estruturas perovskita com simetria tetragonal ($P4mm$, 82 %), a romboedral ($R3m$, 16 %) e uma estrutura referente a uma das fases precursoras desse composto, Bi_2O_3 ($Fm-3m$, 2 %). Além disso, um complexo modelo de deformação relativa anisotrópica (“strain” anisotrópico), o modelo de Stephens [79], foi utilizado aqui para se alcançar a convergência obtida nesse refinamento. Neste modelo o alargamento na base de um unico ponto de máximo espalhamento de raios X (pico de difração de raios X) é previsto e relacionado com as deformações relativas de uma única família de planos específica.

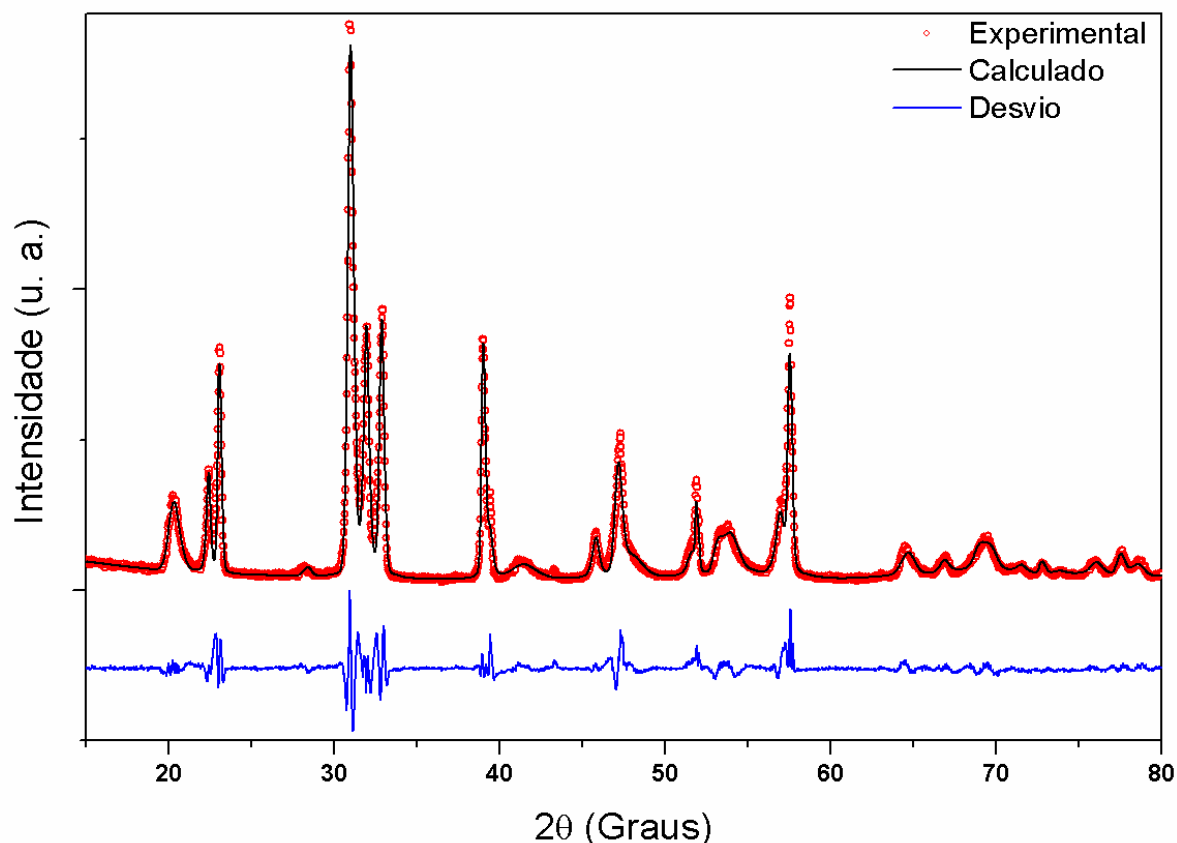


Figura 47 - Refinamento estrutural Rietveld do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$.

Os resultados gráficos obtidos com o refinamento estrutural do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+10\%La$, incluído o padrão experimental, o calculado e a linha de erro são apresentados na Figura 48. O padrão experimental teve um ótimo acordo com o modelo de espalhamento criado a partir da estrutura perovskita com simetria romboedral (grupo espacial $R3c$). Os valores dos parâmetros obtidos com o refinamento estrutural são listados na Tabela 5 e serão apresentados a seguir.

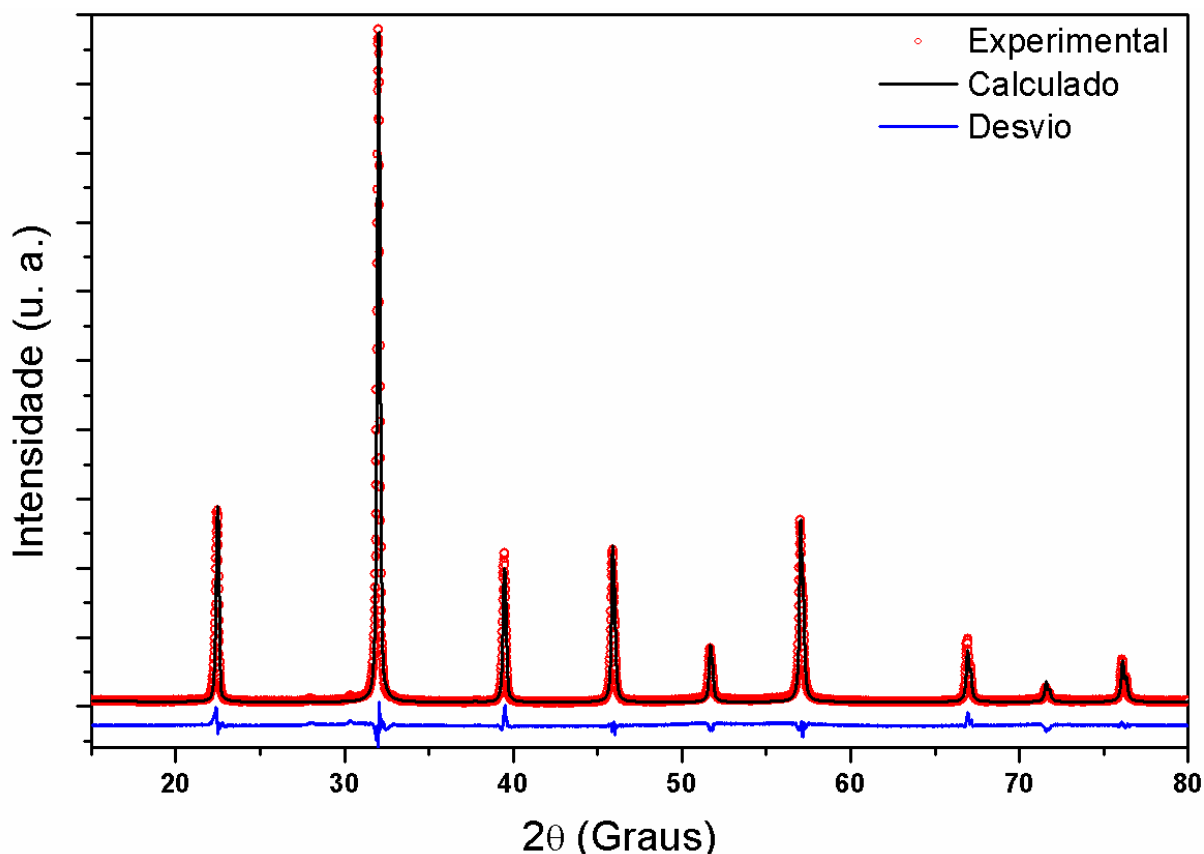


Figura 48 - Refinamento estrutural Rietveld do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+10\%La$.

A Tabela 5, como mencionado anteriormente, corresponde a síntese dos resultados dos refinamentos estruturais Rietveld. Além dos parâmetros obtidos diretamente dos refinamentos, também são listados nessa tabela os valores correspondentes às conversões dos parâmetros de rede da simetria hexagonal para a romboédrica. Isso se deu porque o grupo de cristais triclinico apresenta duas simetrias de rede, a hexagonal e a romboédrica. O refinamento estrutural é sempre realizado com a simetria hexagonal, por conveniência matemática devido ao maior grau de liberdade dessa simetria. No entanto, a simetria romboédrica é a menor e mais simples e, por isso, é a simetria desejada para os estudos com o vetor de polarização, os quais serão apresentados adiante. Dessa forma, para obter os

parâmetros da simetria romboédrica, foi necessário converter os resultados dos refinamentos utilizando as equações (15) e (16) descritas no tópico 3.3 “Cálculo do vetor polarização”.

Os parâmetros listados na ordem da esquerda para a direita são: Concentração do dopante lantânio seguido do grupo espacial da estrutura e o volume fracionário da estrutura na amostra; Sítio atômico em questão, na estrutura perovskita do tipo ABO_3 são três, o sítio A “ $Bi/Pb/La$ ”, o sítio B “ Fe/Ti ” e o sítio dos oxigênios; Posições dos átomos na cela unitária “ x, y, z ”, no qual os valores são dados como percentagem do parâmetro de rede; Parâmetros de rede “ $a, b, c, e c/a$ ” referentes à simetria refinada hexagonal ou tetragonal; Parâmetros de rede romboédricos, obtidos da conversão hexagonal para romboédrico “ $a, b, c, \alpha, \beta, e \gamma$ ”; E por fim, os parâmetros de ajuste “ R_{wp} ” fator de perfil ponderado, “ R_{exp} ” fator de perfil ponderado esperado e “ χ ” coeficiente de dispersão entre o observado e o simulado.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos do refinamento estrutural Rietveld. Concentração de La, estrutura e percentagem de fase; Sítio atômico; Posições atômicas “x, y, z” relativas a cada sítio; Parâmetros de rede refinados “a, b, c, e c/a”; Parâmetros de rede romboédricos “a, b, c, $\alpha, \beta, e \gamma$ ”; Parâmetros estatísticos de desvio “Rwp, Rexp e χ ”.

Composição e estrutura <i>BFPT60/40+xLa</i>	Sítio Atômico	x	y	z	Parâmetros de rede hexagonal ou Tetragonal (Å)	Parâmetros de rede Romboédricos (Å)	Parâmetros Estatísticos
1 % La P4mm - 98 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	0,0100	a = 3,8383	-	Rwp = 16,1
	Fe/Ti	0,5000	0,5000	0,5657	b = 3,8383	-	Rexp = 5,72
	O1	0,5000	0,5000	0,1622	c = 4,4239	-	χ = 2,81
	O2	0,5000	0,0000	0,6713	c/a = 1,152	-	
R3m - 2 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	0,0000	a = 5,6474	a = 3,9318	Rwp = 16,1
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2214	b = 5,6474	a = b = c	Rexp = 5,72
	O	0,4520	-0,452	-0,046	c = 6,5918	$\alpha=\beta=\gamma=91,80$	χ = 2,81
3 % La P4mm - 82 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0498	a = 3,8507	-	Rwp = 20,7
	Fe/Ti	0,5000	0,5000	0,4966	b = 3,8507	-	Rexp = 5,76
	O1	0,5000	0,5000	0,1147	c = 4,3474	-	χ = 3,59
	O2	0,5000	0,0000	0,6229	c/a = 1,129	-	
R3m - 18 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	0,0226	a = 5,5970	a = 3,9582	Rwp = 20,7
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,4909	b = 5,5970	a = b = c	Rexp = 5,76
	O	0,522	-0,522	0,1357	c = 6,8574	$\alpha=\beta=\gamma=89,93$	χ = 3,59
5 % La P4mm - 36 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0971	a = 3,8527	-	Rwp = 26,7
	Fe/Ti	0,5000	0,5000	-0,5682	b = 3,8527	-	Rexp = 13,6
	O1	0,5000	0,5000	-0,3485	c = 4,3034	-	χ = 1,96
	O2	0,5000	0,0000	0,0943	c/a = 1,116	-	
R3c - 64 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	0,0020	a = 5,5827	a = 3,9497	Rwp = 26,7
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2266	b = 5,5827	a = b = c	Rexp = 13,6
	O	0,4520	0,0527	0,9841	c = 13,697	$\alpha=\beta=\gamma=89,93$	χ = 1,96
10 % La R3c - 100 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0224	a = 5,5881	a = 3,9515	Rwp = 16,4
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2272	b = 5,5881	a = b = c	Rexp = 5,53
	O	0,5125	0,0629	0,9534	c = 13,690	$\alpha=\beta=\gamma=89,99$	χ = 2,96
20 % La R3c - 100 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0263	a = 5,5743	a = 3,9429	Rwp = 18,8
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2263	b = 5,5743	a = b = c	Rexp = 13,4
	O	0,4914	0,0475	0,9556	c = 13,668	$\alpha=\beta=\gamma=89,96$	χ = 1,40
30 % La R3c - 100 % Vol	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0199	a = 5,5550	a = 3,9301	Rwp = 15,6
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2297	b = 5,5550	a = b = c	Rexp = 7,24
	O	0,4919	0,0482	0,9598	c = 13,629	$\alpha=\beta=\gamma=89,93$	χ = 2,15

Utilizando os resultados obtidos dos refinamentos estruturais foi possível, com a ajuda do software de simulação estrutural “JSV”, simular a estrutura cristalina das amostras em questão. Essa simulação é apresentada na Figura 49. O deslocamento dos átomos do sítio B, “Fe/Ti”, do centro do octaedro de oxigênios é facilmente observado nas Figura 49 (a) e (b). A estrutura com simetria romboédrica, que de acordo com os resultados de refinamento estava presente em todas as composições estudadas, apresentou o deslocamento dos átomos do sítio B na direção [111]. Por outro lado, a estrutura com simetria tetragonal [Figura 49 (b)], que

somente ocorreu nas amostras com concentrações de lantânio inferiores a 10 %, apresentou o deslocamento do sítio *B* na direção [001], como esperado.

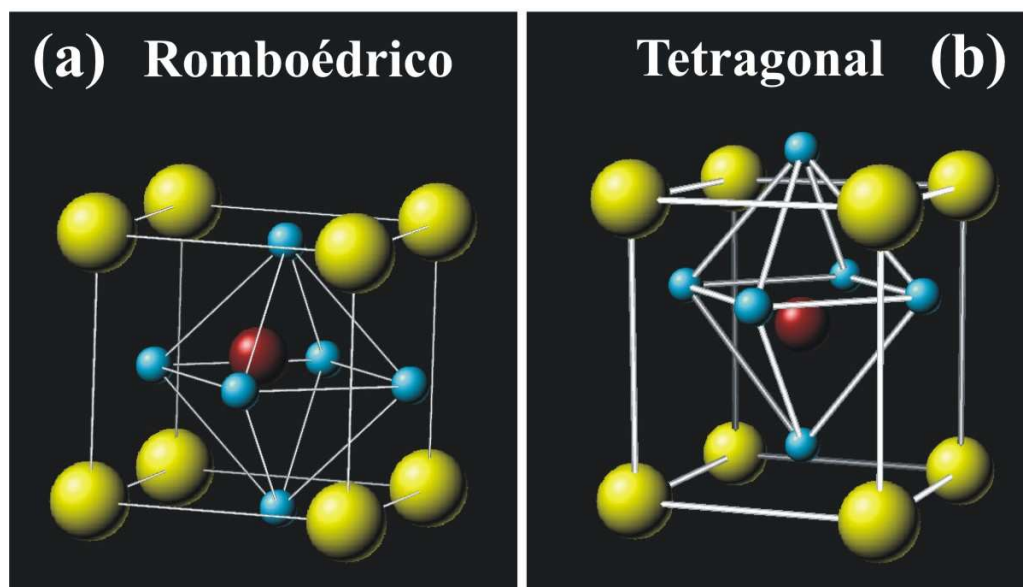


Figura 49 – Simulação da estrutura cristalina das soluções sólidas $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La*. A cor das esferas representa os seguintes átomos: amarela os átomos do sítio A (*Bi/Pb/La*), vermelho átomos do sítio B (*Fe/Ti*) e azul os oxigênios. (a) Estrutura romboédrica (b) estrutura tetragonal.

Com o intuito de estudar e elucidar algumas questões sempre recorrentes nos refinamentos que envolvem as estruturas perovskitas com simetria romboédrica algumas considerações serão apresentadas a seguir. As estruturas perovskitas que pertencem ao grupo de cristais triclinicos podem ter simetrias de rede hexagonal ou romboédrica. Além disso, essas estruturas podem ser encontradas com dois grupos espaciais distintos, $R3m$ ou $R3c$. Na Figura 50 é apresentada uma simulação sobreposta de ambos os reticulados cristalinos do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. Esses reticulados sobrepostos são referentes aos grupos espaciais $R3c$ e/ou $R3m$, nas simetrias de rede hexagonal e romboédrica. A figura maior, tracejada, representa a superestrutura com simetria hexagonal e grupo espacial $R3c$. A figura mais escura, em tons de cinza, representa a estrutura com simetria hexagonal e grupo espacial $R3m$, na qual o parâmetro de rede c_{R3m} é aproximadamente a metade do parâmetro c_{R3c} . No canto superior direito pode ser observado a estrutura com simetria romboédrica, $R3c$ ou $R3m$, na forma e posição como ela se encontra no reticulado.

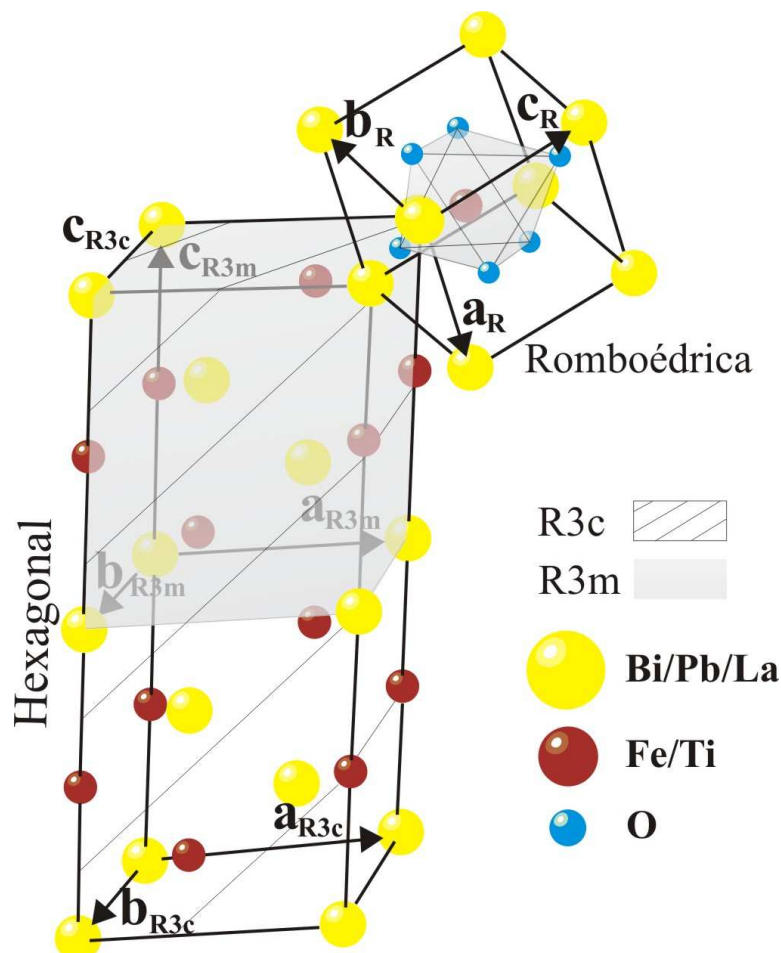


Figura 50 – Simulação da estrutura cristalina do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$.

Quando a simetria romboédrica da estrutura perovskita está presente no padrão de difração de raios X esse é sempre refinado com o modelo da estrutura com simetria hexagonal. Isso se deve ao fato de haver uma maior mobilidade matemática para o refinamento, ou seja, a estrutura com simetria hexagonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) tem mais graus de liberdade que a estrutura com simetria romboédrica ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) para serem matematicamente ajustadas ao padrão experimental. A diferença entre a estrutura com grupo espacial $R3c$ e a $R3m$ está na modulação da estrutura [80]. Considerando a rede cristalina em uma dimensão, a periodicidade ou modulação dessa rede pode ser descrita por uma onda, como ilustra o exemplo mostrado na Figura 51 (a). No primeiro caso (i), pensando na estrutura do grupo espacial $R3m$, a onda completa seu ciclo perfeitamente dentro de uma cela convencional. No entanto, se por algum motivo, no balanço energético final a

rede for perturbada periodicamente, e essa perturbação desviar os átomos da sua posição ideal, como ilustra o caso (ii) [Figura 51 (a)], o grupo $R3m$ não descreverá mais perfeitamente a periodicidade dessa rede. Uma maneira apropriada para restaurar a periodicidade dessa nova rede é descrevê-la com uma cela maior, a chamada super-cela ou superestrutura. Para o presente caso, a nova cela será descrita pelo grupo espacial $R3c$, que é aproximadamente duas celas do grupo $R3m$, como observamos na Figura 51 (b). Essa modulação tem como consequência uma pequena modificação no padrão de difração de raios X, ou seja, o aparecimento de um pico extra, como é observado na Figura 51 (c). Esse pico é chamado de “pico satélite” e, para esse caso, é referente ao plano (113), que é o espalhamento de raios X devido ao novo plano ocasionado pelo deslocamento dos átomos na estrutura $R3m$ [Figura 51 (c)]. Essa discussão foi realizada aqui com o propósito de elucidar dúvidas bastantes recorrentes nos refinamentos estruturais realizados em compostos das famílias das perovskitas, dúvidas que não são discutidas na literatura atual da área.

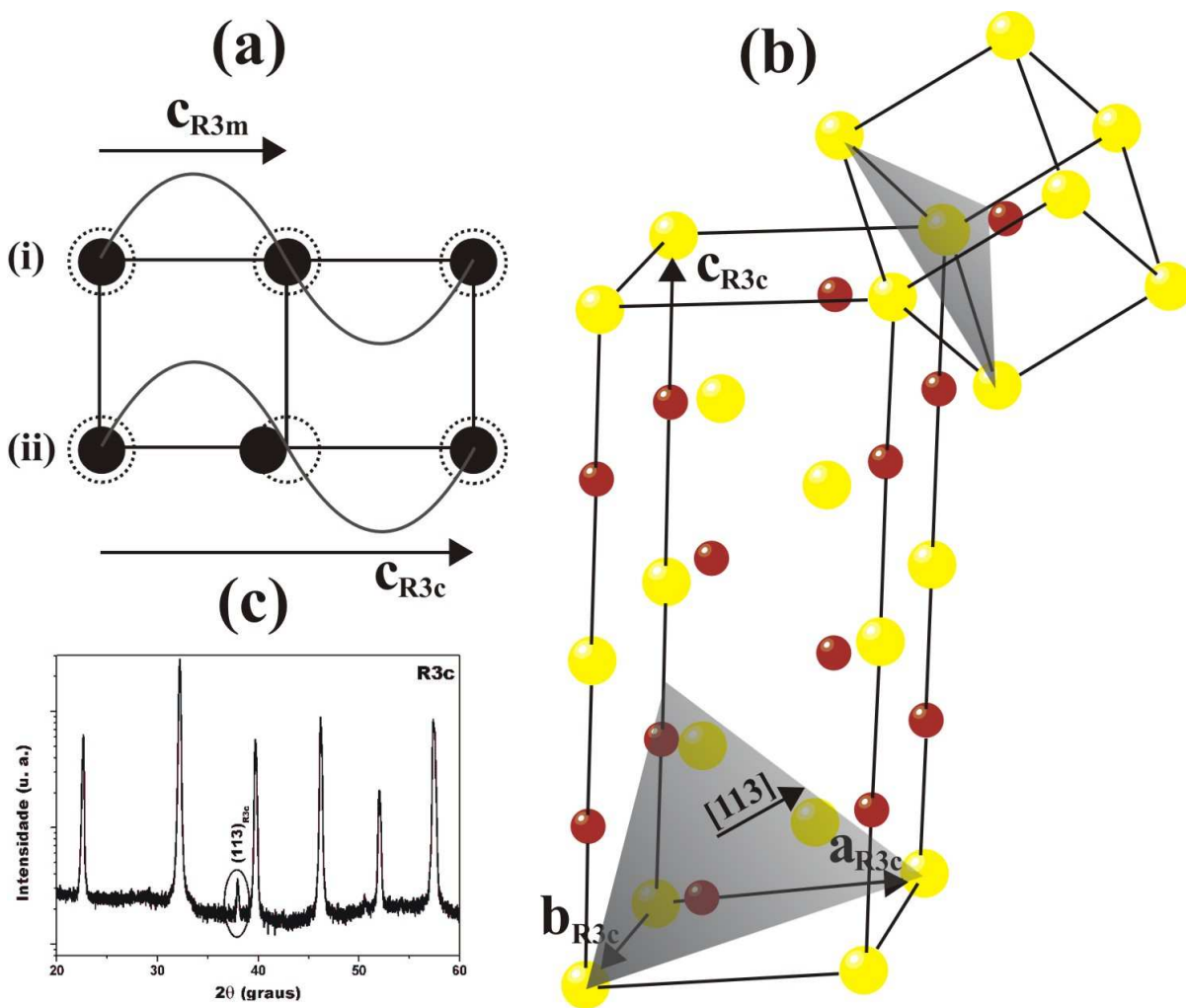


Figura 51 – Modulação da estrutura perovskita romboédrica. (a) Exemplo de modulação (b) exemplo do plano referente ao pico satélite da modulação (c) exemplo do pico satélite no padrão de difração de raios X.

Para fins de comparação, a Tabela 6 apresenta os resultados de refinamento do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$ realizado com ambas as estruturas dos grupos espaciais $R3c$ e $R3m$. O padrão de difração de raios X desse composto não apresentou o pico satélite (113), o qual define se a estrutura pertence ao grupo espacial $R3c$ ou $R3m$ e, por esse motivo, foi possível o refinamento com ambos os grupos espaciais. As posições relativas dos átomos, obtidas com o refinamento realizado na estrutura com o grupo espacial $R3c$ foram diferentes das obtidas com o grupo $R3m$, o que era esperado, visto que se tratava de grupos espaciais distintos. No entanto, os parâmetros de rede " a_{R3c} e b_{R3c} " obtidos com a simetria hexagonal ($R3c$) foram praticamente os mesmos " a_{R3m} e b_{R3m} " obtidos com a simetria hexagonal ($R3m$) e o parâmetro de rede " c_{R3m} " foi praticamente a metade do parâmetro " c_{R3c} ", como esperado. A semelhança entre os dois refinamentos foi maior ainda quando os parâmetros de rede foram convertidos para a simetria romboédrica. O parâmetro de rede

obtidos da estrutura com grupo $R3c$ “ a ” e os ângulos “ α , β e γ ” foram praticamente os mesmos obtidos da estrutura com grupo $R3m$. Além disso, os valores dos parâmetros de erro, Rwp , $Rexp$ e χ , alcançados em ambos os refinamentos, também são muito parecidos. Assim, fica claro que se o padrão de difração de raios X da estrutura romboédrica não apresentar o pico satélite referente ao plano (113) esse padrão pode ser ajustado tanto com a estrutura do grupo espacial $R3c$ quanto com o grupo $R3m$, que o resultado final será o mesmo.

Tabela 6 – Comparação dos parâmetros obtidos do refinamento estrutural Rietveld com as estruturas $R3c$ e $R3m$. Concentração de La , estrutura e percentagem de fase; Sítio atômico; Parâmetros de rede refinados “ a , b , c , e c/a ”; Parâmetros de rede romboédricos “ a , b , c , α , β , e γ ”; Parâmetros estatísticos de desvio “ Rwp , $Rexp$ e χ ”.

Composição e estrutura $BFPT60/40+xLa$	Sítio	Parâmetros de rede hexagonal (Å)	Parâmetros de rede Romboédricos (Å)	Parâmetros Estatísticos
3 % - R3m	$Bi/Pb/La$	$a = 5,5970$	$a = 3,9582$	$Rwp = 20,7$
3 % - R3m	Fe/Ti	$b = 5,5970$	$a = b = c$	$Rexp = 5,76$
3 % - R3m	O	$c = 6,8574$	$\alpha=\beta=\gamma=89,93$	$\chi = 3,59$
3 % - R3c	$Bi/Pb/La$	$a = 5,5950$	$a = 3,9583$	$Rwp = 21,6$
3 % - R3c	Fe/Ti	$b = 5,5950$	$a = b = c$	$Rexp = 5,78$
3 % - R3c	O	$c = 13,7277$	$\alpha=\beta=\gamma=89,90$	$\chi = 3,73$

O padrão de difração de nêutrons também foi submetido ao refinamento estrutural Rietveld no intuito de se obter, com maior precisão, a posição dos átomos de oxigênio. Além disso, o refinamento da estrutura magnética também foi realizado e esses resultados são apresentados na Figura 52. O padrão de difração de nêutrons foi refinado com um modelo matemático que continha duas fases, sendo uma puramente estrutural e uma estrutural/magnética. O modelo adotado para a fase estrutural continha a estrutura perovskita com simetria romboédrica (grupo espacial $R3c$). O modelo adotado para a fase estrutural/magnética continha um arranjo antiferromagnético com dois átomos de Fe . Esses dois átomos de Fe representaram as sub-redes magnéticas cujos vetores momento magnético apontaram em direções opostas, como apresentado no quadro inserido na Figura 52. Os vetores momento magnético que melhor se ajustaram ao padrão foram os vetores que apontaram na direção [203] e [20-3], cujos momentos magnéticos são $3,606 \mu_B$.

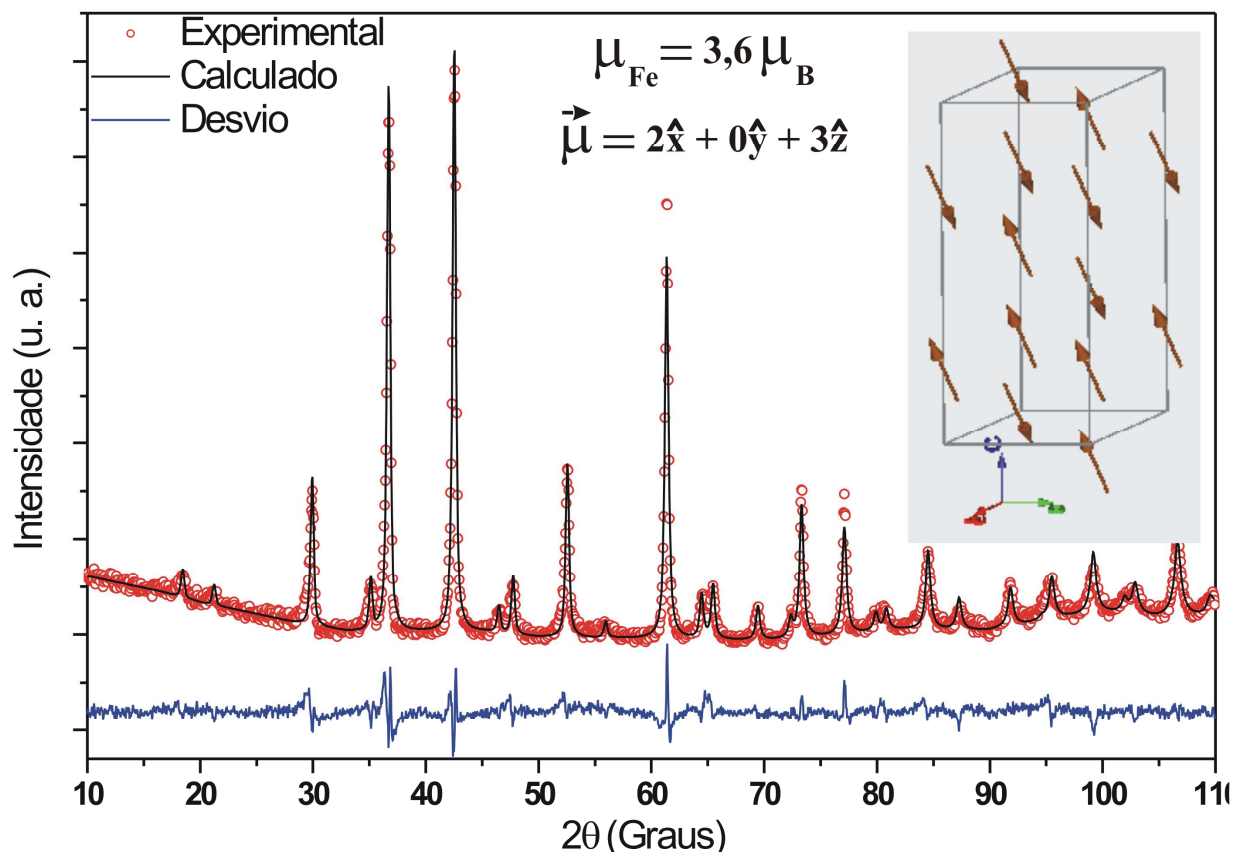


Figura 52 – Padrão de difração de nêutrons obtido do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5La$, calcinado a 1115 °C.

Os parâmetros obtidos utilizando o refinamento estrutural Rietveld no padrão de difração de nêutrons são listados na Tabela 7 juntamente com os parâmetros obtidos do refinamento com a difração de raios X. Os desvios percentuais entre os valores dos parâmetros obtidos com a difração de nêutrons e com a difração de raios X, também estão listados na Tabela 7. Esses desvios indicaram que o maior erro percentual (13%) ocorreu para a posição “z” do sítio A e os menores desvios foram observados para os parâmetros de rede “a, b e c”.

Tabela 7 – Comparação entre os parâmetros estruturais do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+5La$, calcinado a 1115 °C, obtidos por refinamento Rietveld dos padrões de difração por nêutrons e por raios X.

Técnica	Sítio	X	Y	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)
DN	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	-0,0327	5,5924	5,5924	13,7002
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2303			
	O	0,4892	0,4540	0,4638			
DRX	Bi/Pb/La	0,0000	0,0000	0,0270 (13%)	5,5989 (0,11%)	5,5989 (0,11%)	13,7499 (0,36%)
	Fe/Ti	0,0000	0,0000	0,2449 (5,9%)			
	O	0,5118 (4,4%)	0,4883 (7,0%)	0,4681 (0,9%)			

Os resultados obtidos para as posições atômicas com a difração de nêutrons foram comparados com a difração de raios X com o intuito de elucidar algumas questões estruturais e magnéticas do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*. Os desvios observados na posição atômica são pequenos, pois se tratavam de valores muito pequenos como, por exemplo, $Z_{\text{SítioA}} = 0,4 \text{ \AA}$ ($4 \times 10^{-11} \text{ m}$). Neste caso, o desvio entre os valores da posição atômica obtidos por nêutrons e raios X foi menor ainda, $\Delta Z_{\text{SítioA}} = 0,05 \text{ \AA}$ ($5 \times 10^{-12} \text{ m}$). Esses resultados demonstraram que os valores obtidos para as posições dos átomos de oxigênio nos refinamentos de DRX podem ser usados, dentro de uma precisão aceitável, para alimentar o modelo matemático criado para calcular os vetores polarização elétrica das amostras, os quais serão apresentados adiante. A estrutura magnética, também revelada com as análises por difração de nêutrons, será discutida em maiores detalhes no tópico 5.5 “Caracterizações Magnéticas”.

5.1.5. Resumo do tópico – A estrutura

Os resultados obtidos com os padrões de difração de raios X, tratados matematicamente por meio dos refinamentos estruturais Rietveld, mostraram a evolução da estrutura do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ com o aumento da concentração de *La*. Inicialmente, com a dopagem de 1 % de *La*, o composto apresentou a estrutura majoritária com simetria tetragonal ($P4mm$ - 98 %) oriunda do composto sem dopagem com *La*. Além disso, os resultados de DRX também revelaram a presença de uma estrutura com simetria romboédrica como fase minoritária ($R3m$ - 2 %), que provavelmente foi originada pela mudança nas ligações químicas *A-O* promovida pela substituição dos átomos do sítio *A* (*Pb* e *Bi*) por *La*. De fato, a dopagem com *La* diminuiu a força da ligação entre os átomos do sítio *A* e o oxigênio, o que segundo a literatura [2], pode estar “desativando” os “Lone-Pairs”, como foi

discutido no tópico 2.1.1 “Interações físicas e químicas que estabilizam a estrutura perovskita”.

A quantidade da estrutura com simetria romboédrica aumentou enquanto a tetragonal diminuiu com o aumento da concentração de *La* e com 10 % de *La* se torna 100 % do volume da amostra. Além disso, a estrutura com simetria romboédrica também mudou do grupo espacial *R3m* para o grupo *R3c*, com 5 % de *La*. Novamente, o enfraquecimento da ligação *A-O* deve promover essas mudanças, já que nenhum dos outros sítios foi alterado diretamente. Entretanto, de acordo com alguns trabalhos da literatura [82,86], a substituição dos átomos do sítio *A* pode também, indiretamente, enfraquecer as ligações do sítio *B* com o oxigênio e, conseqüentemente, promover as mudanças estruturais observadas nesse sistema. A partir desse ponto, ou seja, 10 % de *La*, com o aumento da dopagem de *La*, as mudanças estruturais promovidas ocorreram nas distâncias interatômicas e no ângulo da ligação entre os átomos *Fe-O-Fe* (interações magnéticas de super-troca), como será visto adiante no tópico 5.5 “Caracterizações Magnéticas”. A presença de fases intermediárias com as simetrias monoclinica e ortorrômbica, citadas em alguns trabalhos [37,81], como mediadoras da transição estrutural da simetria tetragonal para a romboédrica, não foi observada no presente trabalho.

Outro parâmetro interessante obtido dos resultados de refinamento apresentados na Tabela 5 é a razão dos parâmetros de rede “*c/a*”, ou tetragonalidade, cujos valores alcançaram a ordem de 15 % na amostra dopada com 1 % de *La*. Essas altas tetragonalidades são conhecidas e relatadas nesses sistemas [18 % $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$]. Nesse trabalho [7], a grande polarização dos compostos próximos do MPB foi atribuída a essa alta tetragonalidade. Esse parâmetro indicou uma alta deformação relativa (“strain”) induzida nessas amostras com o aumento da concentração de *PbTiO₃*, possivelmente devido às fortes ligações químicas entre os átomos do sítio *A* e oxigênios [2]. Esses altos valores de tetragonalidade, “*c/a*” ~ 15 %,

revelaram uma rede cristalina bastante deformada, que promoveu ou causou trincas em algumas amostras quando foram resfriadas abaixo da temperatura de Curie. No entanto, as trincas são controladas, ou mesmo evitadas, mediante o aumento da dopagem com *La*, a qual é acompanhada pela consequente diminuição da tetragonalidade. Além disso, altos valores da razão “c/a” são bastante interessantes, pois potencializam o material para as aplicações ferroelétricas e piezelétricas. Essa e outras discussões serão melhor aprofundadas nos tópicos vindouros.

5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons

A estrutura do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3 \% La$ também foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM), espectroscopia de raios X em energia dispersiva (EDS) e imagens de campo escuro utilizando o detector anular de alto ângulo (HAADF). O foco de tal investigação foi observar e caracterizar a possível existência de uma interface entre as duas simetrias de rede, tetragonal e romboédrica, observadas por DRX [Figura 42 (b)] na região do diagrama de fases ($\sim 3 \%$ de *La*) comumente referida como o “contorno de fases morfotrópico”. Apesar de duas simetrias, rhomboedral e tetragonal, terem sido observadas por difração de raios X, elas podem ser oriundas de partículas distintas. Neste caso, a existência de duas simetrias presentes em partículas distintas pode ser considerada como um composto e não como um MPB. A importância dessa observação está diretamente vinculada à teoria de que a coexistência de duas simetrias em uma mesma partícula, o MPB, daria os graus de liberdade necessários para que as propriedades ferroelétricas e piezelétricas fossem observadas intensificadas [5,55].

Nesse sentido, a presença de duas simetrias em uma mesma partícula foi intensamente procurada nas imagens obtidas por HRTEM da amostra dopada com 3 % de *La*. Essa composição foi escolhida porque possuía concentrações semelhantes das estruturas com simetria tetragonal e romboédrica. No entanto, duas partículas com estruturas distintas, sendo uma com a simetria romboédrica (grupo espacial $R3m$) e outra tetragonal (grupo espacial $P4mm$), foram encontradas. Essas partículas são mostradas na Figura 53. As simetrias das partículas foram identificadas com os respectivos padrões de difração de elétrons obtidos de cada uma delas, os quais podem ser observados nos quadros inseridos na Figura 53.

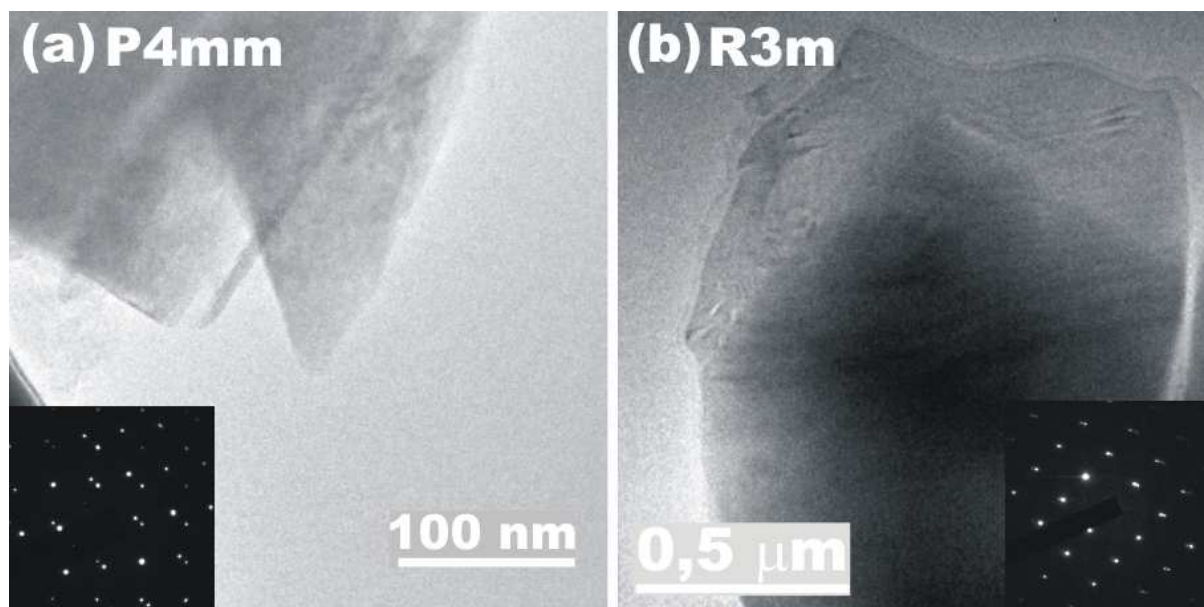


Figura 53 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Partícula com simetria tetragonal (b) Partícula com simetria romboédrica. Os quadros inseridos são os respectivos padrões de difração de elétrons.

Uma investigação mais cuidadosa nas bordas afinadas das partículas apresentadas na Figura 53 revelou uma tênue linha que poderia ser a interface entre duas estruturas. Essas linhas, as possíveis interfaces, foram encontradas em ambas as partículas. Elas foram observadas e investigadas por STEM e são apresentadas na Figura 54 (a). Uma imagem [Figura 54 (b)] obtida com o detector anular de alto ângulo, imagem essa que distingue regiões com concentrações de átomos mais pesados, revelou que átomos pesados não estão concentrados em uma única região da imagem, pois nenhum espalhamento de alto ângulo proveniente de uma mesma região foi obtido no detector HAADF. A única exceção foi observada na linha tênue, indicando que nesta linha a densidade atômica é ligeiramente maior que nas demais regiões da imagem. No entanto, com os resultados apresentados até aqui, a discussão sobre a natureza dessa linha (por exemplo, se ela é uma interface entre as duas simetrias e se é mais densa) decaiu para o nível especulativo. Dessa forma, outra análise, como a investigação por microscopia eletrônica de transmissão no modo de alta resolução, se fez necessária para se conhecer a natureza dessas linhas.

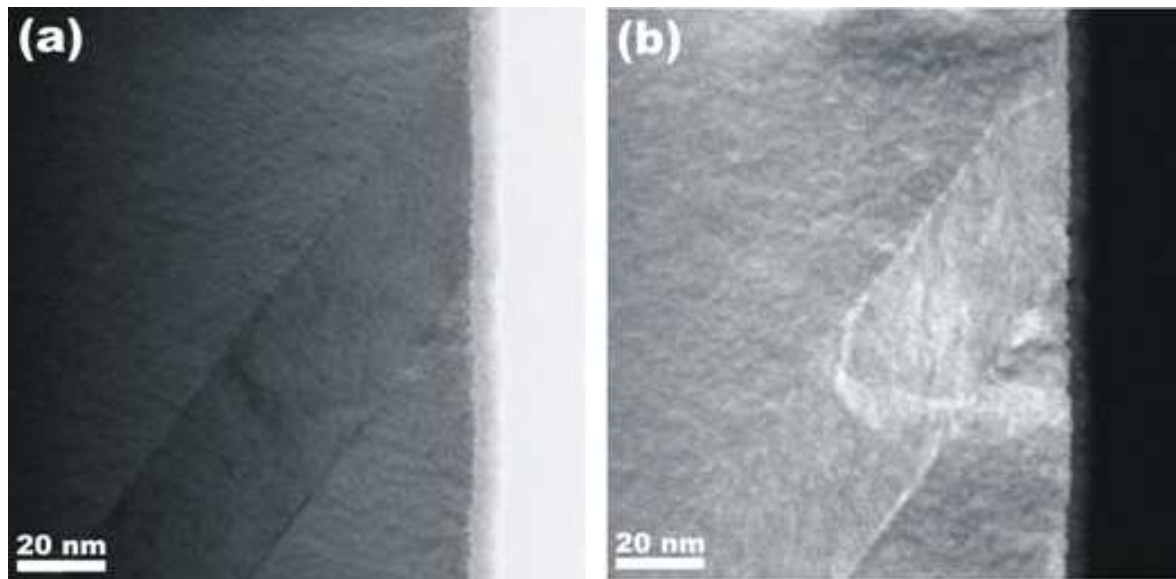


Figura 54 – Análise por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Imagem de campo claro no modo varredura - STEM (b) imagem de campo escuro obtido por detector anelar de alto ângulo – HAADF-STEM.

Antes de dar seguimento as análises por HRTEM, a composição química da região dessas linhas, apresentada na Figura 54 (a), foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) no STEM. Com exceção de um pico em branco ($\sim 5,4$ keV), o qual não foi identificado, e outros três picos, referentes as energias dos elementos zinco e cobre, todos os demais picos observados ocorreram na região de energia dos elementos presentes na composição do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% La$. Os elementos zinco e cobre foram provenientes dos tubos de latão nos quais as amostras são inseridas na preparação por “Cross-Section”. Com essa análise foi possível afirmar que a região estudada é de fato uma região da amostra.

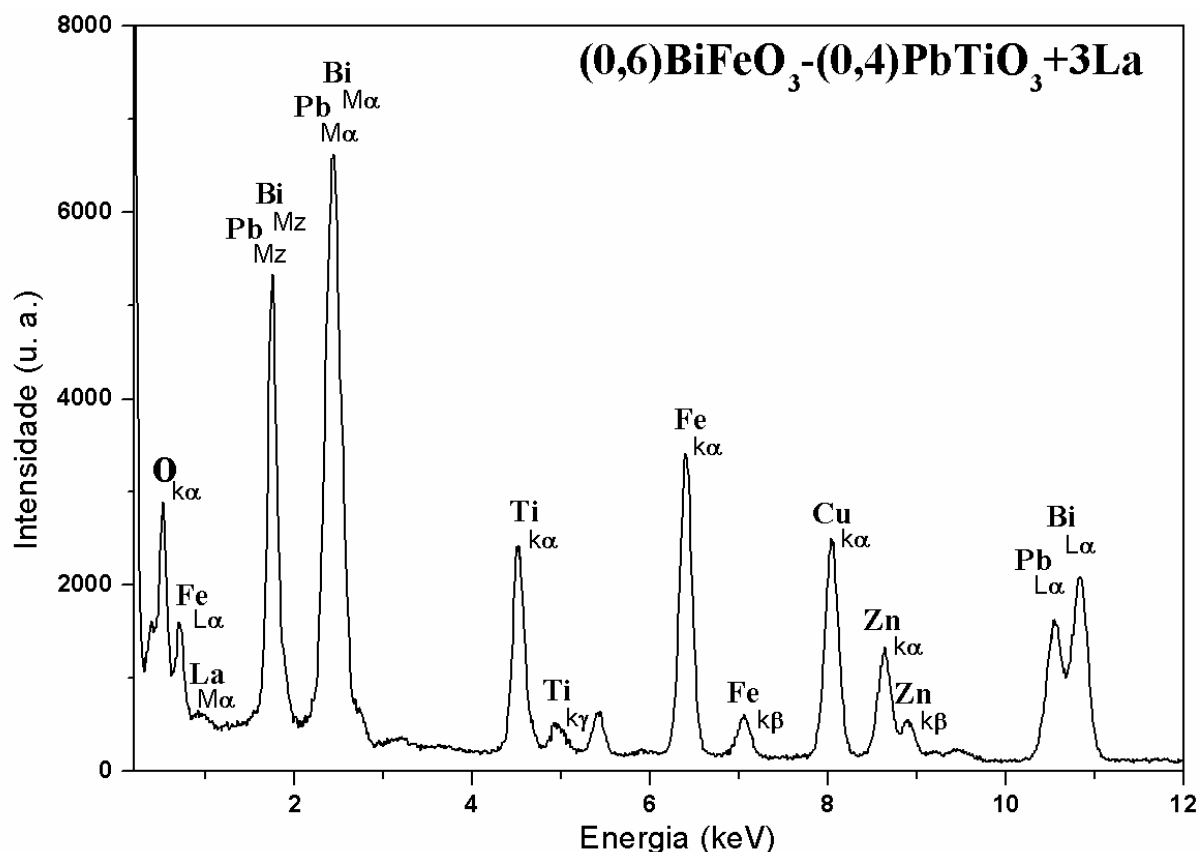


Figura 55 – Espectro de energia dispersiva de raios X do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$.

Embora tenha sido comprovada, pelo EDS, que a região em análise pertence, de fato, à amostra, restava ainda verificar a homogeneidade química na região da linha tênue, a qual poderia ser uma interface. Isso foi necessário porque uma região rica em um determinado elemento químico poderia estabilizar uma das duas simetrias verificadas, por exemplo, a simetria romboedral poderia ser rica em *Bi*, *Fe* e *O*. Neste caso, a outra região com simetria tetragonal poderia ser rica em *Pb*, *Ti* e *O*, e assim, cada lado da interface seria referente a uma fase precursora como $BiFeO_3$ e $PbTiO_3$. Dessa forma, o mapeamento com a energia dispersiva de raios X (EDS-MAP) foi utilizado para investigar os possíveis elementos químicos, presentes na região da linha observada, por STEM (Figura 54). Uma imagem obtida por STEM, revelando essas linhas é apresentada na Figura 56 (a). Os mapeamentos da energia dispersiva de raios X, referentes aos átomos de *Bi*, *Pb*, *La*, *Fe* e *Ti*, são apresentados nas Figura 56 de (b) a (f), respectivamente. Esses resultados revelaram a homogeneidade dos elementos químicos no entorno da possível interface estrutural, a qual foi observada como uma linha na imagem de STEM.

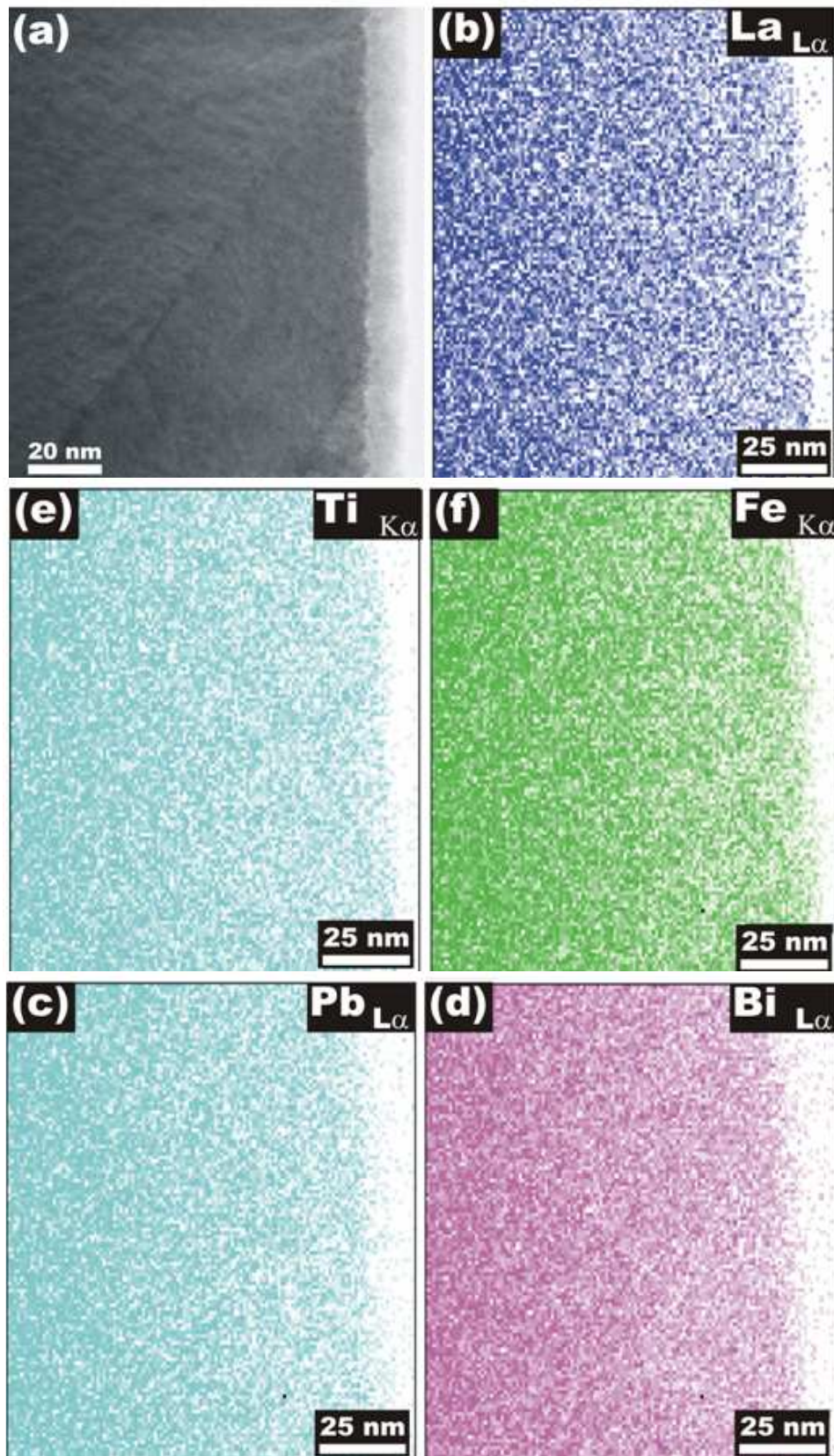


Figura 56 – Mapeamento por energia dispersiva de raios X do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Imagem por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (b) mapeamento da radiação L_α do La (c) mapeamento da radiação L_α do Pb (d) mapeamento da radiação L_α do Bi (e) mapeamento da radiação k_α do Ti (f) mapeamento da radiação k_α do Fe.

Com essas análises químicas, foi demonstrada a homogeneidade da distribuição dos átomos que constituem a amostra, distribuídos em torno da linha observada por STEM. Neste ponto, a investigação foi focada para a estrutura atômica da amostra nos entornos dessa linha, investigando-a por HRTEM. Antes, porém, de seguir com as análises, é preciso ter em mente o processo de formação das imagens de alta resolução e a importância das simulações para as interpretações dessas.

A imagem de alta resolução, obtida em um microscópio eletrônico de transmissão, é um padrão de interferência no espalhamento sofrido pelo feixe de elétrons após esse feixe atravessar uma estrutura cristalina com arranjos atômicos, periodicamente espaçados. Assim, quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra cristalina ele sofre processos quânticos de interação e é espalhado pelas colunas atômicas. Logo após sair da amostra, o feixe espalhado interage com o feixe que atravessou a coluna atômica vizinha gerando um padrão de interferência, que depende do espaçamento interatômico que o feixe atravessou e do coeficiente de espalhamento dos átomos envolvidos. Esse padrão de interferência alterna pontos de máxima e de mínima intensidade, à medida que o padrão se afasta da amostra. Por este motivo, os pontos de máximos e de mínimos, observados em uma imagem de alta resolução, somente podem ser indexados a uma dada coluna atômica quando se observa o mesmo padrão de interferência em uma simulação da imagem de alta resolução obtida com um programa computacional. O software usa uma função de onda para descrever o feixe de elétrons e, utilizando informações do microscópio, recria matematicamente as condições que o feixe de elétrons atravessa em um microscópio eletrônico de transmissão. Em seguida, utilizando informações da própria amostra, o software simula a interação do feixe de elétrons com a amostra e projeta a posição das colunas atômicas na imagem simulada. Assim, quando as imagens simuladas e experimentais são semelhantes, é possível afirmar a posição da coluna atômica na imagem obtida experimentalmente. Os detalhes da formação de imagens de alta resolução foram descritos detalhadamente no tópico 3.6.6 “Imagem de Alta Resolução”. Para resumir, sem as imagens simuladas de alta resolução é praticamente impossível afirmar a posição das colunas atômicas em uma imagem de alta resolução obtida experimentalmente.

Tendo em mente o processo de formação de imagens de alta resolução é possível compreender as análises por HRTEM. Para facilitar a compreensão, a investigação estrutural concebida por HRTEM é apresentada a seguir em dois tópicos distintos, separados pelas simetrias estruturais do grupo $P4mm$ e do $R3m$.

5.2.1. P4mm – Estrutura com simetria tetragonal

A borda da partícula com simetria tetragonal [Figura 53], afinada por desbaste iônico, foi investigada por HRTEM. A imagem de alta resolução na região da linha observada por STEM é apresentada na Figura 57 (a). Esta imagem revelou o que parece ser a interface entre duas orientações do cristalito tetragonal, cuja ilustração da cela unitária está inserida na imagem. A simulação do padrão de interferência, que forma uma imagem de alta resolução, foi obtida com o software “JEMS”, está alinhada à imagem de alta resolução para a comparação entre simulação e experimento. Essa análise é apresentada na parte interna do quadro inserido na Figura 57 (a), juntamente com uma ilustração estrutural desenhada na interface dessa estrutura. O acordo entre a simulação [pequeno quadro inserido no quadro branco da Figura 57 (a)] e a imagem de alta resolução foi tão bom que a simulação quase não foi percebida na imagem de alta resolução. O bom acordo entre a simulação e a imagem de alta resolução obtida por HRTEM confirmou que a linha observada por STEM era de fato a interface entre as duas orientações do cristalito com simetria tetragonal. Ambos os lados da interface tiveram os cristalitos orientados no eixo de zona [100]. O plano cristalográfico (100) é destacado na ilustração da estrutura com simetria tetragonal, inserida na Figura 57 (a). A largura da faixa, interna a duas interfaces, foi analisada e posteriormente confrontada com os tamanhos de cristalitos. A imagem na qual a largura da faixa foi medida é apresentada na Figura 57 (b). Essa largura (~23 nm), foi medida com uso do software “ImagenJ”, e obteve-se valores muito próximos ao tamanho médio de cristalito tetragonal (~26 nm), calculado com o método de Scherrer. Esses tamanhos de domínios ferroelétricos também foram condizentes com outros trabalhos, nos quais os domínios ferroelétricos do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ foram observados por TEM [21].

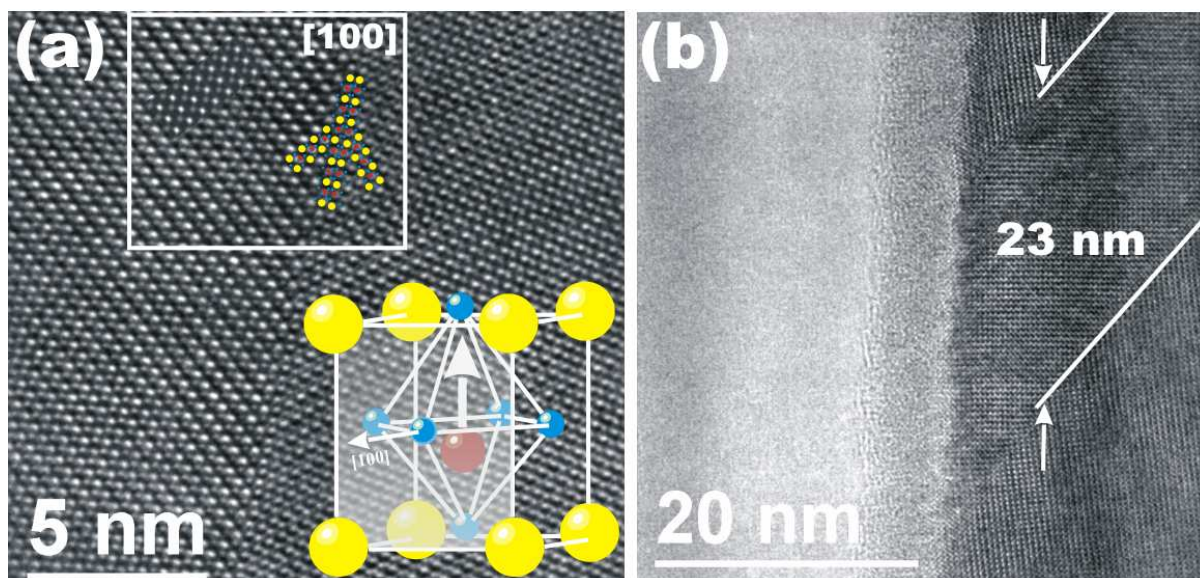


Figura 57 – Imagens de alta resolução obtido por HRTEM do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Região da interface estrutura entre duas orientações da estrutura tetragonal (b) largura da faixa de orientação cristalográfica.

Uma imagem de alta resolução da interface, ampliada do quadro inserido na Figura 57 (a), é apresentada na Figura 58. A simulação do padrão de interferência que formou as imagens de alta resolução foi alinhada a imagem obtida experimentalmente para a comparação entre eles. Esse arranjo é apresentado na Figura 58 (a). Com uma maior ampliação da imagem foi possível ver, com mais clareza, o quadro que continha a imagem simulada. As distâncias interatômicas, medidas na imagem, coincidiram com os parâmetros de rede obtidos do refinamento estrutural Rietveld para a estrutura com simetria tetragonal ($a_T = 3,84 \text{ \AA}$ e $c_T = 4,34 \text{ \AA}$). Além disso, a posição dos átomos na interface foi ilustrada na Figura 58 (a) juntamente com a inclinação ($81,8^\circ$) entre as estruturas de um lado e do outro lado da interface. Essa inclinação poderia estar associada com orientações de domínios de 90° .

Os pontos de máxima, mínima e média intensidade foram indexados nas colunas atômicas da amostra por meio da simulação da imagem de alta resolução, acompanhada das respectivas colunas atômicas, obtidas com o uso do software “JEMS”. Essa simulação é apresentada na Figura 58 (b). De acordo com as simulações, os pontos de máxima intensidade (“spots” brancos), observados na imagem e na simulação, foram coincidentes à coluna atômica composta por átomos de oxigênio sobrepostos aos átomos do sítio *B* (*Fe* ou *Ti*) quando a estrutura esta orientada na direção [100]. Os pontos de média intensidade (“spots” cinza) foram coincidentes com a coluna atômica do sítio *A* (*Bi*, *Pb* e *La*). Por fim, os pontos de mínima intensidade (“spots” pretos) coincidiram com a posição das colunas de oxigênio.

Além disso, sobreposta a simulação apresentada na Figura 58 (b) está exposto a simulação estrutural, obtida com o uso do software “JSV”. O bom acordo entre ambas as

simulações e a imagem obtida experimentalmente, permitiu um detalhamento preciso da estrutura da amostra e possibilitou apontar algumas propriedades físicas da amostra vinculadas a sua estrutura. Assim, a direção e o sentido do momento de dipolo elétrico foram identificados nas imagens de alta resolução. O vetor momento de dipolo elétrico descreveu a posição do centro de cargas negativas (oxigênios) referente ao centro de cargas positivas (cátions dos sítios *A* e *B*), em uma cela unitária. Esse vetor está apresentado na simulação da Figura 58 (b) por uma flecha amarela. Com a simulação da imagem de alta resolução também foi possível obter informações sobre a espessura da amostra (35 nm), do foco (45 nm) do microscópio e do eixo de zona [100] no qual a estrutura foi alinhada com o feixe de elétrons na análise.

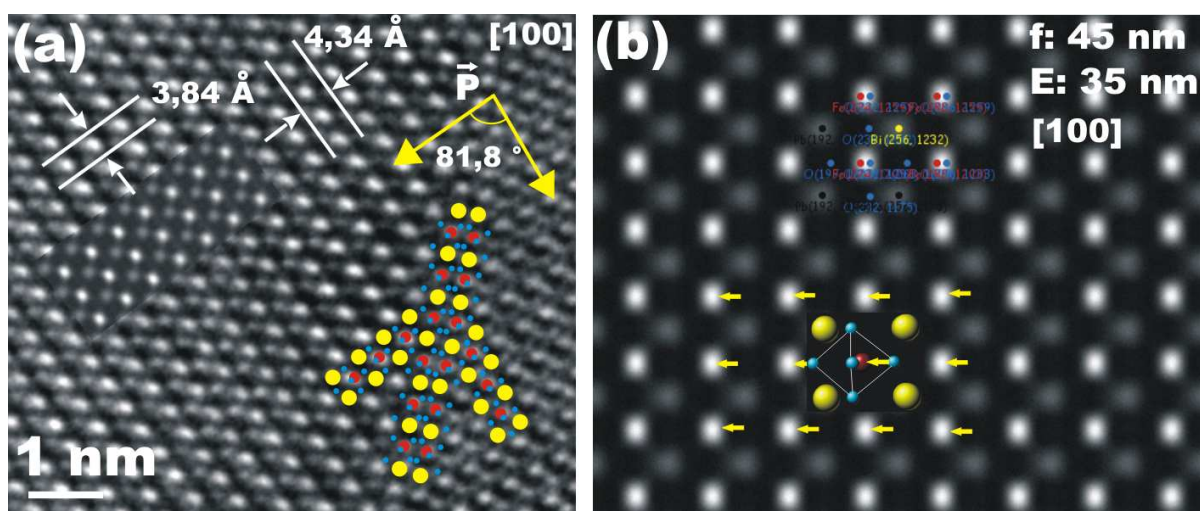


Figura 58 – Análise por HRTEM da estrutura tetragonal do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Imagem de alta resolução, simulação e ilustração (b) Simulação da imagem de alta resolução e simulação estrutural.

Uma imagem mais ampliada da interface observada na Figura 58 (a) foi obtida e está ilustrada na Figura 59. Essa imagem possibilitou a investigação estrutural nos arredores da interface. A simulação do padrão de interferência que forma a imagem de alta resolução também é apresentada aqui. Assim, foi possível observar que na interface existe uma maior proximidade dos átomos, formando duas colunas atômicas, destacadas com círculos brancos. Segundo o conhecimento obtido nas análises acima sobre os máximos e mínimos de intensidade observados nas imagens de alta resolução, essas colunas atômicas observadas na interface são sobreposições de átomos do sítio *A*, átomos do sítio *B* e oxigênios alinhados em uma mesma coluna atômica e que conferem a esta região maior densidade atômica. Essa elevada densidade atômica também foi observada na imagem obtida com o detector anular de alto ângulo, Figura 54 (b). A simulação estrutural obtida com o software “JSV”, posicionada na mesma orientação da amostra [100] em ambos os lados, permitiu observar a inclinação da

estrutura tetragonal de um lado da interface referente ao outro lado. Além disso, com a ilustração da cela unitária da estrutura cristalina tetragonal foi possível apontar o vetor polarização. Dessa forma, conhecendo a ordem cristalina e a direção do vetor polarização foi possível apontar a inclinação dos vetores polarização de um lado da interface com relação ao outro lado desta interface. Essa inclinação, a qual aparentemente era a inclinação dos domínios ferroelétricos, mede precisamente $81,8^\circ$, e era conhecida dos estudos clássicos de ferroeletricidade como “domínios de 90° ”.

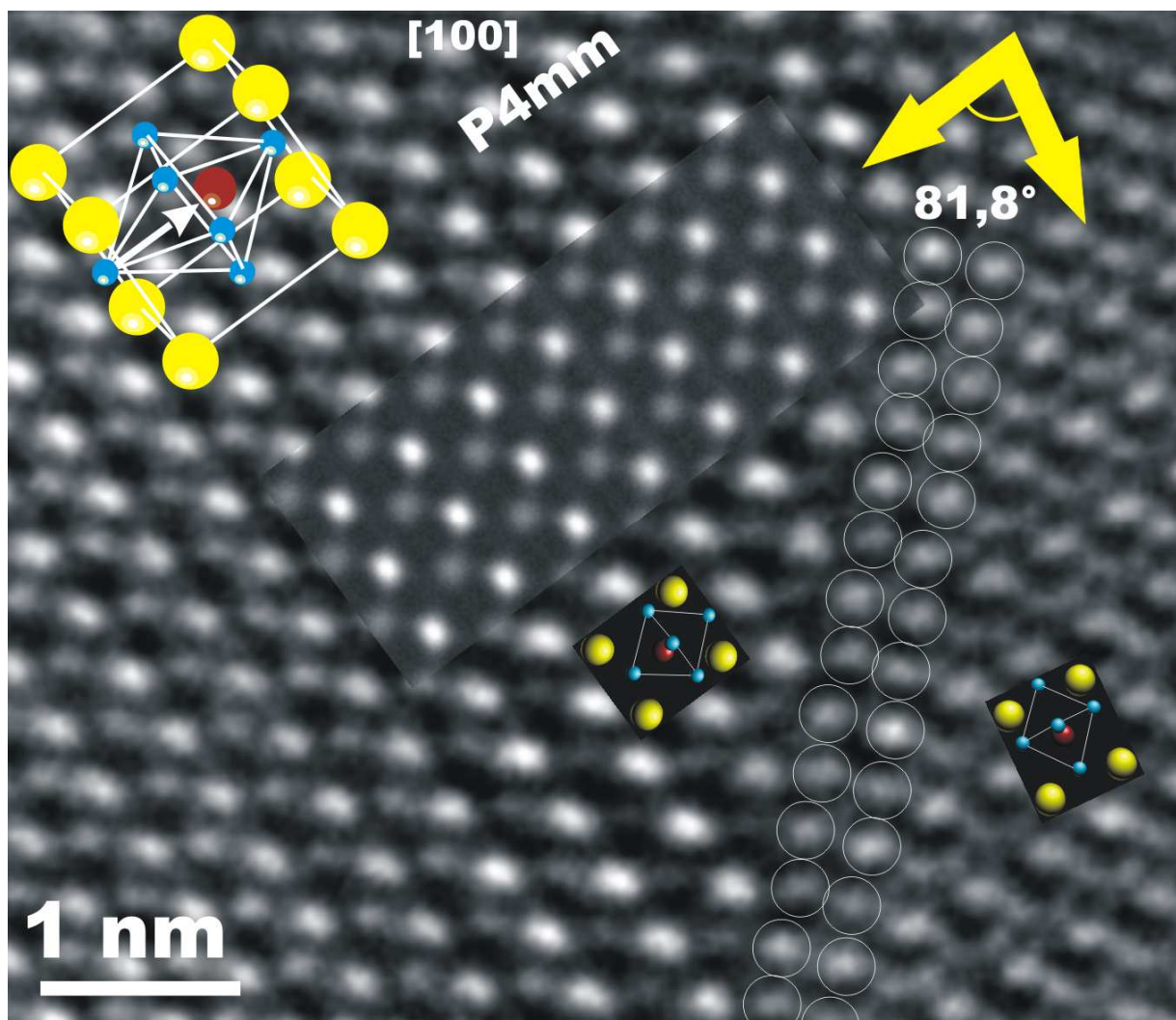


Figura 59 – Imagem ampliada da interface entre as duas orientações da estrutura tetragonal do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$.

A estrutura do entorno da interface, observada nas imagens de alta resolução, também foi analisada por difração de elétrons. Essas análises são apresentadas na Figura 60. Na imagem de alta resolução [Figura 60 (a)], dois quadros são apresentados para ilustrar as duas regiões de análise. O padrão de difração da estrutura tetragonal orientada no eixo de zona [100] foi simulado com o uso do software “JEMS” e é apresentado na Figura 60 (b), com os

seus principais índices cristalográficos. O bom acordo entre os padrões observados [Figura 60 (c) e (d)] e o padrão simulado [Figura 60 (b)] confirmou as análises anteriormente apresentadas. Na Figura 60 (c) é apresentado o padrão de difração de elétrons obtido da região de interface, representado pelo quadro (1) da Figura 60 (a). Como era de se esperar, duas orientações do mesmo padrão foram observadas, porém inclinadas de $81,8^\circ$. O padrão de difração da região próxima à interface [representada pelo quadro (2) Figura 60 (a)], porém fora dela, é apresentado na Figura 60 (d). Como esperado, o padrão observado foi referente a somente uma das orientações, o da estrutura tetragonal orientada na direção $[100]$. As distâncias, medidas no espaço recíproco também corresponderam aos parâmetros de rede “ a_T ” e “ c_T ” da estrutura com simetria tetragonal.

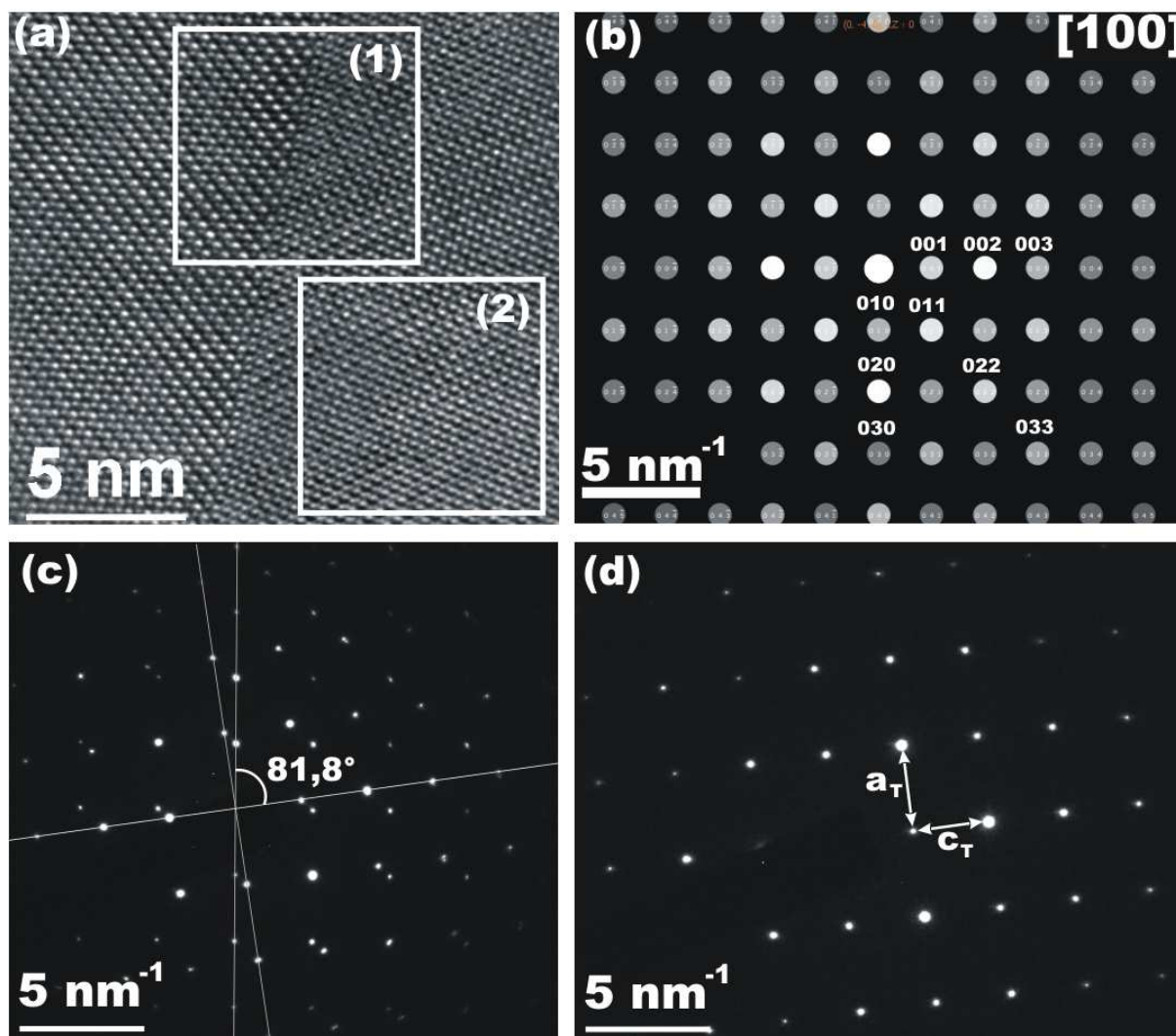


Figura 60 – Análise por difração de elétrons do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) imagem de alta resolução (b) simulação do padrão de difração (c) padrão de difração da região de interface (d) padrão de difração da região fora da interface.

Em resumo, com relação ao que foi observado por HRTEM na partícula com simetria tetragonal, destaca-se a formação dos domínios de 90° , precisamente $81,8^\circ$, em faixas

estreitas de aproximadamente 23 nm, as quais se acoplavam com paredes estritamente finas de aproximadamente dois (2) angstroms. A contribuição desses domínios para as propriedades ferroelétricas é de grande importância, como será detalhado no resumo desse tópico, como será apresentado no próximo item. No entanto, restava ainda analisar a estrutura da partícula com simetria romboédrica [Figura 53 (b)], a qual será apresentada no tópico 5.2.3 “R3m – Estrutura com simetria romboédrica”.

5.2.2. Formação de domínios de 90 ° no grupo espacial P4mm

As análises por HRTEM, STEM, difração de elétrons, assim como as simulações com os softwares “JEMS” e “JSV”, ajudaram a melhor conhecer a estrutura do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. Além disso, tendo como base as análises das imagens de alta resolução, as simulações que indicaram a posição dos átomos nessas imagens, e a simulação estrutural que indicou a direção e o sentido do momento de dipolo elétrico, foram possíveis alguns apontamentos sobre a relação propriedade/estrutura do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$.

As propriedades elétricas (ferroeletricidade, piroeletricidade e piezeletricidade) do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ estão relacionadas com a sua estrutura por meio do deslocamento do átomo do sítio B (Fe e Ti) do centro da estrutura octaédrica de oxigênios. De fato, esse deslocamento dá um caráter polar a cela unitária, como será detalhado mais adiante no tópico 5.4 “Caracterizações Elétricas”. No entanto, para que essas propriedades sejam observadas macroscopicamente é necessário que um conjunto de fatores esteja em perfeito equilíbrio para que resulte uma resposta elétrica macroscópica a campo elétrico externo. Um dos principais fatores, relevantes para esse equilíbrio, são as estruturas de domínios ferroelétricos. Os domínios ferroelétricos são regiões internas a um cristalito em que um determinado número de celas unitárias de um cristal ferroelétrico são orientadas na mesma direção. Essas estruturas se formam em um material ferroelétrico no processo de síntese,

quando esse é resfriado abaixo da temperatura de Curie, para minimizar a energia livre do cristal [38]. As interfaces dessas regiões de domínios são chamadas de paredes de domínios e a mobilidade dessas paredes pode ser a responsável pela observação das propriedades ferroelétricas macroscópicas do material. Isso porque, para observar uma polarização elétrica macroscópica, é necessário alinhar o maior número possível de regiões de domínios em uma mesma direção, o que é comumente realizado com a aplicação de um campo elétrico. A energia necessária para reordenar as estruturas de domínios ferroelétricos está diretamente vinculada ao tamanho desses domínios e também a largura das paredes de domínios. Ou seja, quanto maiores forem os domínios e as paredes, maior será a energia que deverá ser aplicada ao sistema para superar as barreiras energéticas que estabilizam essas estruturas e para promover uma mudança em seu ordenamento elétrico. Assim, frente à importância dos domínios ferroelétricos no arcabouço relativo à ferroeletricidade, é interessante focar as análises por HRTEM nesses domínios.

As imagens de alta resolução obtidas da partícula com simetria tetragonal (Figura 61) revelaram domínios ferroelétricos de 90° , mais precisamente $81,8^\circ$. Nas paredes de domínios, cuja espessura mede aproximadamente $2,3 \text{ \AA}$, ocorreu uma pequena inclinação entre planos atômicos do cristal. Essa pequena inclinação de $8,2^\circ$ foi o resultado do acoplamento entre os parâmetros de rede tetragonais “ a_T ” e “ c_T ”, como ilustra a Figura 61. Nesse acoplamento, o plano com espaçamento da ordem do parâmetro de rede “ c_T ” ($4,34 \text{ \AA}$), em um dos lados da parede de domínio, reduziu seu tamanho quando atravessou a parede obtendo a dimensão do parâmetro de rede “ a_T ” ($3,85 \text{ \AA}$). Para acoplar essas duas dimensões distintas, “ a_T ” e “ c_T ”, o cristal se acomodou com uma pequena inclinação de aproximadamente $8,2^\circ$, como ilustrado na imagen de HRTEM apresentada na Figura 61.

A forma com que o acoplamento dos parâmetros de rede ocorreu pode ser estendida ao acoplamento das duas simetrias, caso existam, no contorno de fases morfotrópico. Em

algumas teorias previamente publicadas [85], para que as duas simetrias se acoplem é necessário a presença de uma terceira estrutura, como a monoclínica, entre elas para o acoplamento dos parâmetros de rede. As análises por HRTEM das paredes de domínios, apresentadas aqui, revelaram que uma pequena inclinação entre as estruturas pode estabilizar estruturas com diferentes parâmetros de rede sem a necessidade de uma terceira estrutura como mediadora desse acoplamento.

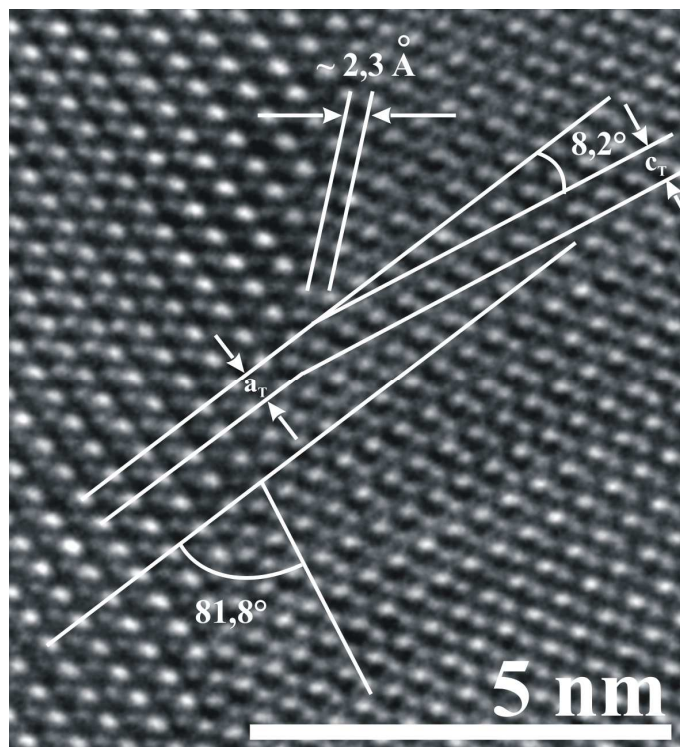


Figura 61 – Ilustração dos ângulos entre planos cristalográficos de ambos os lados da interface de domínios ferroelétricos de 90°.

A extensão dos domínios ferroelétricos na partícula com simetria tetragonal pode ser a causa das melhorias das propriedades ferroelétricas, observadas no contorno de fases morfotrópico. A geometria dos domínios ferroelétricos, com faixas da largura de 23 nm foi coincidente com o tamanho de cristalito (26 nm) obtido pelo método de Scherrer. Isso indicou que os cristalitos, internos aos grãos da cerâmica de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$ são monodomínios ferroelétricos. No entanto, uma análise conceitual referente ao arranjo de domínios

ferroelétricos, cristalitos e grãos tornou-se cabível aqui. A partícula analisada tem cerca de algumas centenas de nanômetros e, em seu interior foi observada uma estrutura de pequenos cristais orientados e acoplados formando toda a partícula, conforme ilustra o desenho esquemático apresentado na Figura 62. A observação dessas estruturas por HRTEM possibilitou supor a seguinte questão: essa partícula possui um único cristalito com polidomínios [Figura 62 (a)] ou possui uma estrutura com diversos cristalitos, todos monodomínio? [Figura 62 (b)]. Os cálculos dos tamanhos de cristalito, obtidos pelo método de Scherrer, apontaram para a primeira afirmativa, que diz que a partícula é composta por diversos cristalitos monodomínios. No entanto, pelo método de Scherrer, a largura dos picos de difração de raios X em um difratograma é proporcional a dimensão do cristalito que está em condição de difração. E assim, cada cristal que entra em condição de difração espalha o feixe de raios X gerando picos com larguras proporcionais a sua dimensão. No presente caso, as estruturas de domínios de 90° estavam acopladas com uma ordem estrutural, isto é, na região de domínio a estrutura estava ordenada na direção [001], assim como ilustra a Figura 62. Dessa forma, em um experimento de difração de raios X, quando a faixa (região de domínios) com uma das duas orientações estivesse em condição de difração em um dado ângulo θ_1 , como ilustra a Figura 62 (c) (i), a faixa seguinte não estaria nesta mesma condição de difração [Figura 62 (c) (ii)]. Ela estaria na condição de difração com o ângulo θ_2 , como ilustrado na Figura 62 (c) (iii). O alargamento do pico de difração seria dado pela média das faixas orientadas na mesma direção que, no presente caso, mediu aproximadamente 26 nm. Portanto, se a partícula era constituída por um único cristalito com várias regiões de domínios ferroelétrico o método de Scherrer falhou ao analisar o tamanho deste cristalito, pois apresentou valores de aproximadamente 26 nm onde deveria ser aproximadamente 100 nm.

O quadro que se apresenta, para o presente caso, é de que todo cristalito será necessariamente monodomínio ferroelétrico. Porém, para que tal afirmativa possa ser efetuada

estudos com imagens de alta resolução em monocristais, cuja partícula é seguramente um único cristalito, deverão ser realizados. Além disso, estudos em sito, nos quais campos elétricos e energia térmica serão aplicados nas amostras inseridas em um microscópio de alta resolução também serão necessários para analisar e apontar com segurança qual a dinâmica que rege os domínios ferroelétricos e a formação dos monocristais (cristalitos) nos materiais ferroelétricos.

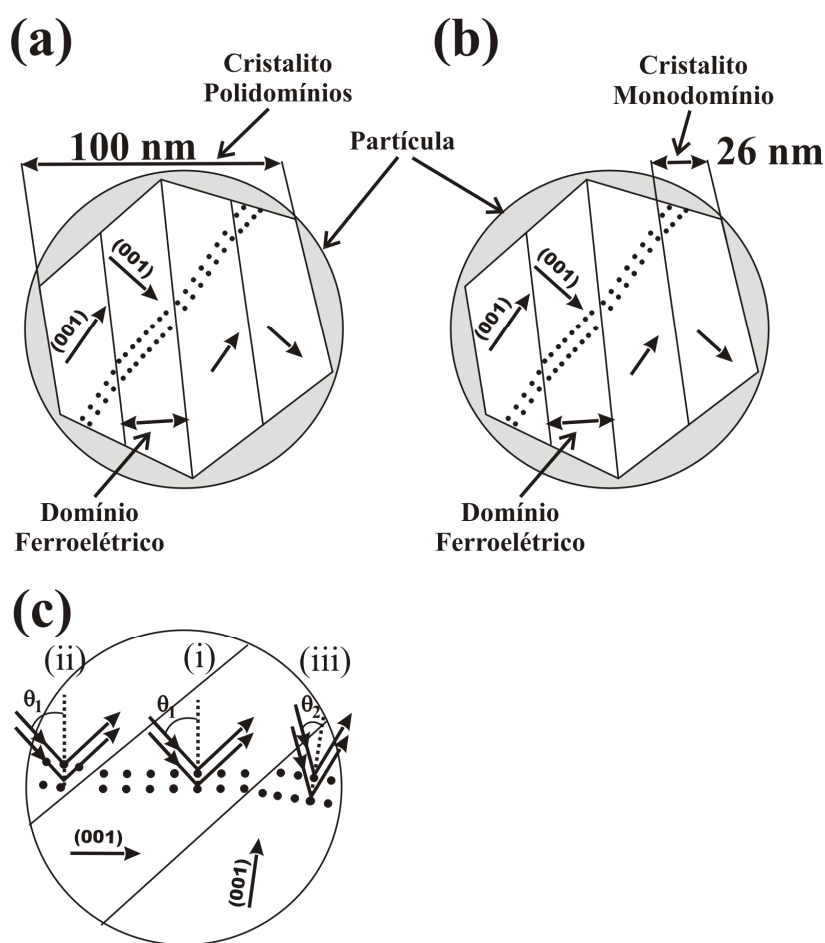


Figura 62 – Ilustração esquemática das relações partícula/cristalito/domínios ferroelétricos no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. (a) Cristalitos polidomínios (b) cristalito monodomínio (c) ângulos de Bragg.

Por fim, as análises acerca dos domínios ferroelétricos indicaram que esses domínios nanométricos podem ser a causa da ferroeletricidade observada nessas amostras. De fato, pequenas regiões de domínios ferroelétricos requerem menores energias para serem reorientadas e as paredes de domínios estritamente finas, como as observadas aqui, possuem

grande mobilidade o que também favorece a reorientação dos domínios ferroelétricos. Além disso, existe um grande esforço empregado pela comunidade científica da área para sintetizar cerâmicas ferroelétricas com partículas nanométricas com o intuito de se obter cristaltos cada vez menores e, conseqüentemente, regiões de domínios ferroelétricos cada vez menores, cuja mobilidade das paredes de domínios ferroelétricos seja muito maior. Neste sentido, as dimensões dos domínios ferroelétricos observadas no presente trabalho (~ 26 nm) podem ser, de fato, um ou o único motivo pelo qual as propriedades ferroelétricas são tão acentuadas nessa composição (3 % de *La*).

5.2.3. $R3m$ – Estrutura com simetria romboédrica

A partícula com simetria romboédrica também foi analisada por HRTEM da mesma forma que a partícula com simetria tetragonal. Uma imagem de alta resolução obtida da partícula com simetria romboédrica é apresentada na Figura 63 (a). Novamente, uma interface separando o que parecia ser duas estruturas, duas simetrias ou duas orientações cristalográficas de uma mesma estrutura, foi observada na imagem de alta resolução obtida da partícula com simetria romboédrica. No entanto, as simulações estruturais foram conclusivas e apontaram que se tratava também da interface entre duas orientações do cristal com simetria romboédrica. Inseridas nos quadros brancos, presentes nessa figura, encontram-se duas imagens simuladas de alta resolução referentes a simetria romboédrica dos grupos espaciais $R3c$ e $R3m$, que tiveram o propósito de apontar qual a estrutura presente na amostra. As simulações foram realizadas, de acordo com o conjunto de dados analisados aqui, com as estruturas orientadas no eixo de zona [210]. A imagem simulada que melhor se ajustou a imagem obtida no microscópio foi a simulada com a estrutura de grupo espacial $R3m$. Essa simulação ratificou as informações obtidas por difração de raios X, que também apontaram a estrutura romboédrica de grupo espacial $R3m$ para essa composição. Uma ilustração de ambas as simetrias encontradas na estrutura com grupo espacial $R3m$, a hexagonal e a romboédrica, é apresentada na Figura 63 (a). Nessa ilustração, também está destacado o plano e a direção de orientação nos quais as imagens de alta resolução foram obtidas, ou seja, a direção [210], que é perpendicular ao o plano (210). A largura da faixa, separada pelas duas interfaces, foi medida na imagem apresentada na Figura 63 (b), obtida com baixa resolução. Novamente, os

valores observados da largura dessas faixas (~ 50 nm) foram bastante parecidos com o tamanho médio de cristalito (55 nm) calculado com o método de Scherrer.

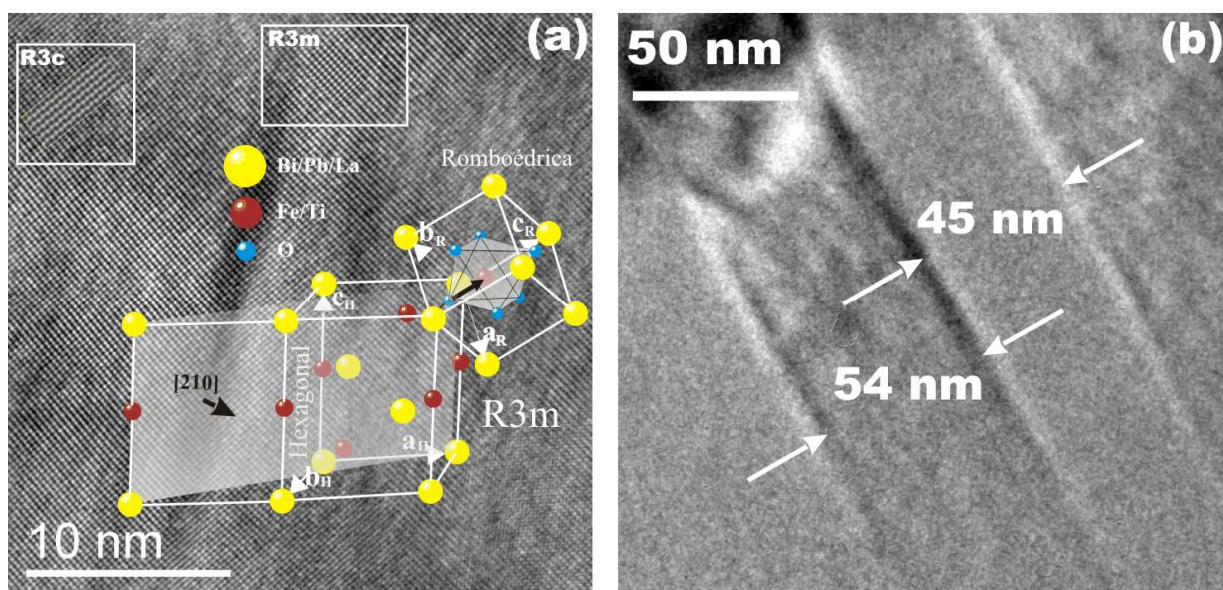


Figura 63 – Imagem de alta resolução obtida por *HRTEM* do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) Região da interface estrutural entre duas orientações da estrutura romboédrica (b) largura da faixa de orientação cristalográfica.

O quadro inserido na Figura 63 (a), demarcado com o grupo espacial $R3m$, foi ampliado para que uma análise cuidadosa na interface entre as duas orientações do cristal pudesse ser feita. Essa análise foi realizada acoplando as simulações estruturais com a simulação da imagem de alta resolução na imagem obtida experimentalmente. Os resultados obtidos com essa análise são apresentados na Figura 64. No quadro inserido (1) é apresentada uma simulação da imagem de alta resolução para ilustrar o bom acordo entre a imagem simulada e a obtida experimentalmente. No quadro inserido (2), devido ao bom acordo entre simulação e experimento, foi possível revelar a posição das colunas atômicas na imagem de alta resolução. Os pontos de maior intensidade (“spots” brancos) foram, novamente, as sobreposições dos átomos do sítio B (Fe e Ti) com os átomos de oxigênio em uma mesma coluna atômica. Os pontos de media intensidade (traços que unem os pontos brancos) foram referentes a coluna atômica que contém os átomos do sítio A (Bi , Pb e La). Os pontos de menor intensidade (“spots” pretos) não contiveram átomos. A equivalência das simulações da imagem de alta resolução, da simulação estrutural e da imagem obtida no microscópio, permitiu apontar a direção e o sentido do momento de dipolo elétrico (marcado com uma flecha amarela) em ambos os lados da interface (marcada com um traço preto) presentes na partícula com simetria romboédrica. Na imagem seguinte essa simulação estrutural e o vetor momento de dipolo elétrico estão destacados.

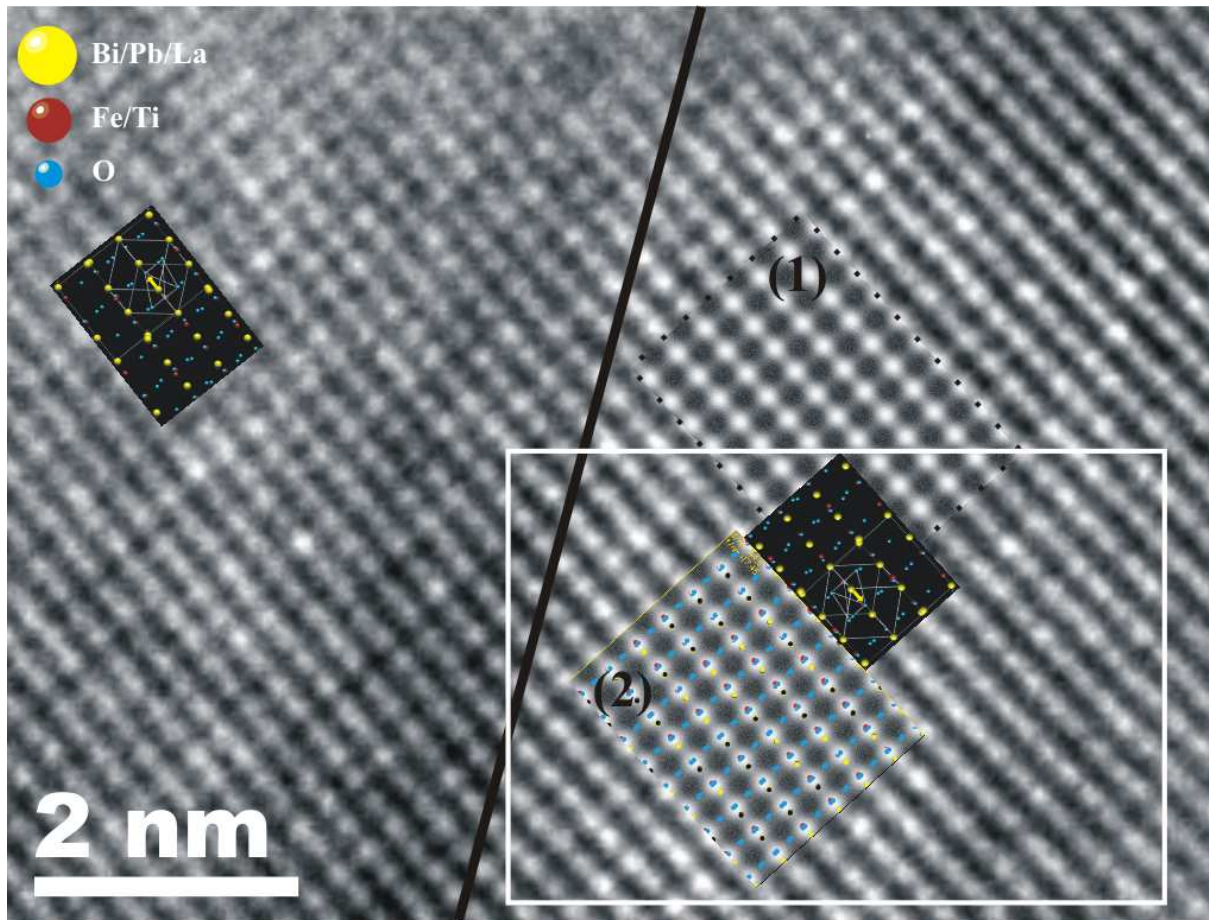


Figura 64 - Análise da interface da estrutura romboédrica do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (1) Simulação da imagem de alta resolução (2) Simulação das imagens de alta resolução com a posição das colunas atômicas.

Ampliando o quadro inserido na Figura 64 foi possível observar melhor o bom acordo entre as simulações e a imagem obtida no microscópio. Esse quadro é apresentado na Figura 65. As dimensões, medidas na imagem, coincidiram com as dimensões obtidas do padrão de difração de elétrons e com as simulações da estrutura na orientação [210]. Na Figura 65, a simulação estrutural foi alinhada com a posição das colunas atômicas obtidas na simulação da imagem de alta resolução. A simetria romboédrica foi destacada na simulação estrutural apresentada aqui. Com isso, foi possível apontar com boa precisão a direção e o sentido do vetor momento de dipolo elétrico (marcado com a flecha amarela) na estrutura apresentada na imagem de alta resolução.

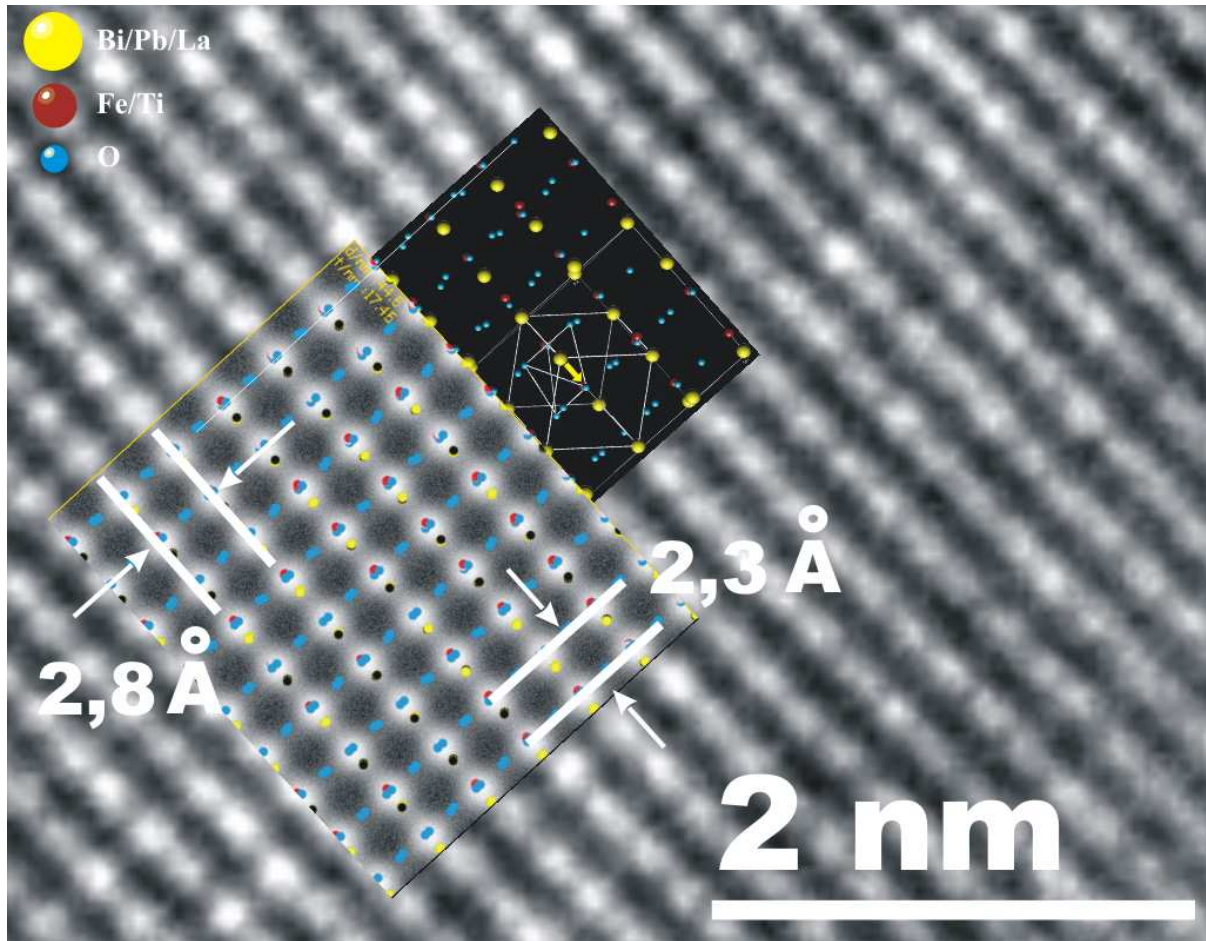


Figura 65 - Imagem ampliada da estrutura com simetria romboédrica do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$.

Com as análises expostas acima, um quadro experimental sobre a orientação da estrutura e dos dipolos elétricos foi montado. A Figura 66 apresentou os resultados das simulações estruturais, realizadas com o software “JSV”, sobrepostas a imagem de alta resolução obtida com o microscópio eletrônico de transmissão. A simetria romboédrica foi destacada nas simulações estruturais para apontar o vetor momento de dipolo elétrico, marcado em amarelo. Devido a formação da interface entre as diferentes orientações, observadas anteriormente para a estrutura tetragonal, e ao fato de que a imagem simulada se ajusta perfeitamente na imagem de alta resolução quando esta é girada de 180° , creditou-se a existência dessa interface na estrutura romboédrica a uma estrutura de domínios de 180° . Ou seja, a interface observada na partícula com simetria romboédrica era uma parede de domínios ferroelétricos orientados em 180° . Com isso, a simulação estrutural permitiu apontar a inclinação dos momentos de dipolo elétrico entre a orientação de um lado e do outro da interface. Essa inclinação, medindo $176,4^\circ$, é apresentada na Figura 66 e está ilustrada pelas flechas amarelas que representam os momentos de dipolo elétrico.

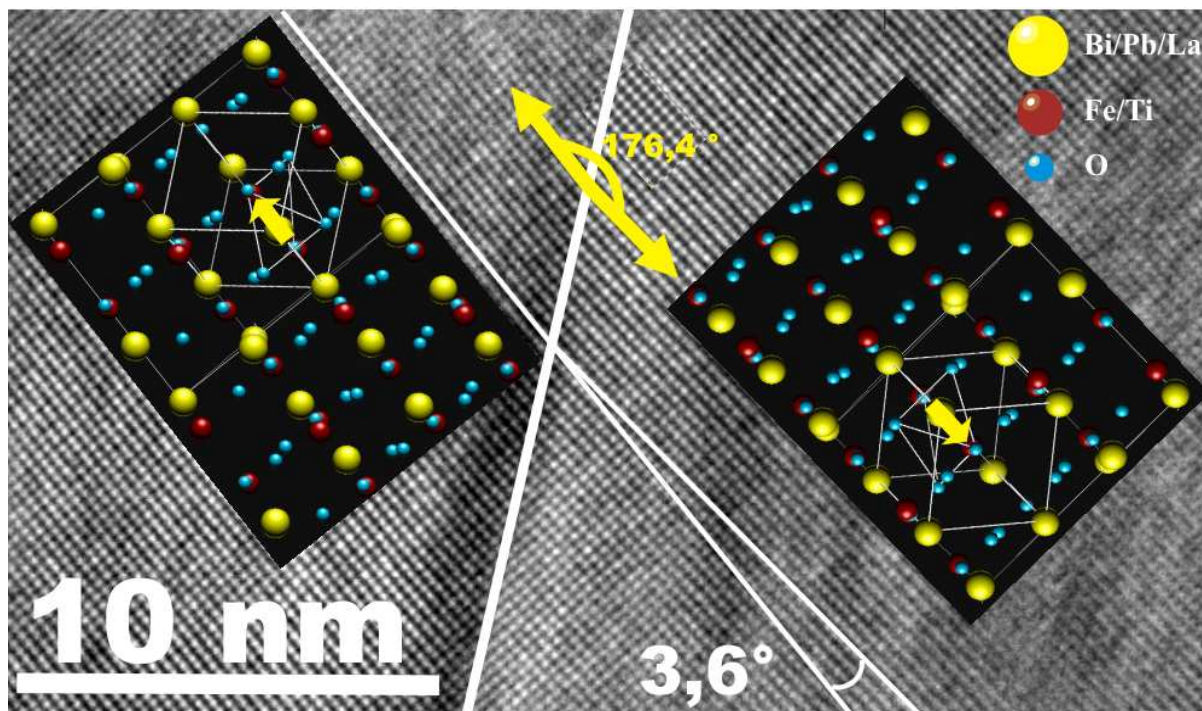


Figura 66 - Imagem ampliada da interface da estrutura com simetria romboédrica do $(0,6)BiFeO_3$ - $(0,4)PbTiO_3 + 3La$.

Por fim, a investigação foi completada com as análises por difração de elétrons da estrutura no entorno da interface, observada nas imagens de alta resolução. Essas análises são apresentadas na Figura 67, na qual foram apresentados dois quadros brancos para ilustrar as duas regiões de análise. O padrão de difração da estrutura romboedral orientada no eixo de zona [210] foi simulado com o uso do software “JEMS” e é apresentado na Figura 67 (b) com os principais índices referentes aos planos atômicos estudados nesse padrão de difração. O bom acordo entre o padrão de difração de elétrons [Figura 67 (c) e (d)] e o padrão simulado [Figura 67 (b)] confirmaram as análises anteriormente apresentadas. Na Figura 67 (c) é apresentado o padrão de difração de elétrons obtido da região de interface, representado pelo quadro (1) da Figura 67 (a). O padrão indicou duas estruturas com inclinação de $3,6^\circ$. No entanto, acreditou-se que na verdade essa inclinação é de $176,4^\circ$, assim como foi discutido acima. O padrão de difração da região próxima a interface [representada pelo quadro (1) Figura 60 (a)], porém obtido fora dessa região, é apresentado na Figura 60 (d). Novamente, o padrão de difração de elétrons observado foi referente a somente uma estrutura com simetria romboédrica orientada na direção [210].

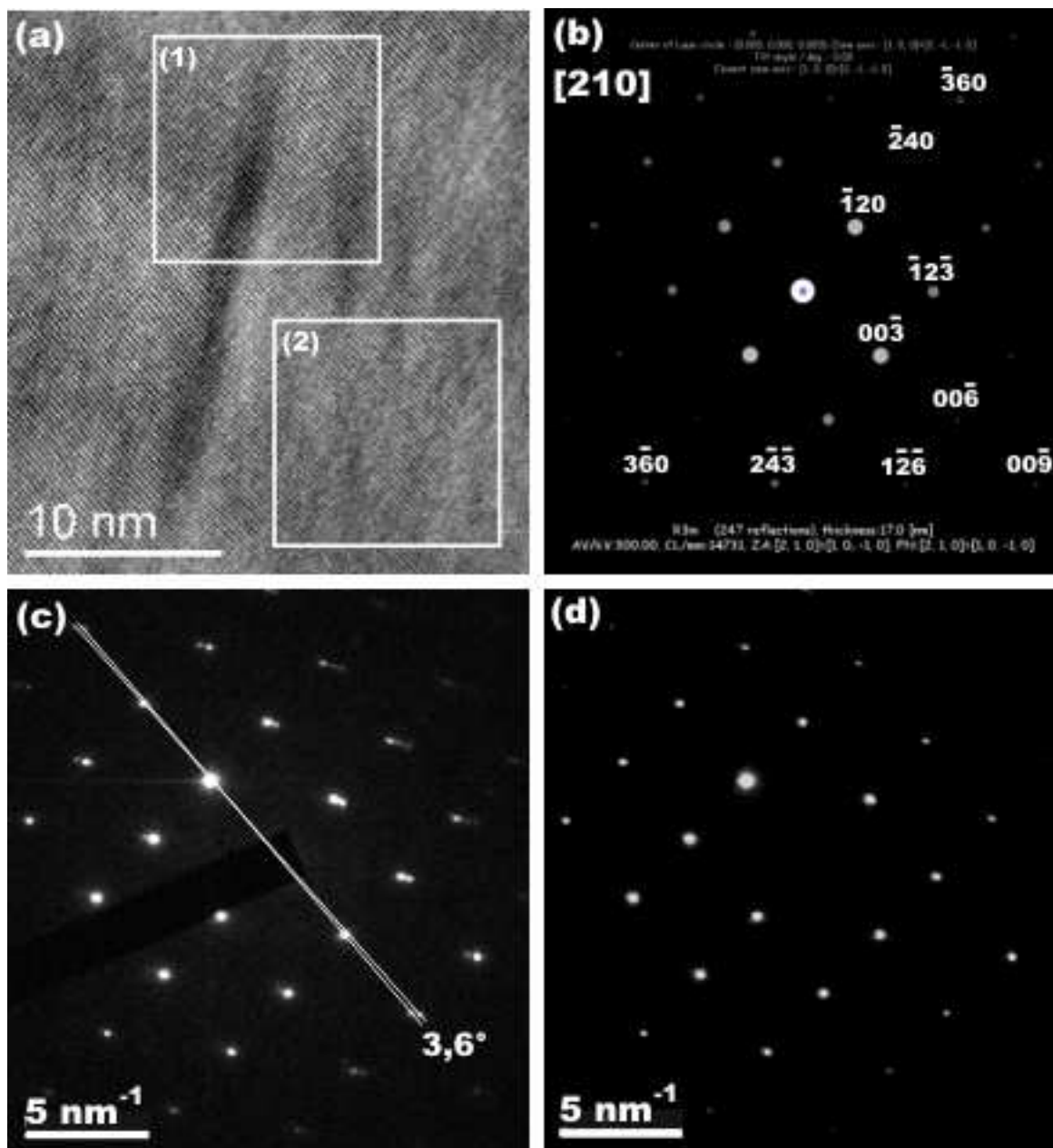


Figura 67 - Análise por difração de elétrons do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3La$. (a) imagem de alta resolução (b) simulação do padrão de difração (c) padrão de difração da região de interface (d) padrão de difração da região fora da interface.

5.2.4. Formação de domínios de 180° no grupo R3m

A experiência obtida das análises realizadas na estrutura com simetria tetragonal proporcionou um “caminho de atuação” para analisar a estrutura com simetria romboédrica. No entanto, a análise da estrutura com simetria romboédrica foi mais complexa que a tetragonal. Isso se deve ao fato de que quando se estuda as estruturas do cristal triclinico duas simetrias de rede podem ser observadas, a hexagonal e a romboédrica. Porém, a estrutura

polar que permite estudar o deslocamento do sítio *B* é aquela com simetria romboédrica. Dessa forma, o desafio dos estudos por microscopia de alta resolução nos sistemas de cristais ferroelétricos triclínicos era enxergar a simetria de rede romboédrica e apontar o deslocamento do sítio *B*.

As estruturas de domínios ferroelétricos também foram observadas na partícula com simetria romboédrica, entretanto, essas estruturas não foram claramente identificadas, pois o eixo de zona orientado [210], foi aquele que, dadas as limitações instrumentais, foi possível orientar, não favoreceu a visualização clara da orientação cristalográfica em que as celas unitárias estavam. Para apontar a direção dos momentos de dipolo elétrico nas imagens de alta resolução foi necessário utilizar técnicas auxiliares de simulações, as técnicas de simulação estrutural e simulações das imagens de alta resolução.

Os parâmetros estruturais, obtidos por refinamento Rietveld da estrutura com o grupo espacial $R3c$ foram utilizados na simulação das imagens de alta resolução com o software “JEMS” para identificar e descrever com maior precisão a posição das colunas atômicas nas imagens. Entretanto, devido a uma pequena discordância entre a imagem de alta resolução simulada e experimental, optou-se por simular também na direção [210] a imagem de alta resolução da estrutura com grupo espacial $R3m$. O resultado foi um melhor acoplamento entre as imagens de alta resolução, bem como um ótimo acordo entre os padrões de difração de elétrons simulado e experimental.

Também foi realizada a simulação estrutural do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$ com os dados obtidos por refinamento estrutural Rietveld da estrutura do grupo espacial $R3m$. Essa estrutura, simulada em projeções $3D$ foi também orientada na direção [210] e sobreposta as imagens de alta resolução, simulada e experimental. Em virtude do bom acordo dessa simulação com as imagens de alta resolução foi possível, destacando a simetria romboédrica interna a simetria hexagonal, apontar a direção e o sentido do vetor momento de dipolo elétrico do composto, nas imagens de alta resolução. No entanto, entre as duas orientações dos cristais, separadas pela interface (parede de domínio) observadas no eixo de zona [210], somente uma pequena inclinação de aproximadamente $3,6^\circ$ foi observada. Contudo, a inclinação entre domínios vizinhos separados por paredes não foi observada tão claramente quanto na simetria tetragonal. Porém, com a experiência adquirida nas análises da estrutura com simetria tetragonal, e devido ao fato de que uma rotação na imagem simulada de $176,4^\circ$ acopla perfeitamente a estrutura do outro lado da interface, foi possível inferir que a interface observada na partícula com simetria romboédrica era a parede de domínios ferroelétricos de 180° .

O surpreendente nesse resultado foi a orientação dos domínios ferroelétricos, ilustrados na Figura 68. As orientações obtidas surpreenderam porque, comumente, domínios de 180° são descritos ordenados antiparalelamente, como ilustra a Figura 68 (a). No entanto, os domínios revelados pelas imagens de alta resolução, apresentados aqui, foram dispostos em direções opostas [Figura 68 (b)].

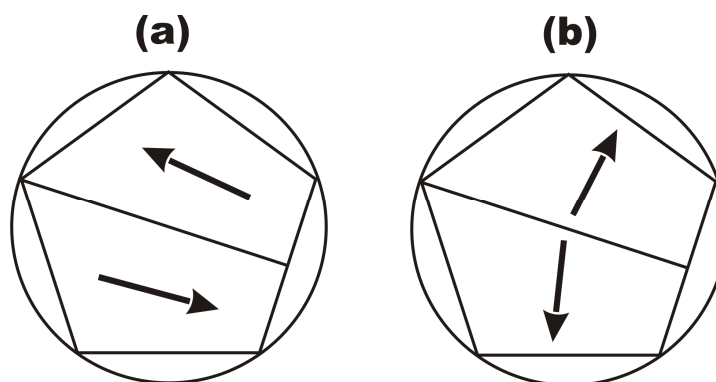


Figura 68 – Representação esquemática das orientações de domínios. (a) representação clássica “antiparalela” (b) representação observada no presente trabalho “oposta”.

Apesar das evidências apresentadas serem fortes, as amostras estudadas no presente trabalho deverão ser ainda submetidas a outras análises, tais como análises *in situ*, para melhor comprovação experimental. Uma dessas análises é o estudo em que as amostras serão submetidas a variação de temperatura no entorno da temperatura de transição ferroelétrica e observadas por HRTEM. Dessa forma, a formação das estruturas de domínios poderá ser acompanhada. Outra análise que pode ser realizada para observar a dinâmica das estruturas de domínios ferroelétricos é submeter as amostras a campos elétricos quando essas estiverem sendo observadas por HRTEM. Nessa análise, a mobilidade das paredes de domínios poderia ser estudada para desvendar, de forma direta, a dinâmica de tal movimento. No entanto, essas e outras análises ficarão como perspectivas de trabalhos futuros.

5.2.5. Resumo do tópico: O Contorno de Fases Morfotrópico

As análises por HRTEM foram conclusivas e apontaram uma interface entre duas direções cristalográficas da mesma estrutura, tanto para a simetria tetragonal quanto para a romboédrica. Em suma, o quadro que se apresenta após as análises por HRTEM apontou algumas mudanças na compreensão da relação propriedade/estrutura de compostos ferroelétricos na região do contorno de fases morfotrópico. O contorno de fases morfotrópico, no qual duas simetrias do mesmo material coexistem em cada partícula do material, não foi

observado no presente estudo. Ao invés disso, duas partículas possuindo estruturas com simetrias distintas, romboédrica e tetragonal, é que foram encontradas. Estruturas de domínio de 90° foram observadas na partícula com simetria tetragonal e domínios de 180° foram observados na partícula com simetria romboédrica. As dimensões desses domínios ferroelétricos, dimensões nanométricas, podem ser a causa das boas propriedades ferroelétricas e piezelétricas observadas macroscopicamente no sistema, como discutiremos adiante no tópico “Estrutura elétrica”.

5.3. Caracterizações Térmicas

O comportamento das propriedades físicas e da estrutura cristalina dos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La*, com relação a temperatura, foi estudado neste trabalho. Essas análises foram realizadas com o intuito de conhecer as temperaturas de aplicabilidade prática desses compostos, e também estudar os mecanismos físicos envolvidos nas transições das propriedades físico-estruturais que ocorrem em função da temperatura. Para tal finalidade, uma série de análises foi realizada, tais como: constante dielétrica, magnetização, difratometria de raios X e as mudanças do estado de polarização observadas nas curvas de susceptância elétrica, todas adquiridas com a variação de temperatura nas amostras.

Os resultados obtidos da parte real da constante dielétrica, adquiridos com a variação da temperatura nos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com diversas concentrações de *La*, são apresentados na Figura 69, de (a) a (f). As temperaturas de máxima constante dielétrica foram obtidas a partir das curvas derivadas das curvas de constante dielétrica, as quais são apresentadas nos quadros inseridos na Figura 69, de (a) a (f). As amostras com concentrações de 1, 3 e 5 % de *La* apresentaram os maiores valores para a constante dielétrica, respectivamente Figura 69 (a), (b) e (c). Além disso, dois pontos, ou picos, de máxima constante dielétrica foram observados para as amostras com essas composições. Coincidentemente, essas composições (1, 3 e 5 % de *La*) também apresentaram duas simetrias, romboédrica e tetragonal, como ilustrado nos resultados de difração de raios X [Figura 42 (a) - (c)]. Esse comportamento indicou que cada simetria transitou estruturalmente a temperaturas diferentes. O comportamento térmico da constante dielétrica em função do aumento da concentração do dopante *La* (10, 20 e 30 % de *La*) também é apresentado na Figura 69 (d), (e) e (f). Quando o sistema foi dopado com alta concentração de *La* ele

apresentou uma única simetria estrutural [Figura 42 (d) - (f)] e somente um ponto de máxima constante dielétrica foi observado.

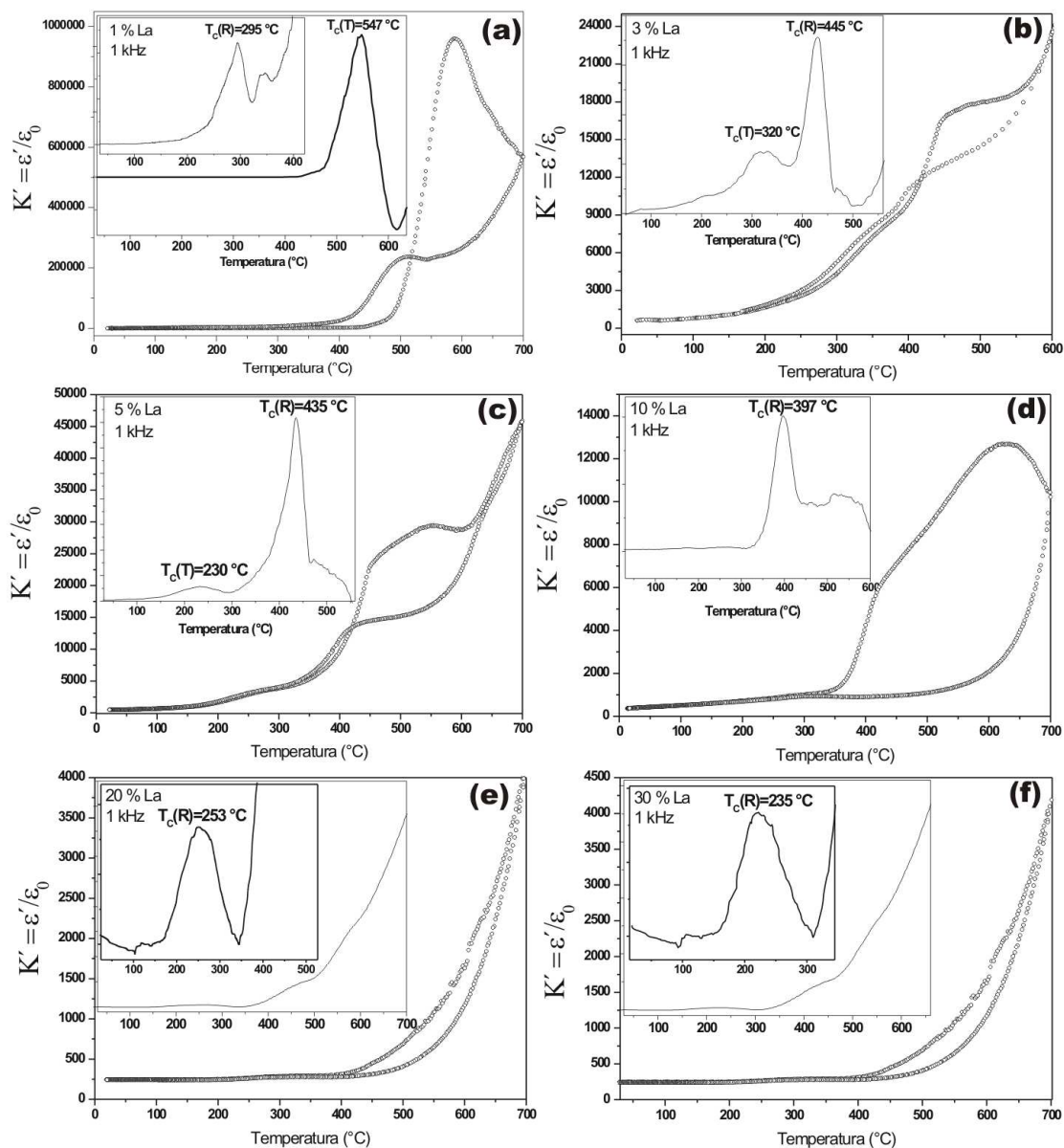


Figura 69 – Constante dielétrica em função da temperatura para amostras de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com La a 1 kHz. (a) 1 % de La (b) 3 % de La (c) 5 % de La (d) 10 % de La (e) 20 % de La (f) 30 % de La .

A temperatura de transição ferroelétrica, para ambas as simetrias de rede do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$, em função da concentração do dopante La , está apresentada na Figura 70. O volume percentual de fase, em função da concentração do dopante La , também é apresentado na Figura 70 (gráfico inserido). As temperaturas de transição puderam ser relacionadas a sua respectiva simetria de rede com base nas análises da intensidade dos picos de máxima constante dielétrica comparados com o volume percentual de fase da específica

simetria do composto. Por exemplo, o composto com 1 % de *La*, possuía 98 % da fase tetragonal e apenas 2 % da fase romboédrica [Figura 70 (gráfico inserido)]. Observando a intensidade dos picos de máxima constante dielétrica (Figura 69), faz sentido pensar que o pico mais intenso seja referente a transição estrutural que ocorre na simetria tetragonal, a qual compõem 98 % da amostra. Além disso, a obtenção dos padrões de difração em função da temperatura, para o composto dopado com 3 % de *La*, colaborou para determinar as temperaturas de transição de ambas as simetrias observadas nesse composto. De uma maneira geral, a temperatura ferroelétrica de Curie teve como tendência diminuir com o aumento da concentração de *La*.

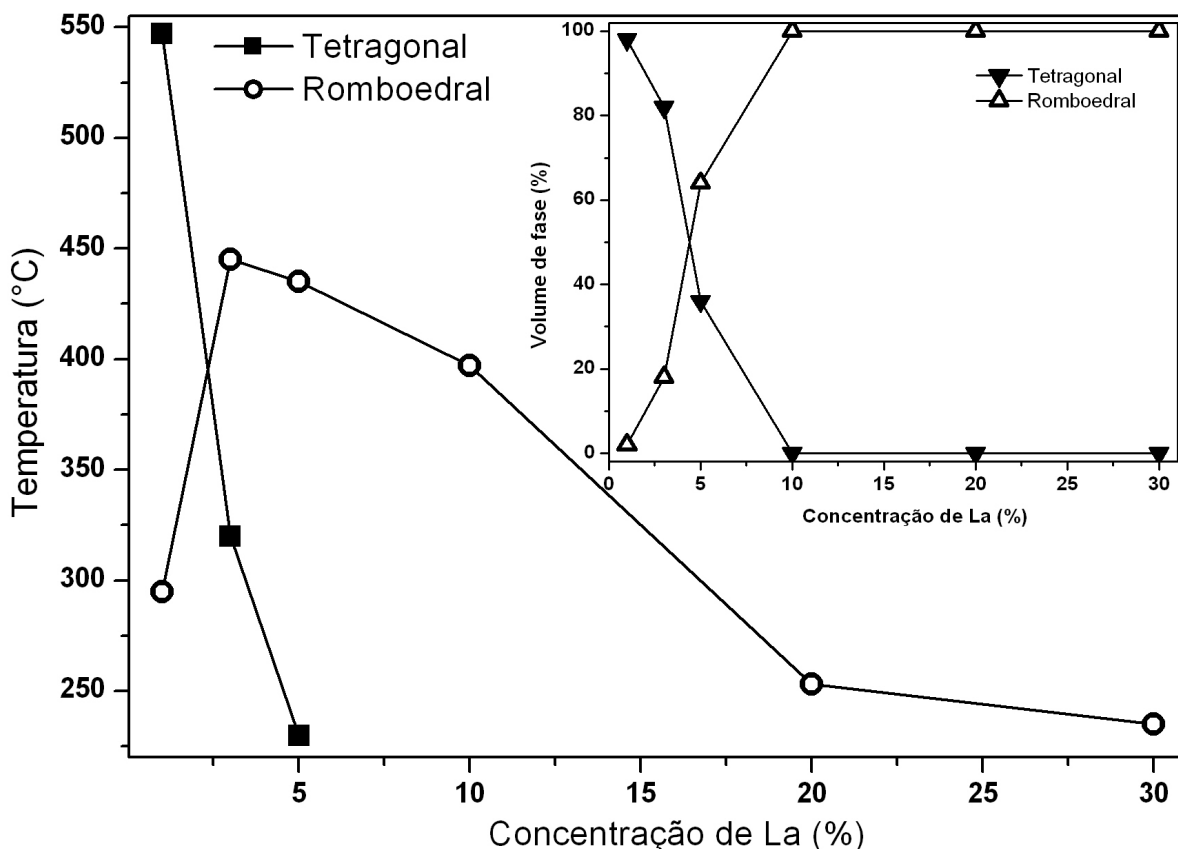


Figura 70 – Temperaturas de transição ferroelétrica em função da concentração de *La* para ambas as simetrias do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*. Gráfico inserido: Volume percentual de fase em função da concentração de *La*.

As curvas de magnetização, adquiridas com a variação da temperatura para o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*, são apresentadas na Figura 71. Essas curvas foram obtidas com o intuito de observar as temperaturas nas quais ocorreram mudanças no estado de magnetização. Os valores precisos dessas temperaturas foram mais bem visualizados com as derivadas das curvas de magnetização, as quais são também

apresentadas na Figura 71. Notoriamente, as duas únicas amostras nas quais as temperaturas de transição foram observadas foram as dopadas com 20 e 30 % de *La*. Coincidentemente, como será visto adiante no tópico 5.5 “Caracterizações Magnéticas”, somente essas composições apresentaram histereses magnéticas, oriundas de um comportamento “weak”-ferromagnético. As temperaturas em que ocorreram as mudanças no estado de magnetização aumentaram com o aumento da concentração de *La*. A temperatura na qual ocorreu a máxima variação na curva derivada da magnetização para a amostra dopada com 20 % de *La* foi 50 °C, enquanto que para a amostra com 30 % de *La* foi 80 °C. Assim, como não foram observadas transições magnéticas acima dessa temperatura, acreditou-se que as temperaturas de mudança de ordem magnética observadas eram referentes a transição do estado “weak”-ferromagnético para o estado paramagnético.

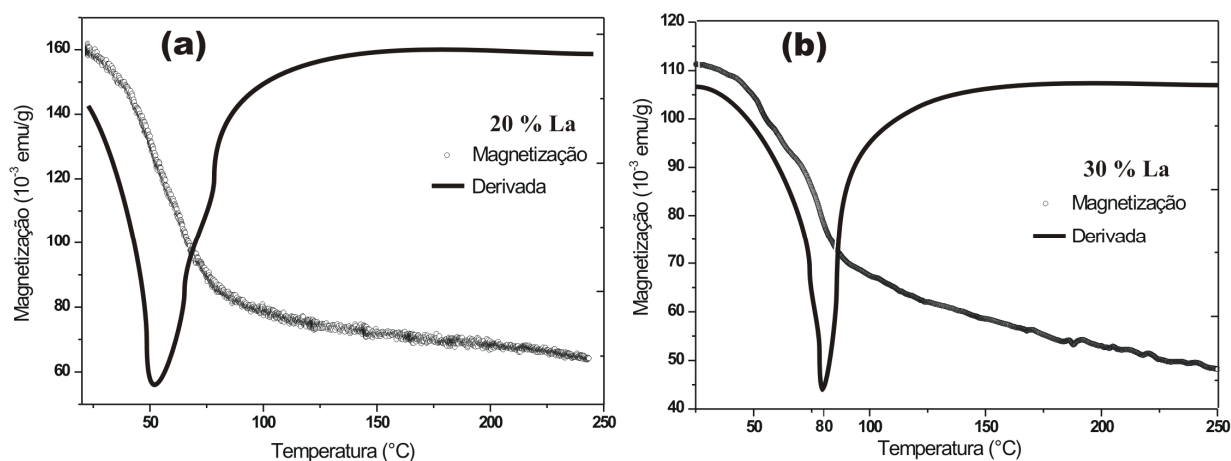


Figura 71 - Dependência da magnetização com a temperatura obtida para o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*, com 5 kOe. (a) 20 % de *La* (b) 30 % de *La*.

Os padrões de difração de raios X, adquiridos em função da temperatura no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\% La$ são apresentados na Figura 72. O padrão de difração observado à temperatura de 26 °C foi indexado com as estruturas perovskita com simetrias tetragonal e romboédrica. No entanto, com o aumento da temperatura, o padrão de difração de raios X se alterou, e um novo padrão pôde ser indexado com a simetria cúbica (500 °C). A mudança do padrão de difração ocorre entre as temperaturas de 300 °C a 500 °C, o que indicou que a transição estrutural ocorreu entre essas temperaturas. As temperaturas, nas quais as mudanças estruturais ocorreram, foram precisamente identificadas com os resultados de constante dielétrica adquiridas em função da temperatura, como apresentado na Figura 69 (b). Dois picos de máxima constante dielétrica foram observados, e como apresentado, esses dois pontos de máximo podem indicar que as simetrias tetragonal e romboédrica transitaram a temperaturas diferentes. De acordo com a intensidade dos picos de difração de raios X, a

estrutura com simetria tetragonal, quase desapareceu do padrão de difração obtido a 300 °C. Contudo, a 400 °C, ela desapareceu por completo do padrão de difração de raios X. Esse comportamento indicou que a temperatura na qual ocorreu um dos pontos de máxima constante dielétrica (pico menos intenso observado em torno de 320 °C) é a temperatura da transição estrutural na qual a simetria mudou de tetragonal para a cúbica. Consequentemente, a temperatura na qual ocorreu o segundo máximo de constante dielétrica (pico mais intenso entorno de 445 °C) é a temperatura da transição estrutural na qual a simetria mudou de romboédrica para a cúbica.

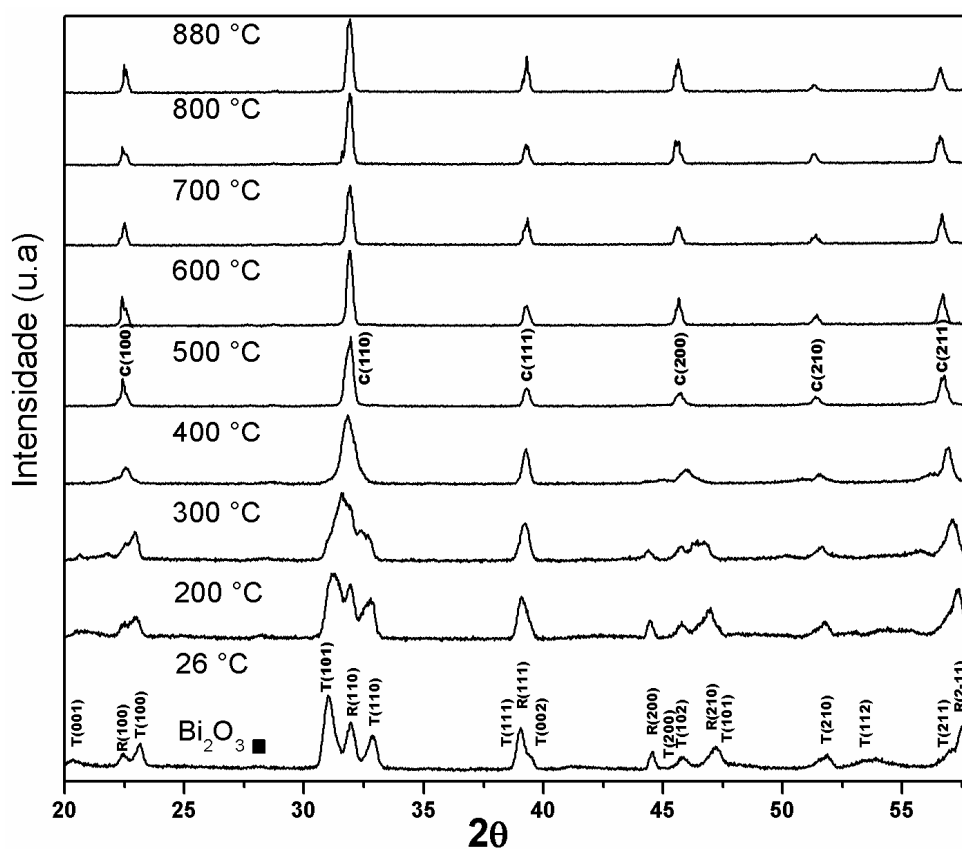


Figura 72 – Padrões de difração de raios-X obtidos do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% La$ em temperaturas distintas.

Complementando as análises, a susceptância elétrica, adquirida com a variação da frequência do sinal de prova e com a variação da temperatura do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% La$, está apresentada na Figura 73. Nesses resultados foram identificadas as frequências de ressonância fundamentais (valor de máxima susceptância) e a de anti-ressonância (valor de mínima susceptância). A temperatura na qual a frequência de ressonância e anti-ressonância desapareceu é a temperatura de transição ferroelétrica, na qual a amostra perdeu o estado de polarização elétrica. Essa temperatura, para a amostra dopada com 3% de *La*, ocorreu em torno de 325 °C. Ela coincidiu com a temperatura em que ocorreu

um máximo de constante dielétrica observada na Figura 69 (b), a qual foi associada com a temperatura de transição da estrutura com simetria tetragonal para a cúbica. Esse resultado pode ter indicado que a estrutura que polarizou, e que conseqüentemente apresentou as propriedades ferroelétricas e piezelétricas nas amostras estudadas, pode ser somente a estrutura com simetria tetragonal. No entanto, com o nível de resultados analisados aqui, a discussão ganha novamente um caráter meramente especulativo e os ensaios experimentais *em situ*, com as amostras inseridas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução sob campos elétricos ou variação de temperatura são cada vez mais necessários para o completo esclarecimento desse e de outros comportamentos apresentados por essas amostras.

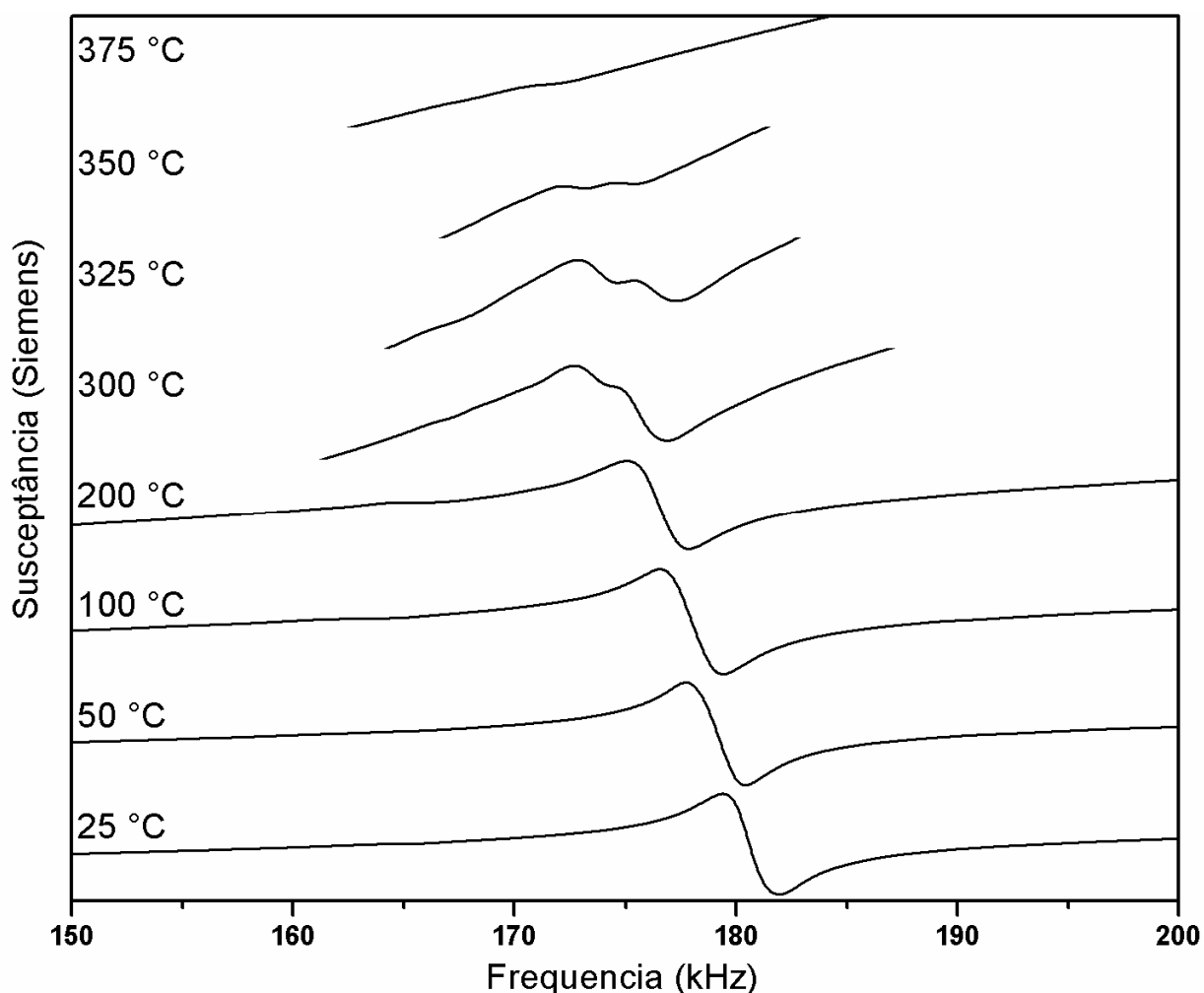


Figura 73 – Susceptância elétrica em função da frequência para o $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 3\% La$ em diversas temperaturas. Amostra polarizada com 2 kV/cm, a 70 °C por 0,5 h.

Os resultados obtidos com as análises do comportamento das propriedades físicas e da estrutura do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La* estão sintetizados em um diagrama de fases, apresentado na Figura 74. Os pontos cheios marcaram as temperaturas em

que as mudanças foram observadas experimentalmente, enquanto os pontos vazios, assim como as linhas pontilhadas e as tracejadas, são apenas guias visuais. As linhas tracejadas, que uniram os triângulos e os círculos cheios, demarcaram a separação da região cujo ordenamento elétrico se encontra no estado ferroelétrico, da região de estado paraelétrico. No entanto, os círculos cheios indicaram a transição estrutural da simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$) para a cúbica (grupo espacial $Pm-3m$) e os triângulos cheios marcaram a transição estrutural da estrutura com simetria romboédrica (grupo espacial $R3c$) para a cúbica. A linha pontilhada separou as regiões de ordenamento antiferromagnético e “weak”-ferromagnético da região que possuía ordem paramagnética. A linha tracejada e pontilhada, disposta verticalmente, separou a região “weak”-ferromagnética da região antiferromagnética. As regiões magnéticas foram separadas de acordo com as marcações dispostas nos quadros inseridos na Figura 74, ou seja, a região tracejada é paramagnética, a região quadriculada é antiferromagnética e a região em branco é “weak”-ferromagnética.

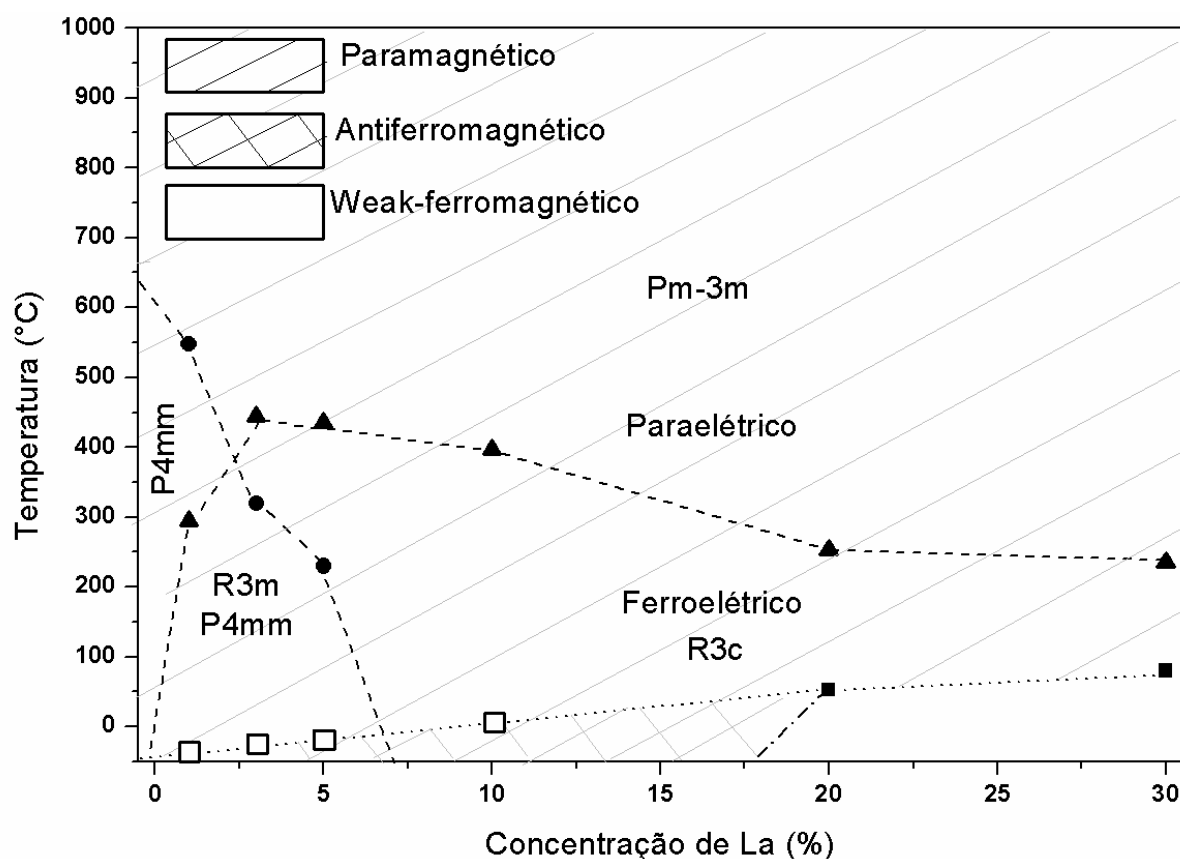


Figura 74 – Diagrama de fases estruturais, magnéticas e elétricas do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+x\%La$.

5.3.1. Síntese do tópico: Comportamento Térmico

As soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La* são compostos que se formaram em altas temperaturas, normalmente acima de 900 °C, e que possuem temperaturas de transição elétricas e magnéticas acima da temperatura ambiente. À temperatura ambiente, elas apresentaram estrutura perovskita, com simetrias romboedral, tetragonal ou em ambas as simetrias, dependendo da concentração de *La*. Em altas temperaturas, acima da temperatura de transição ferroelétrica de Curie (T_C), elas apresentaram simetria cúbica.

A permissividade elétrica “ ϵ ”, que pode ser entendida como a relação entre os deslocamentos do vetor de polarização elétrica que ocorrem em um material frente à aplicação de um campo elétrico externo, alcança o seu valor máximo na temperatura ferroelétrica de Curie [38]. Por esse motivo, observar a mudança nos valores da permissividade elétrica de um material com a variação de sua temperatura é um ótimo parâmetro para se medir sua temperatura de Curie. Além disso, para uma visualização mais simples das variações sofridas pela permissividade elétrica, é possível analisar a razão dessa permissividade pela sua equivalente medida no vácuo, a chamada constante dielétrica $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$. Outra consideração importante é que o vetor momento de dipolo elétrico, que descreve o centro de cargas negativas ao centro das cargas positivas em um material ferroelétrico, “chacoalha” (vibra/oscila) na presença de um campo elétrico alternado. A mobilidade desse vetor aumenta à medida que sua temperatura se aproxima da temperatura de Curie. Isso pode ser devido a maior mobilidade que o átomo do sítio *B*, no caso das perovskitas, adquire com o aumento da temperatura e/ou a mobilidade de domínios ferroelétricos. Ao transpor a temperatura de Curie o sistema muda para uma estrutura com simetria cúbica e o átomo do sítio *B* adquire posição estável no centro da estrutura, perdendo assim a polarização da cela unitária. Nesse momento,

a permissividade elétrica diminui e um pico de máxima constante dielétrica pode ser observado na temperatura em que ocorre a transição.

Nas soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La* a temperatura ferroelétrica de Curie diminuiu com o aumento da concentração de *La*. Esse fenômeno pode ser atribuído ao enfraquecimento da ligação química entre os átomos do sítio *A* e os oxigênios, promovida pela substituição dos átomos do sítio *A* (*Bi* e *Pb*) por *La*. De fato, teorias modernas publicadas em estudos recentes [2,32,82], especulam que ambos os átomos *Bi*(6*s*) e *Pb*(6*s*), quando se ligam com o *O*(2*p*), formam ligações covalentes hibridizadas e possível formação dos pares de elétrons solitários (Lone-Pairs), que faz aumentar a força dessa ligação, distorce a estrutura e conduz a amostra para as simetrias tetragonais e ou romboédricas. No entanto, quando o *La* ocupou o sítio *A* e formou ligação química com o oxigênio a força das ligações *A-O* diminuíram, na média, seu caráter híbrido e alguns pares de elétrons solitários ativos podem ter sido “desativados”, enfraquecendo a ligação. De fato, estudos por primeiros princípios indicam que os elétrons não se encontram localizados ao redor dos átomos de *La*, no sítio *A*, em contraste com Lone-Pairs esfericamente distribuídos ao redor dos átomos de *Bi* [36]. Assim a ligação *A-O* é forte suficientemente para distorcer a estrutura, quando contém átomos de *Bi* no sítio *A* e fraca quando contém átomos de *La*. Uma consequência direta do enfraquecimento das ligações químicas quando átomos de *La* são utilizados é que energias térmicas menores foram necessárias para superar essas ligações. Com isso, a estabilidade térmica da estrutura das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La* diminuiu com o aumento da concentração de *La*, e o sistema transita do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico em temperaturas menores.

Outra observação, que pode ser bastante relevante para as pretensões do presente trabalho, foi um possível vínculo da polarização elétrica com, somente, a estrutura com simetria tetragonal. Essa ligação foi observada comparando os resultados obtidos com as

curvas de susceptância e de DRX, ambas em função da temperatura. As ressonâncias na curva de susceptancia desapareceram, indicando uma mudança do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico, a temperaturas próximas às que também desapareceu o padrão de difração de raios X da simetria tetragonal. Esse fato pode ser um indicativo de que a polarização elétrica macroscópica somente ocorreu na estrutura com simetria tetragonal. No entanto, outras análises deverão ser feitas para que tal ligação seja confirmada.

Por fim, a temperatura na qual ocorreu a mudança do estado magnético de “weak”-ferromagnético para o estado paramagnético somente foi obtida para as amostras dopadas com 20 e 30 % de *La*. O motivo pelo qual somente estas duas estruturas apresentaram mudança de estado magnético nas curvas de magnetização adquiridas com o aumento da temperatura foi que somente essas composições se encontravam no estado “weak”-ferromagnético à temperatura ambiente. As demais composições possivelmente estavam no estado antiferromagnético, como indicou o resultado da difração de nêutrons para a amostra dopada com 5 % de *La*. Porém uma transição magnética não foi observada provavelmente devido à pequena energia vinculada a essa mudança de estado magnético. Principalmente porque no presente trabalho as caracterizações magnéticas foram realizadas usando a técnica de magnetometria de amostra vibrante, a qual tem menor poder de detecção que outras técnicas existentes. A energia vinculada às mudanças magnéticas deve ser pequena, especulando com base nos ângulos da ligação de super-troca. Todavia, essa e outras discussões serão promovidas com mais detalhes no tópico 5.5 “Caracterizações Magnéticas”.

5.4. Caracterizações Elétricas

Os estudos relativos às propriedades elétricas tiveram fundamental importância para as pretensões do presente trabalho, que eram elucidar os mecanismos físicos/estruturais que conferiram ao material estudado as propriedades ferroelétricas e piezelétricas observadas. Mecanismos esses que podem, por comparação, ser também atribuídos aos demais óxidos ferroelétricos, com estruturas perovskita. Para tanto, os estudos foram conduzidos investigando a condução elétrica das amostras em função da concentração de *La*, seguido das análises das curvas de polarização elétrica induzida por campo elétrico e das caracterizações piezelétricas. Os cálculos dos vetores polarização, efetuados com as informações estruturais fornecidas pelos refinamentos Rietveld, também serão apresentados e discutidos.

As curvas de resistividade elétrica das amostras, obtidas em função do tempo, são apresentadas na Figura 75. A dependência temporal da resistividade elétrica foi analisada com o intuito de obter o estado de equilíbrio elétrico das amostras, no qual o campo elétrico de prova forneceu energia para que todos os mecanismos de condução elétrica pudessem ser ativados e o valor de resistividade elétrica se tornasse constante. As curvas de resistividade elétrica indicaram que as três primeiras composições estudadas nesse trabalho, 1, 3 e 5 % de *La*, são as composições de maior resistividade elétrica, da ordem de $10^9 \Omega.m$. Por terem alcançado essas ordens de resistividade elétrica, as amostras com as composições 1, 3 e 5 % de *La* suportaram os altos campos elétricos necessários ao processo de polarização elétrica quando foram submetidas às análises ferroelétricas e piezelétricas. No entanto, as demais composições apresentaram relativa “baixa” resistividade elétrica, da ordem de $10^6 \Omega.m$.

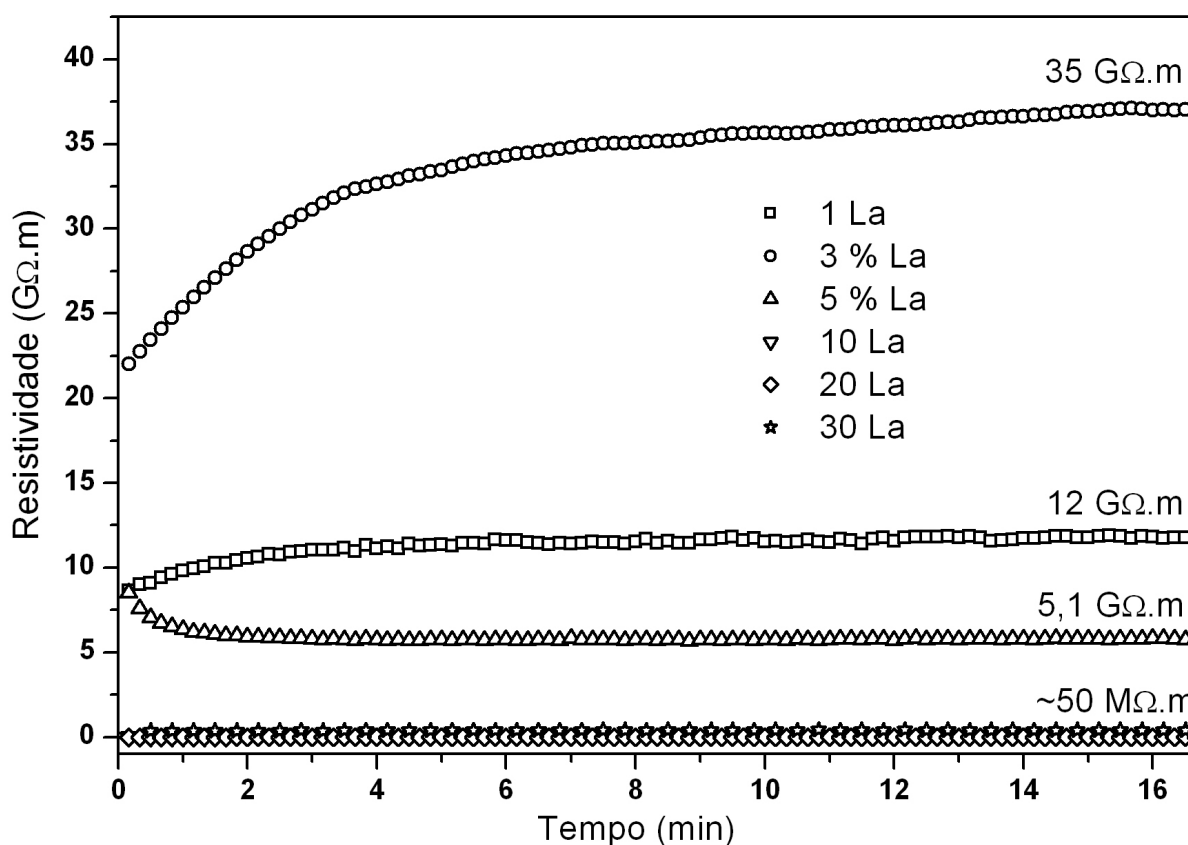


Figura 75 – Resistividade elétrica em função do tempo, obtida do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*.

As análises dos resultados de resistividade elétrica em função do tempo permitiram fazer alguns apontamentos com relação aos prováveis mecanismos de condução elétrica das amostras estudadas. A condutividade elétrica do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La* pode ser comparada à de um sistema no limite de semicondutor para isolante, com baixa

cocentração de portadores de carga. Nesse sistema a dopagem com *La* foi usada para controlar a quantidade de portadores de carga.

Os íons La^{3+} substituem os íons do sítio *A*, Bi^{3+} e/ou Pb^{2+} , e de acordo com as regras de Goldschmidt [83] devido a seu raio iônico menor e sua carga elétrica maior, ele deve substituir preferencialmente os íons Pb^{2+} . Os íons de $Bi^{3+}(6s^2,6p^3)$ possuem 5 elétrons na última camada, os íons de $Pb^{2+}(6s^2,6p^2)$ possuem 4 elétrons e os íons de $La^{3+}(6s^2)$ possuem apenas 2 elétrons. Substituir os íons de Pb^{2+} e/ou de Bi^{3+} por La^{3+} implicará na ausência de elétrons nas ultimas camadas o que ocasionará portadores de carga positivos, assim como ocorre no semiconductor silício dopado com índio, gálio, boro ou alumínio [84]. Dessa forma, quanto mais íons de Pb^{2+} e/ou de Bi^{3+} forem substituídos por La^{3+} mais portadores de carga positivos deverão ser criados. A hipótese levantada aqui, para entender os mecanismos de condução elétrica nesse sistema, é a seguinte: o sistema deveria estar inicialmente, com 1 % de *La*, em uma configuração eletrônica onde os portadores de carga existentes eram negativos. Com a substituição dos íons Pb^{2+} e/ou de Bi^{3+} por íons de La^{3+} o sistema deve ter adquirido uma configuração elétrica com portadores de cargas positivos, os quais devem ter aniquilado (aprisionado ou equilibrado) os portadores de cargas negativos. O melhor estado de equilíbrio eletrônico, nesse sistema, deve ter sido alcançado com 3 % de *La*, pois o valor mais alto de resistividade elétrica foi observado nessa composição. Com o aumento da quantidade de íons de La^{3+} a configuração eletrônica se inverte, e o sistema deve ter adquirido portadores de carga positivos. E assim, para as concentrações acima de 5 % de *La*, a concentração de portadores de cargas positivos deve ter aumentado o suficiente para que o sistema se encontre no limite de semiconductor para condutor. Provavelmente, este pode ter sido o motivo pelo qual os valores de resistividade elétrica observados nas amostras com essas concentrações foram “baixos”.

As curvas de polarização elétrica induzida por campo elétrico são apresentadas na Figura 76. Essas curvas, de (a) a (f) são, respectivamente, referentes às amostras com concentrações de 1 a 30 % de *La*. O ordenamento elétrico característico de materiais ferroelétricos, o qual foi observado nas curvas de histerese ferroelétrica, somente foi notado para as concentrações de 3 e 5 % de *La*. A amostra dopada com 1 % de *La*, apesar de ter suportado altos campos elétricos (~ 40 kV/cm), não apresentou uma curva de histerese tipicamente ferroelétrica [Figura 76 (a)]. O comportamento apresentado na sua curva de polarização induzida por campo foi o comportamento característico de um sistema paraelétrico. As curvas características de compostos ferroelétricos, com saturações da polarização elétrica em altos campos elétricos, somente foram observadas para as amostras

dopadas com 3 e 5 % de *La* [Figura 76 (b) e (c)]. Nas demais composições (10, 20 e 30 % de *La*), as curvas de polarização elétrica induzidas por campo elétrico ficaram comprometidas, pois as amostras não suportaram altos campos elétricos. As curvas arredondadas, sem saturação da polarização, observadas na Figura 76 (d), (e) e (f), são curvas características de sistemas condutivos.

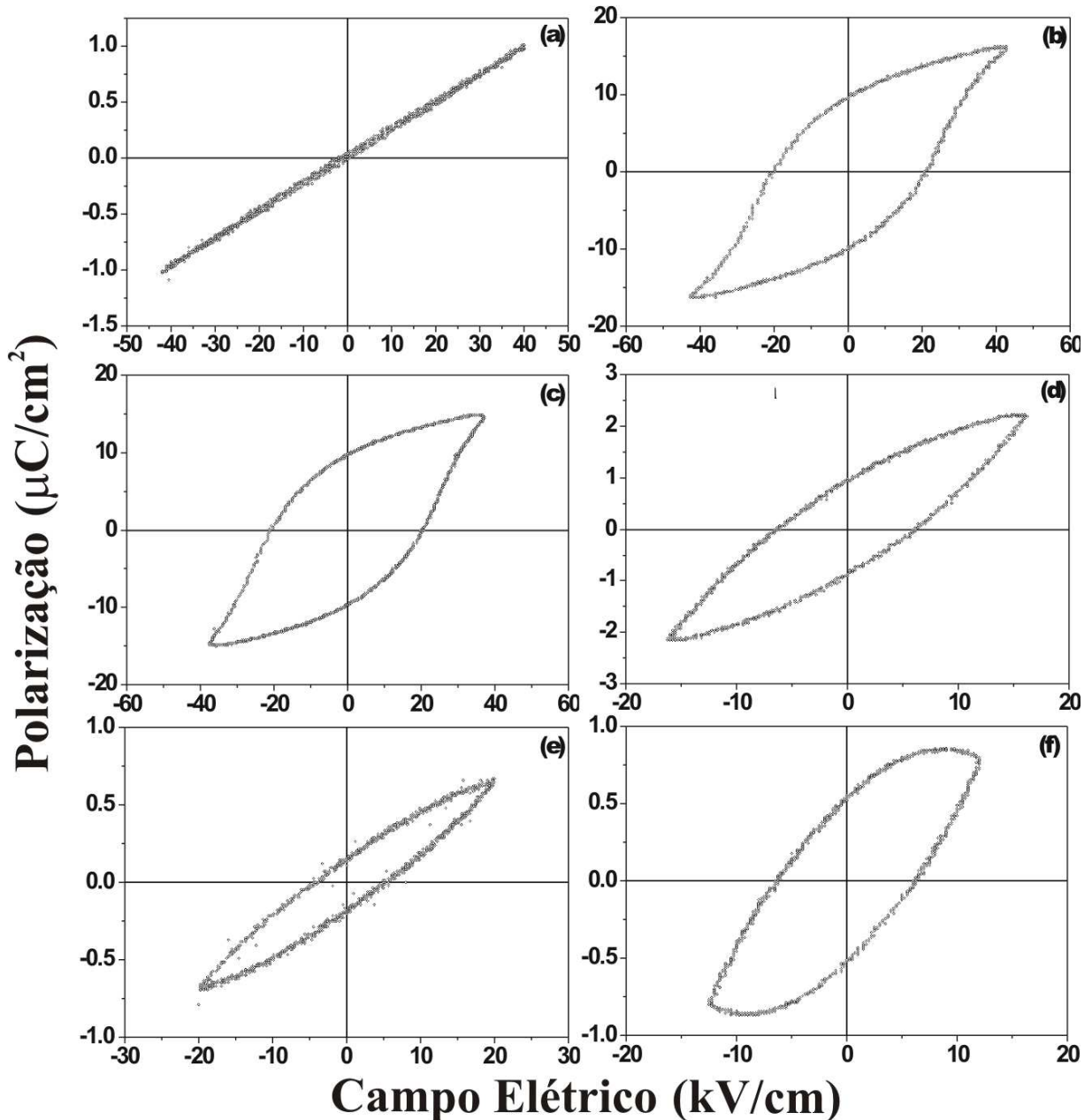


Figura 76 – Curvas de polarização como função do campo elétrico aplicado, adquiridas com a frequência de 30 Hz, para o $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ dopado com *La*. (a) 1 % de *La* (b) 3% de *La* (c) 5 % de *La* (d) 10 % de *La* (e) 20 % de *La* (a) 30 % de *La*.

No contexto mostrado acima, a amostra dopada com 1 % de *La* suportou altos campos elétricos, como era de se esperar, em função da sua elevada resistividade. Porém, o estado de polarização elétrica macroscópica não foi observado. O comportamento elétrico observado foi

típico de um sistema paraelétrico, no qual os dipolos elétricos existem, porém, não possuem uma ordem macroscópica bem estabelecida. Nesses sistemas, a aplicação de campo elétrico ordena o sistema, o que aumenta o grau de polarização e quando o campo elétrico é retirado a interação entre dipolos não tem força suficiente para manter o sistema ordenado. Esse comportamento demonstra a complexidade que existe para se ordenar estados de polarização elétrica macroscópicos, os quais podem ser vistos nas curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico. A amostra com 1 % de *La* possuía ambas as simetrias estruturais, cristalitos/domínios ferroelétricos nanométricos e momento de dipolo elétrico por cela unitária, como será demonstrado adiante. No entanto, essa amostra não apresentou ordem elétrica macroscópica. A ausência de ordem macroscópica pode estar vinculada à energia de ligação dos átomos nas celas unitárias. De fato, a energia para reorientar os dipolos elétricos por cela unitária pode ser maior que a energia relacionada com a quebra de rigidez dielétrica^{xii}. Assim, com o aumento do campo elétrico, ao qual a amostra é submetida, a rigidez dielétrica se rompe antes de vencer a barreira energética necessária para ordenar (reorientar domínios ferroelétricos) a amostra eletricamente. Essa barreira energética pode ter sido proveniente das ligações químicas existentes nos compostos que, com o aumento da dopagem dos átomos do sítio *A* com *La*, são enfraquecidas e com isso o campo elétrico tem energia suficiente para romper tal barreira e ordenar o sistema eletricamente. Isso explicaria porque nas amostras dopadas com 3 e 5 % de *La*, o estado de ordem ferroelétrica teria sido observado nas curvas de polarização elétricas. No entanto, com o aumento da dopagem com *La*, um “efeito colateral” ocorreu, e as amostras se tornaram condutivas. Ou seja, o estado de polarização elétrica não pôde ser ativado nessas amostras, pois o campo elétrico aplicado às amostras com concentrações de *La* superiores a 5 % ativou o movimento dos portadores de cargas elétricas antes de vencer a citada barreira energética.

O momento de dipolo elétrico por cela unitária foi calculado a partir dos dados (posições atômicas, estrutura, volume da estrutura, etc.) obtidos do refinamento estrutural Rietveld. O cálculo foi realizado segundo o modelo matemático descrito no tópico 3.3 “Cálculo do vetor polarização”, que descreve, por meio das posições médias dos átomos na cela unitária, um vetor que liga o centro das cargas positivas ao centro das cargas negativas. Assim, foram obtidos o módulo, a direção e o sentido do vetor polarização elétrica por cela unitária e esses resultados estão listados na Tabela 8. Nessa tabela estão listados também a

^{xii} Rigidez dielétrica pode ser entendida como um valor limite de campo elétrico suportado por um meio físico para a ionização de seus átomos e consequente mudança do estado isolante para condutor.

concentração de *La*, a estrutura/simetria que a amostra se encontra e o volume dessa estrutura na amostra estudada. Além disso, também são apresentados na Tabela 8 o vetor polarização “ \vec{P} ”, o módulo do vetor polarização “*P*”, a polarização por volume de fase ($P_{Vol} = P \cdot Vol/100$) e polarização total “ P_{Tot} ”. A polarização por volume de fase é um “guia visual” dos estados de polarização e foi obtida fazendo pelo produto da polarização “*P*” que cada fase apresenta pelo seu respectivo volume percentual na amostra. A polarização total, foi obtida por meio da soma das polarizações por volume de fase na amostra, referente a cada simetria [$P_{Vol} (R3c) + P_{Vol} (P4mm)$]. Diferentemente do que foi visto macroscopicamente nas curvas de polarização, os resultados obtidos do cálculo de polarização por cela unitária indicaram que todos os compostos estudados neste trabalho possuem momento de dipolo elétrico por cela unitária. Entretanto, seguindo o que foi observado macroscopicamente, as composições com 3 e 5 % de *La* apresentaram os maiores valores de polarização por cela unitária.

Tabela 8 – Parâmetros relativos ao cálculo de momento de dipolo elétrico por cela unitária no composto (0,6)BiFeO₃-(0,4)PbTiO₃ dopado com *La*. Concentração de lantânio, estrutura, volume percentual da estrutura na amostra “Vol”, vetor polarização “ \vec{P} ”, polarização por cela unitária “*P*”, polarização por volume de fase “ P_{Vol} ” e polarização total “ P_{Tot} ”.

Concentração (% <i>La</i>)	Estrutura	Vol (%)	\vec{P}	<i>P</i> ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{Vol} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_{Tot} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1	P4mm	98	$0,00\hat{a}_1 + 0,00\hat{a}_2 + 0,53\hat{a}_3$	79,27	77,6846	79,79
1	R3m	2	$0,62\hat{a}_1 + 0,62\hat{a}_2 + 0,62\hat{a}_3$	109,95	2,106	
3	P4mm	82	$0,00\hat{a}_1 + 0,00\hat{a}_2 + 0,67\hat{a}_3$	101,37	83,1234	107,7528
3	R3m	18	$0,51\hat{a}_1 + 0,51\hat{a}_2 + 0,51\hat{a}_3$	138,10	24,6294	
5	P4mm	36	$0,00\hat{a}_1 + 0,00\hat{a}_2 + 0,53\hat{a}_3$	79,01	28,4436	115,1444
5	R3c	64	$0,28\hat{a}_1 + 0,47\hat{a}_2 + 0,66\hat{a}_3$	135,47	86,7008	
10	R3c	100	$0,26\hat{a}_1 + 0,31\hat{a}_2 + 0,36\hat{a}_3$	84,59	84,59	84,59
20	R3c	100	$0,22\hat{a}_1 + 0,31\hat{a}_2 + 0,39\hat{a}_3$	87,04	87,04	87,04
30	R3c	100	$0,24\hat{a}_1 + 0,33\hat{a}_2 + 0,41\hat{a}_3$	93,52	93,52	93,52

Os cálculos usados para obter os vetores polarização elétrica de cada composição estudada nesse trabalho indicaram o comportamento polar das celas unitárias. Do ponto de vista microscópico, um vetor pode ser utilizado para descrever a direção de polarização elétrica em uma cela unitária de um material ferroelétrico. Esse vetor, segundo os conceitos físicos que descrevem um dipolo elétrico [64], deve ligar o centro de cargas elétricas positiva ao centro de cargas elétricas negativas em uma cela unitária de um material ferroelétrico. Nos compostos ferroelétricos a direção de polarização é bastante conhecida e é intrinsecamente ligada a simetria estrutural do material. Por exemplo, compostos ferroelétricos com simetria estrutural tetragonal têm seu vetor polarização na direção [001], ao passo que compostos com simetria romboédrica têm os vetores polarização na direção [111]. Entretanto, nos cálculos de

polarização elétrica realizados no presente trabalho, as direções de polarização encontradas para as estruturas com simetria romboédrica (grupo espacial $R3c$) das amostras de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com La , não foram exatamente nessas direções. Isto se deve, especificamente, a um grau de liberdade a mais na posição “y” do oxigênio presente na estrutura com simetria romboédrica do grupo espacial $R3c$. Esse grau de liberdade implicou diretamente em uma mudança na direção de polarização. Porém, as direções de deslocamento do átomo do sítio B , obtidas no presente trabalho, ocorreram na direção [111], como era de se esperar. Os vetores que descreveram a posição média dos átomos do sítio B a partir da origem da cela unitária, obtidos por refinamento estrutural Rietveld, são listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros relativos ao cálculo de momento de dipolo elétrico por cela unitária no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com La . Concentração de lantânio, estrutura, volume percentual da estrutura na amostra “Vol”, vetor que descreve a posição dos átomos do sítio B na cela unitária “ r_B ”.

Concentração (% La)	Estrutura	Vol (%)	\vec{r}_B (Å)
1	R3m	2	$0,87\hat{a}_1 + 0,87\hat{a}_2 + 0,87\hat{a}_3$
3	R3m	18	$0,19\hat{a}_1 + 0,19\hat{a}_2 + 0,19\hat{a}_3$
5	R3c	64	$0,87\hat{a}_1 + 0,87\hat{a}_2 + 0,87\hat{a}_3$
10	R3c	100	$0,89\hat{a}_1 + 0,89\hat{a}_2 + 0,89\hat{a}_3$
20	R3c	100	$0,89\hat{a}_1 + 0,89\hat{a}_2 + 0,89\hat{a}_3$
30	R3c	100	$0,90\hat{a}_1 + 0,90\hat{a}_2 + 0,90\hat{a}_3$

É importante lembrar que esse desvio do vetor polarização com relação a direção [111], observado por meio dos cálculos apresentados neste trabalho, foi observado somente para as estruturas com grupo espacial $R3c$. A estrutura com a simetria romboédrica de grupo espacial $R3m$ apresentou o vetor polarização elétrica na direção esperada [111], assim como os vários trabalhos que estudaram os compostos $Pb[Zn,Ti]O_3$, entre outros [55,85]. A estrutura com simetria romboédrica do grupo espacial $R3m$, tem a posição “y” dos átomos de oxigênio atrelada a posição “x” por meio de “ $y = -x$ ”, e por isso, nessa estrutura, o vetor de polarização encontra-se, de fato, na direção [111].

Os cálculos de polarização também foram realizados para as estruturas com simetria tetragonal do grupo espacial $P4mm$. Nesses cálculos, no entanto, a direção de polarização foi observada na direção esperada, ou seja [001], em acordo com os vários trabalhos já publicados na literatura [34,85].

O módulo dos vetores polarização elétrica também foram obtidos por meio dos cálculos de momento de dipolo elétrico por cela unitária. Esses revelaram que todas as composições estudadas neste trabalho apresentaram momento de dipolo elétrico por cela

unitária, com polarizações da ordem de $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para as amostras com 1, 10, 20 e 30 % de *La* e superior a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para as amostras com 3 e 5 % de *La*. No entanto, somente as composições com 3 e 5 % de *La* apresentaram resposta ferroelétrica macroscopicamente observável. Novamente, os resultados indicaram que a resposta macroscópica estava vinculada a um conjunto de fatores em equilíbrio, ou seja, várias propriedades associadas devem tornar a amostra ferroelétrica.

A polarização elétrica macroscópica observada nas curvas de histerese ferroelétrica nas composições de 3 e 5 % de *La*, é da ordem de 10 % desses valores. Isso era esperado, pois uma série de fatores impede que todos os momentos de dipolo elétrico, assim como todos os domínios ferroelétricos, sejam alinhados ao mesmo tempo. Estatisticamente, somente uma parte desses domínios é, de fato, alinhado na direção do campo elétrico aplicado.

A amostra com 3 % de *La* apresentou resistividade elétrica suficiente para suportar os altos campos elétricos necessários para polarizar um material ferroelétrico policristalino. Por isso, ela foi exposta a esses altos campos elétricos de polarização ($\sim 2 \text{ kV}/\text{mm}$) e a comprovação experimental dessa polarização foi obtida com os resultados adquiridos nas curvas de admitância em função da frequência. Essas curvas para o $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3+3\%\text{La}$ são apresentadas na Figura 77. Elas foram obtidas com o objetivo de se conhecer as frequências de ressonância e de anti-ressonância, as quais somente são vistas em amostras polarizadas. Utilizando as frequências de ressonância e anti-ressonância os coeficientes piezelétricos puderam ser calculados com a aplicação do método de ressonância em amostras com quatro condições de contorno distintas [23], apresentadas na Figura 77.

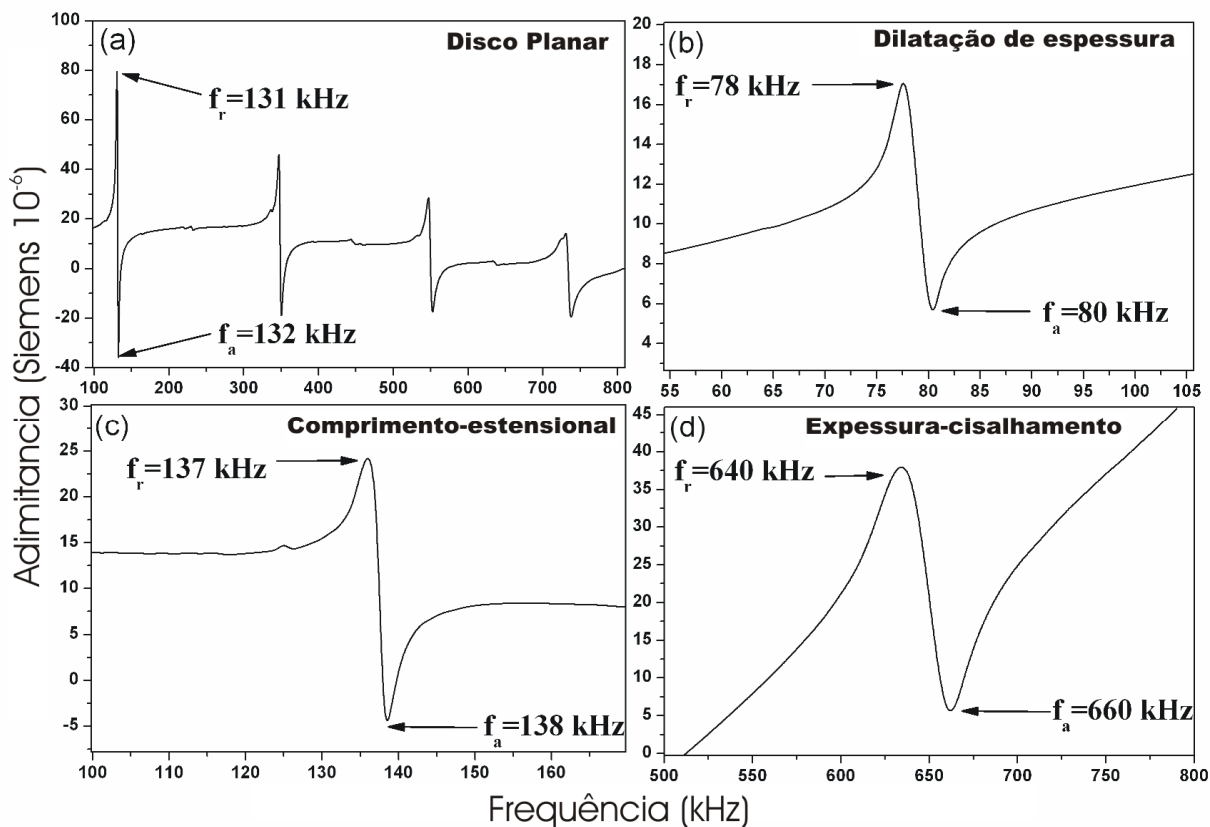


Figura 77 – Admitância em função da frequência $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$. (a) Medida realizada no disco (b) Medida realizada na barra 1 (c) Medida realizada na barra 2 (d) Medida realizada na barra 3.

Os resultados da caracterização piezométrica obtidos para o composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3\%La$, utilizando o método de ressonância, são listados na Tabela 10. Os valores obtidos são referentes a uma média de três caracterizações piezométricas realizadas com três lotes distintos de amostras. O desvio médio obtido com essas caracterizações foi calculado e seu valor foi estipulado em aproximadamente 10 %. Todos esses resultados encontram-se publicados e discutidos em detalhes nos trabalhos prévios [23,58].

Tabela 10 – Coeficientes piezelétricos, mecânico e elástico do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+ 3 \% La$. “ ρ ” densidade, “ σ ” razão de Poisson, “ ϵ/ϵ_0 ” constante dielétrica relativa, “ $\tan(\delta)$ ” fator de dissipação, “ N ” constante de frequência, “ k ” fator de acoplamento eletromecânico, “ d, g, e, h ” coeficientes piezelétricos, “ S ” complacência elástica ou coeficientes elásticos, “ C ” rigidez elástica e “ Q_M ” fator de qualidade mecânica.

Coefficients	HE-BFPT60/40	Coefficients	HE-BFPT60/40
ρ (kg/m ³)	7476	h_{33} (x10 ⁻⁸ Vm/N)	2.31
σ	0.33	h_{15} (x10 ⁻⁸ Vm/N)	17.2
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	488.0	S_{11}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	12.9
$\epsilon_{33}^S / \epsilon_0$	404.2	S_{33}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	11.9
$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	594.0	S_{55}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	31.9
$\epsilon_{11}^S / \epsilon_0$	436.0	S_{12}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	-4.27
$\tan(\delta)$	0.03	S_{13}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	-2.50
N_p (Hzm)	2132.0	S_{66}^E (x10 ⁻¹² m ² /N)	35.2
N_T (Hzm)	1891.5	S_{11}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	12.5
N_{31} (Hzm)	1599.0	S_{33}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	11.3
N_{33} (Hzm)	1671.4	S_{55}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	23.4
N_{15} (Hzm)	1518.0	S_{12}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	-4.68
k_p	-0.30	S_{13}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	-2.97
k_{31}	-0.18	S_{66}^D (x10 ⁻¹² m ² /N)	34.4
k_{33}	0.23	C_{11}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	10.6
k_{15}	0.52	C_{33}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	10.7
k_t	0.14	C_{55}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	3.12
d_{31} (x10 ⁻¹² m/V)	-41.6	C_{12}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	4.80
d_{33} (x10 ⁻¹² m/V)	49.1	C_{13}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	4.65
d_{15} (x10 ⁻¹² m/V)	211.4	C_{66}^E (x10 ¹⁰ N/ m ²)	2.83
d_h (x10 ⁻¹² m/V)	132.4	C_{66}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	2.90
g_{31} (x10 ⁻³ Vm/N)	-9.65	C_{11}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	13.1
g_{33} (x10 ⁻³ Vm/N)	12.6	C_{33}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	10.9
g_{15} (x10 ⁻³ Vm/N)	40.2	C_{55}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	4.26
e_{31} (C/m)	8.70	C_{12}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	7.25
e_{33} (C/m)	9.16	C_{13}^D (x10 ¹⁰ N/ m ²)	7.32
e_{15} (C/m)	6.62	Q_M (disk)	142.9
h_{31} (x10 ⁸ V/m)	-29.1		

5.4.1. Síntese do tópico: Ordenamento Ferroelétrico

O ordenamento ferroelétrico dos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com 3 e 5 % de La tem como principal mecanismo a ausência de centro-simetria de cargas elétricas. Ou seja, a posição média dos átomos com cargas positivas ($La^{3+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}$ e Ti^{4+}), na cela unitária, não coincide com a posição média dos átomos com cargas negativas (O^{2-}), conferindo ao composto um caráter polar. Esse mecanismo ocorre em cada cela unitária do

composto promovendo um efeito global, macroscopicamente observável nas curvas de polarização elétrica (Figura 76) e nas curvas de admitância (Figura 77).

Em um material ferroelétrico idealizado, como os óxidos da família das perovskitas monocristalinos e com monodomínios ferroelétricos, na ausência de forças externas, como campos elétricos e/ou magnéticos, e a temperatura ambiente, as interações químicas devem ser as responsáveis por estabilizar as distorções estruturais necessárias para que a amostra adquira um caráter polar [ver tópico 2.1.1]. Entretanto, em materiais cerâmicos ferroelétricos policristalinos, como é o caso dos compostos de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La*, a configuração de polarização elétrica descrita acima se torna apenas uma parte do complexo sistema de polarização ferroelétrica macroscópica. De fato, a descrição realizada acima se limita a uma única cela unitária e, em um material ferroelétrico, os domínios ferroelétricos podem conter diversas celas unitárias orientadas em uma mesma direção o que torna a análise mais complexa.

Em materiais ferroelétricos policristalinos os domínios ferroelétricos ocorrem no interior de um cristalito, e têm seus tamanhos limitados pelo tamanho do referido cristalito. Os cristalitos, que são pequenos monocristais internos a uma partícula ou a um grão, são limitados pelo tamanho desses grãos ou dessas partículas. Assim, para que uma resposta ferroelétrica macroscópica possa ser observada é necessário, além do ordenamento elétrico interno às celas unitárias, também o ordenamento das regiões de domínios ferroelétricos em uma única direção. O tamanho dos domínios ferroelétricos também pode influenciar na polarização macroscópica, pois a energia necessária para orientar esses domínios deve estar vinculada ao seu tamanho.

Uma vez criada uma visão geral dos mecanismos de polarização elétrica nos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La*, é possível tentar entender a dependência da polarização elétrica nesse sistema com a dopagem de *La*. No presente quadro experimental as variáveis que podem ser tidas como relevantes para promover mudanças no estado de polarização macroscópica com a dopagem com *La* são: Ligações químicas *A-O*, tamanho de cristalitos e de domínios ferroelétricos, resistividade elétrica, mudanças na simetria de rede cristalina e defeitos estruturais. A influência de cada item citado acima será individualmente discutida a seguir.

As *ligações químicas* hibridizadas entre os sítios *A* (*Bi/Pb*) e *O* dos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ são comumente citadas como as responsáveis por promover a deformação relativa, “strain”, na estrutura desse composto que, conseqüentemente, estabilizou a simetria tetragonal. No entanto, quando o sítio *A* foi dopado com o íon La^{3+} , ele mudou a

ligação *A-O*, pois orbitais eletrônicos do *La* não se hibridizam com os *O* e, ainda, de acordo com estudos de outros autores com cálculos da estrutura elétrica por primeiros princípios [2,36], a dopagem com *La* “desativa” os “Lone-Pairs” ativos. Com isso, a simetria de rede do composto mudou de tetragonal para romboédrica, passando por uma região de coexistência de ambas as simetrias com o aumento da concentração da dopagem com *La*. Além disso, as distorções estruturais diminuíram com o aumento da concentração de *La*, como foi observado nas análises da tetragonalidade (razão *c/a*) na simetria tetragonal. Dessa forma, as distâncias atômicas e a mobilidade do átomo do sítio *B* mudaram. Nesse sentido, a dopagem com o *La* contribuiu com os estados de polarização elétrica microscópicos, pois ela alterou diretamente as ligações químicas, a simetria de rede, as distorções estruturais e, conseqüentemente, a mobilidade dos átomos do sítio *B*.

Os *tamanhos de cristalito*, os quais de acordo com os estudos por HRTEM são monodomínios no composto dopado com 3 % de *La*, aumentaram com o aumento da concentração de *La* na simetria romboédrica, como ilustra os resultados da Tabela 4. Por outro lado, a simetria tetragonal ocorreu com os menores tamanhos de cristalito nas composições de 3 e 5 % de *La*, resultado que coincidiu com a presença de ambas as simetrias (tetragonal e romboédrica) no composto e com os melhores resultados de polarização elétrica obtidos para esse sistema.

A *resistividade elétrica*, também alcançou os maiores valores ($10^6 \Omega.m$) para as concentrações entre 1 e 5 % de *La*, e valores consideravelmente reduzidos ($10^3 \Omega.m$) para concentrações superiores a 5 % de *La*. Não obstante, os cálculos de momento de dipolo elétrico por cela unitária revelaram que todas as composições estudadas neste trabalho apresentaram momento de dipolo elétrico, com polarizações elétricas por cela unitária da ordem de $80 \mu C/cm^2$ para as amostras com 1, 10, 20 e 30 % de *La* e superior a $100 \mu C/cm^2$ para as amostras com 3 e 5 % de *La*. Além disso, as imagens de alta resolução obtidas por HRTEM, indicaram que na amostra com 3 % de *La* os cristalitos são *monodomínios ferroelétricos*, com orientação de 90° e 180° para as estruturas com simetria tetragonal e romboédrica, respectivamente. Também, não foram observados *defeitos estruturais* nas imagens de alta resolução que pudessem “pinar” (travar/ancorar) as paredes de domínios e influenciar assim os estados de polarização.

As *mudanças estruturais de simetria*, especificamente na coexistência de ambas as simetrias (romboédrica e tetragonal) devem facilitar os estados de ordens elétricas. Diferentemente do que diz a literatura, no presente trabalho as duas simetrias estruturais

foram encontradas em partículas distintas e não em uma mesma partícula, constituindo o chamado contorno de fases morfotrópico [55]. Entretanto, os resultados apresentados aqui não são conclusivos para apontar uma relação entre a presença das duas simetrias e as propriedades ferroelétricas observadas. Porém, é conhecido o fato de que em inúmeros materiais óxidos com estrutura perovskita, nos quais duas simetrias da mesma estrutura coexistam, as propriedades ferroelétricas são intensificadas [5].

Assim, no quadro experimental que foi apresentado, a polarização elétrica das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ estava diretamente vinculada a dopagem com *La*. Além disso, essa polarização, causada pela modificação com o *La*, não foi vinculada a somente um fator, e sim a um conjunto de fatores que propiciaram para que este material, com uma determinada concentração de *La* (3 e 5 %), alcançasse o equilíbrio elétrico, químico e estrutural necessário para que apresentasse os estados de polarização elétricos macroscópicos. Frente a tudo que foi discutido, foi possível conjecturar que as composições com 3 e 5 % de *La* apresentaram as respostas ferroelétricas e piezelétricas devido a: sua resistividade elétrica, distorção estrutural, mobilidade atômica do sítio *A*, tamanhos de cristalitos e domínios ferroelétricos, coexistência de ambas as estruturas e mobilidade das paredes de domínios ferroelétricos, que combinadas conferiram às amostras o estado macroscópico de polarização observado nas curvas de polarização elétrica.

5.5. Caracterizações Magnéticas

O comportamento magnético das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La* foi analisado por meio das medidas de magnetização induzida por campo magnético, são apresentadas na Figura 78. As curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas dos compostos dopados com 1 e 3 % de *La*, Figura 78 (a) e (b) respectivamente, são características de materiais que apresentam o comportamento paramagnético. De fato, o comportamento relativo aos momentos magnéticos desordenados que são alinhados com a aplicação de um campo magnético geram curvas semelhantes às observadas nas Figura 78 (a) e (b). No entanto, outras análises, como por exemplo, explorar a susceptibilidade magnética em função da temperatura ou a difração com nêutrons, deverão ser realizadas para indicar com maior clareza o comportamento magnético dessas amostras. Os compostos dopados com 5 e 10 % de *La* também apresentaram curvas de magnetização que lembraram o comportamento paramagnético [Figura 78 (c) e (d)]. No entanto, uma pequena histerese foi observada, como ilustram os quadros inseridos nas respectivas figuras. Esse

comportamento indicou a sobreposição de comportamentos magnéticos (como ferromagnético e paramagnético) ou o possível comportamento “weak”-ferromagnético, como será discutido mais adiante. Por outro lado, as curvas de histerese magnéticas sobrepostas ao típico comportamento antiferromagnético, observadas nas amostras com dopagem de 20 e 30 % de *La* [Figura 78 (e) e (f), respectivamente], são características do comportamento “weak”-ferromagnético [37].

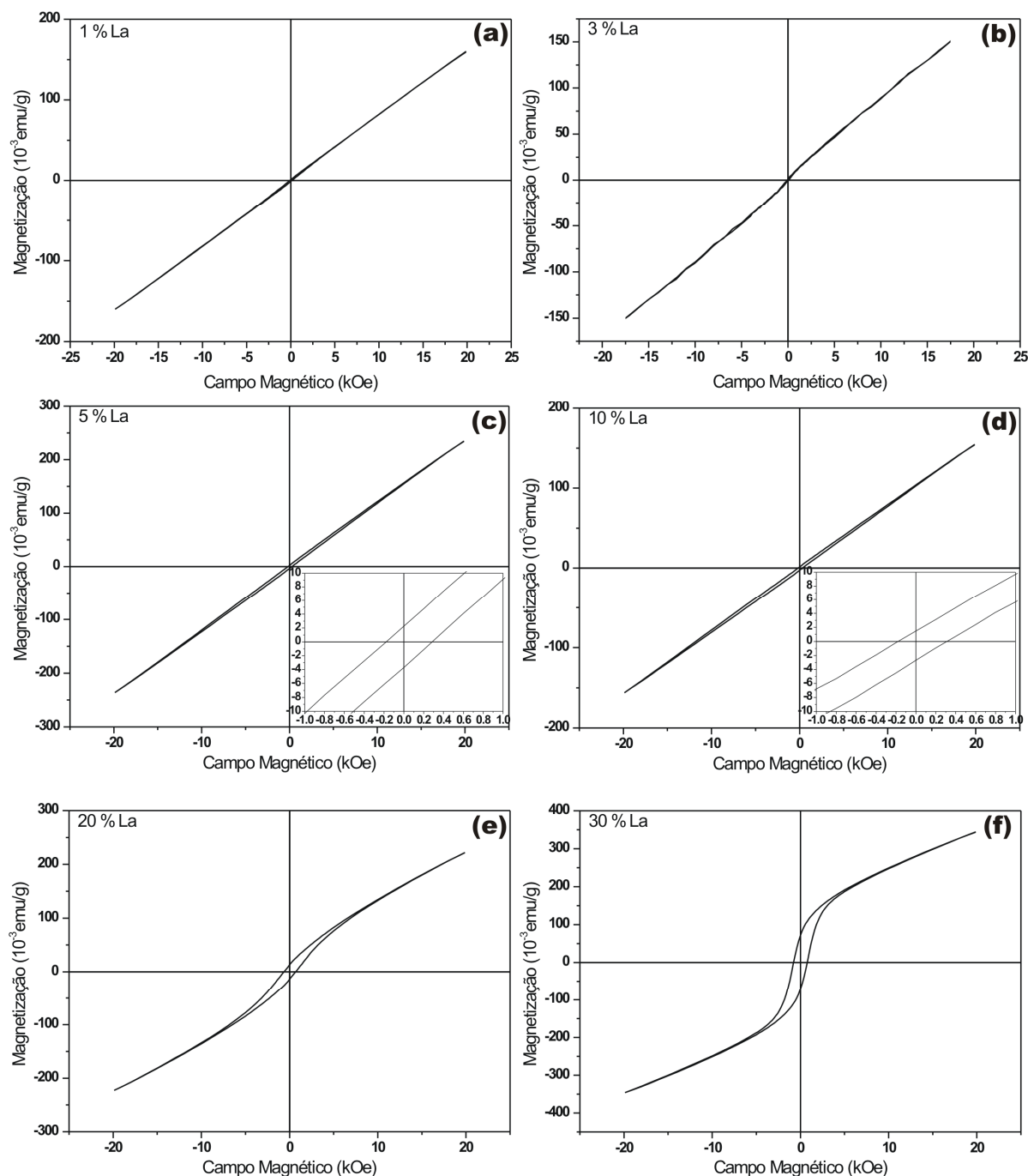


Figura 78 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*. (a) 1 % de *La* (b) 3 % de *La* (c) 5 % de *La* (d) 10 % de *La* (e) 20 % de *La* (f) 30 % de *La*.

A magnetização remanescente, em função da concentração de *La*, está ilustrada na Figura 79. A magnetização remanescente, que em baixas concentrações de *La* era praticamente nula, aumentou significativamente com o aumento da concentração de *La*, atingindo valores de um ferromagnético fraco ($\sim 75 \times 10^{-3}$ emu/g). A curva que ilustra o ângulo da ligação entre os íons $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ e a distância entre íons magnéticos $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ também são apresentadas na Figura 79. O ângulo também aumentou com o aumento da concentração de *La* ao passo que a distância entre os íons magnéticos $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ diminuiu. A magnetização está intimamente ligada à geometria das ligações entre íons magnéticos nesses materiais, como veremos nas discussões desse tópico.

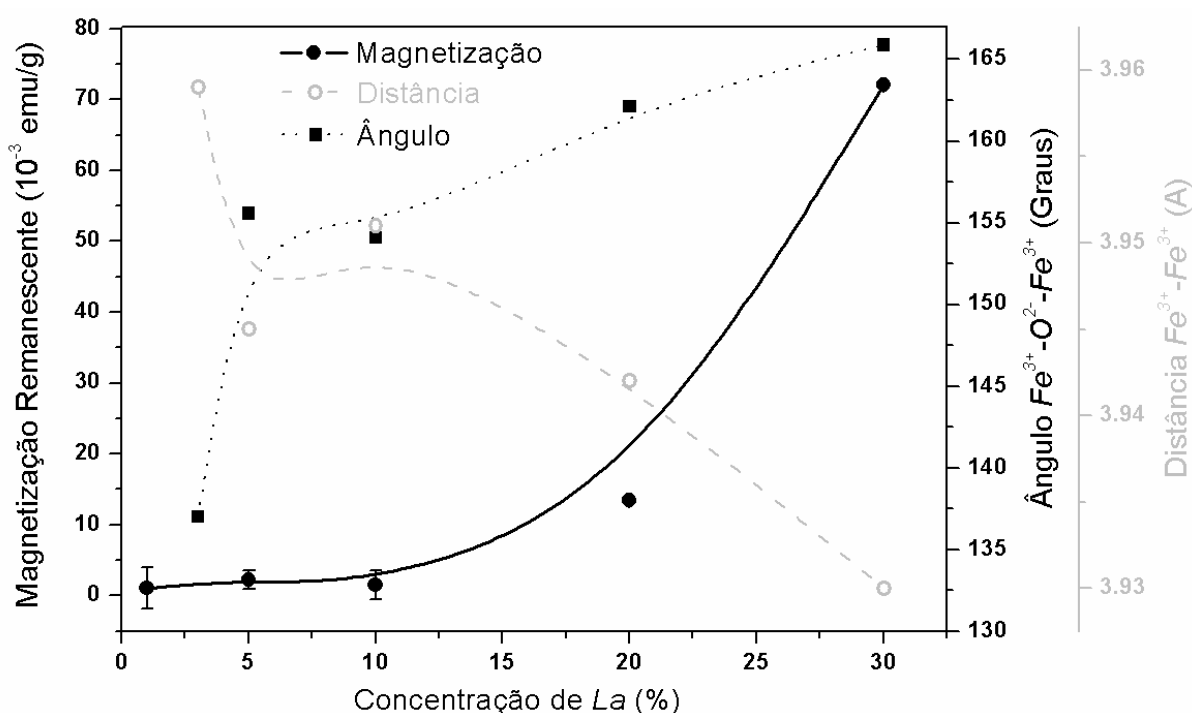


Figura 79 – Curvas de magnetização remanescente, distância entre $Fe-Fe$ e ângulo da ligação $Fe-O-Fe$ como funções da concentração de *La*.

5.5.1. Resumo do tópico: Estrutura Magnética

O comportamento magnético dos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com *La* é oriundo dos cátions magnéticos Fe^{3+} , e da interação puramente quântica desses cations com os seus vizinhos, mediada pelos ânions O^{2-} . As estruturas magnéticas que podem ser formadas com os átomos de *Fe* internos a estrutura perovskita, tanto com a simetria tetragonal quanto com a simetria romboédrica, são apresentadas nas Figura 80 (a) e (b), respectivamente.

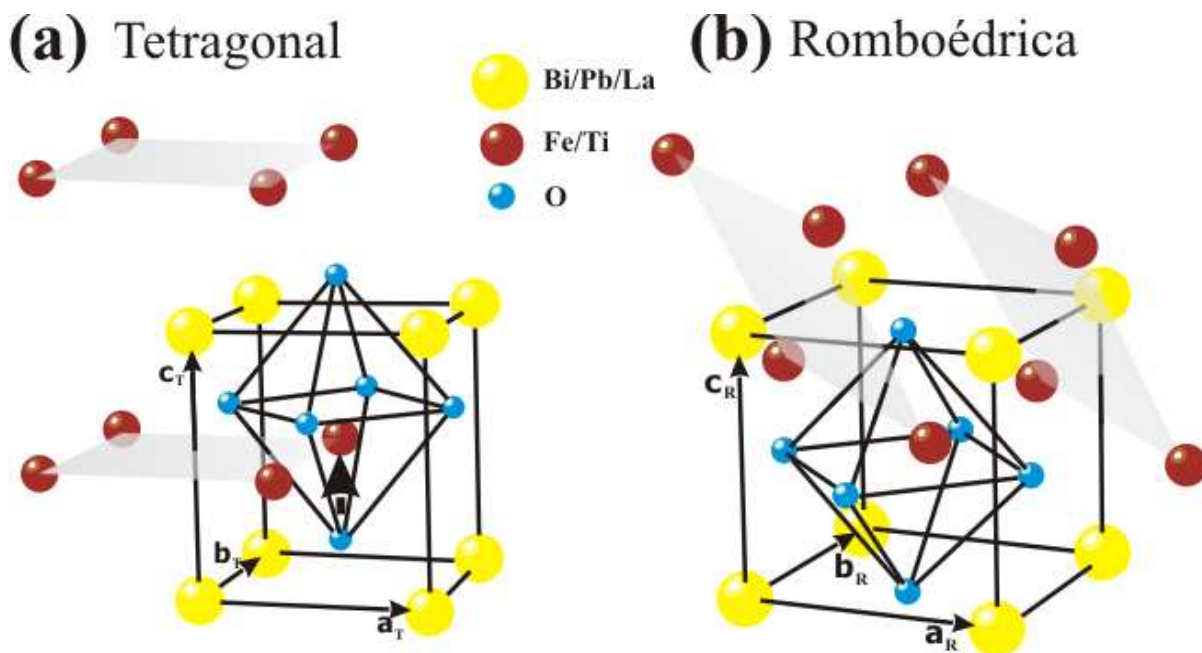


Figura 80 – Estrutura magnética do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com La . (a) Simetria tetragonal (b) simetria romboédrica.

Os compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com La podem ser considerados, do ponto de vista magnético, soluções sólidas magneticamente diluídas do composto $BiFeO_3$. De fato, os íons magnéticos do sítio B (Fe^{3+}) são substituídos por íons não magnéticos, Ti^{4+} . No entanto, apesar da substituição acarretar em alguns íons magnéticos com menos de seis vizinhos, a natureza da interação magnética não sofre grandes alterações [37]. A consequência direta é a quebra das interações envolvendo longas redes formadas com íons magnéticos. A vizinhança do sítio B , que contém os átomos magnéticos de Fe , possui seis átomos como primeiros vizinhos (Figura 81).

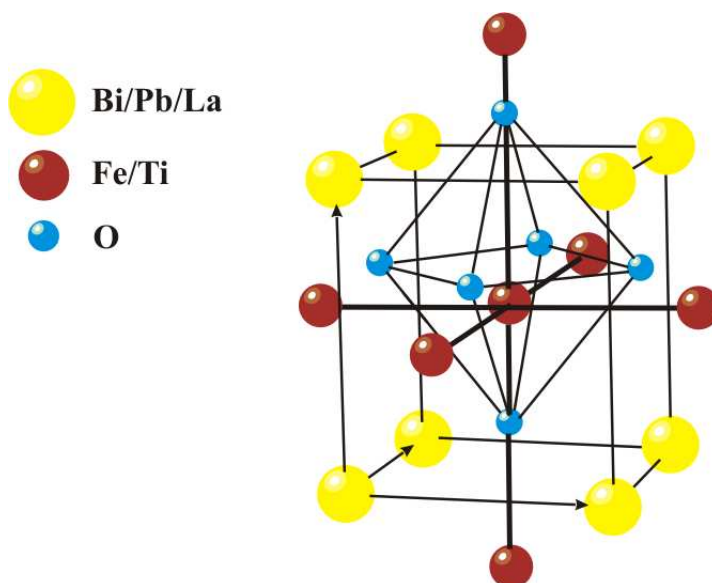


Figura 81 – Ilustração da vizinhança do sítio B com os átomos magnéticos.

Os momentos magnéticos dos átomos de *Fe*, no composto *BiFeO₃*, têm um ordenamento ferromagnético conhecido nos planos {111} que, por sua vez, são acoplados antiferromagneticamente com os planos adjacentes, como ilustra a Figura 82 (a). Esse arranjo magnético, que aqui está ilustrado para destacar o comportamento “weak”-ferromagnético, confere o caráter conhecido como antiferromagnetismo do tipo G [86]. Os momentos magnéticos estão orientados perpendicularmente a direção [111] da estrutura com simetria romboédrica e, de acordo com a teoria do “weak”-ferromagnetismo [40,87], essa simetria também permite uma pequena inclinação (do inglês “canting”) na sub-rede antiferromagnética, que resulta em uma magnetização macroscópica observável, que resulta no ““weak”-ferromagnetismo”. O arranjo “weak”-ferromagnético está ilustrado na Figura 82 (b), na qual uma magnetização “*M*” ocorre devido a pequena inclinação dos momentos de dipolo magnéticos (M_{Fe1} e M_{Fe2}) do arranjo antiferromagnético.

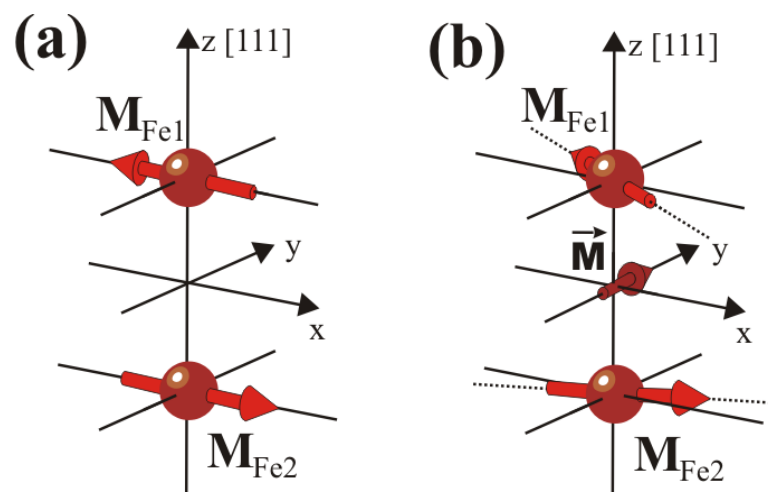


Figura 82 – Ilustração do arranjo antiferromagnético nos compostos com matriz de *BiFeO₃*. (a) Ordenamento antiferromagnético (b) Ordenamento “weak”-ferromagnético. Adaptado da referencia [86].

A estrutura magnética dos compostos com matriz de *BiFeO₃* é ainda mais complexa. De fato, a pequena magnetização ocasionada pela inclinação dos momentos magnéticos muda ligeiramente sua direção a cada cela unitária, como ilustra a Figura 83. Com esse arranjo, uma estrutura espiral se forma, na qual a direção da magnetização gira sobre o eixo antiferromagnético e retorna a posição de origem após, aproximadamente, 64 nm [2]. A consequência macroscópica desse arranjo é uma magnetização resultante nula. No entanto, uma considerável resposta magnética foi observada em filmes finos, estudados em função da espessura, e essas respostas foram atribuídas a quebra da estrutura tipo espiral [88].

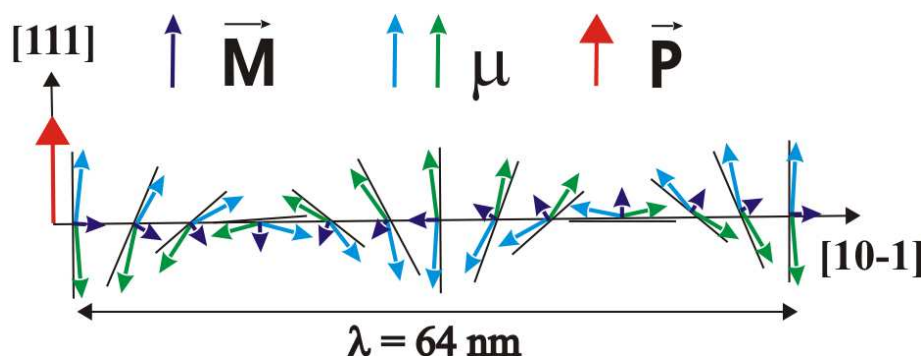


Figura 83 – Arranjo do “canting” nos momentos magnéticos projetados ao longo do eixo antiferromagnético. Flechas azuis e verdes reaperentam os momentos magnéticos inclinados em função do “canting”, as flechas roxas representam a magnetização resultante de cada “canting” e a flecha vermelha representa a polarização elétrica. Adaptado da referencia [2].

Dessa forma, frente a tudo o que foi apresentado acima, é possível entender o comportamento magnético observado nos compostos $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ dopados com *La*. Quando a matriz $BiFeO_3$ foi modificada com $PbTiO_3$, o sítio magnéticos *B*, composto por átomos de *Fe*, foi modificado com átomos de *Ti* de forma que a estrutura magnética espiral foi quebrada. Assim, com o fim da estrutura espiral que anula mutuamente a magnetização referente ao “canting”, a resposta magnética nesses compostos pôde ser observada macroscopicamente. No entanto, no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$, a substituição dos átomos de *Fe* por *Ti* foi grande e a magnetização gerada pelo efeito “weak”-ferromagnético se tornou muito diluída o que a deve ter tornado imperceptível aos experimentos empregando a técnica de magnetometria de amostra vibrante (tópico 3.5). Apesar disso, as curvas de magnetização induzidas por campo magnético, apresentadas na Figura 78 (e) e (f), revelaram o comportamento “weak”-ferromagnético nas amostras com maior concentração de *La*. Esse comportamento pode ser explicado lançando mão da teoria de interação de super-troca, a qual é bastante conhecida nos compostos cuja estrutura possui simetria romboédrica e que apresentam o comportamento antiferromagnético [89].

Nas soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com *La* os momentos magnéticos dos átomos de *Fe* são acoplados por uma interação de troca indireta. Nos compostos magnéticos (ferromagnéticos) a ordem magnética é gerada pela proximidade dos átomos magnéticos, ou seja, por uma interação quântica entre spins chamada de interação de troca direta. Porém, em compostos antiferromagnéticos os íons magnéticos estão muito distantes para interagirem por troca direta e, conseqüentemente, acabam interagindo por um mecanismo inteiramente quântico que se dá por uma interação de troca indireta, ou como é mais conhecido, interação de super-troca [89]. Essa interação entre dois cátions magnéticos é mediada por um ânion que, a “priori”, não tem momento magnético. A força dessa ligação

está diretamente vinculada ao ângulo formado pelo trio cátion-anion-cátion. A força da interação é maior quando o ângulo entre eles é de 180 graus e os átomos são colineares e mais próximos. Assim, a interação de super-troca ocorre no $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ devido a interação $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ e o ângulo formado entre essas ligações esta diretamente vinculado a força da troca magnética e, conseqüentemente, a própria resposta magnética macroscópica. Essa interação cria uma rede de ordenamento magnético, conhecida por “backbone”, como ilustra a Figura 84 (a). As interações de super-troca podem ser entendidas com o auxílio da ilustração da Figura 84 (b). Inicialmente, sem a interação, os átomos de Fe e de oxigênio estariam numa configuração semelhante a ilustrada na Figura 84 (b)(1). Os átomos de Fe distantes não interagem e, conseqüentemente, seus momentos magnéticos não se ordenam. O átomo de oxigênio manteria sua configuração de spin “Up e Down” emparelhada. No entanto, é possível imaginar classicamente a interação de um átomo de Fe levado para a proximidade de um átomo de oxigênio, como é o caso do átomo de Fe da esquerda, ilustrado na Figura 84 (b) (2). A configuração de spin “down” do átomo de Fe repele o spin “down” do oxigênio, pois spins paralelos se repelem. Como consequencia, o spin “up” do oxigênio se aproximaria do spin “down” do Fe . Se outro átomo de Fe for levado pela direita próximo ao oxigênio ele será forçado a ter spin “up”, como ilustra a Figura 84 (b) (2). Obviamente, todo esse arranjo é quântico e deve ser entendido segundo o princípio de exclusão de Pauli e pela dinâmica de interação quântica entre spins. No entanto, o arranjo ilustrado classicamente torna mais simples o entendimento dessas interações.

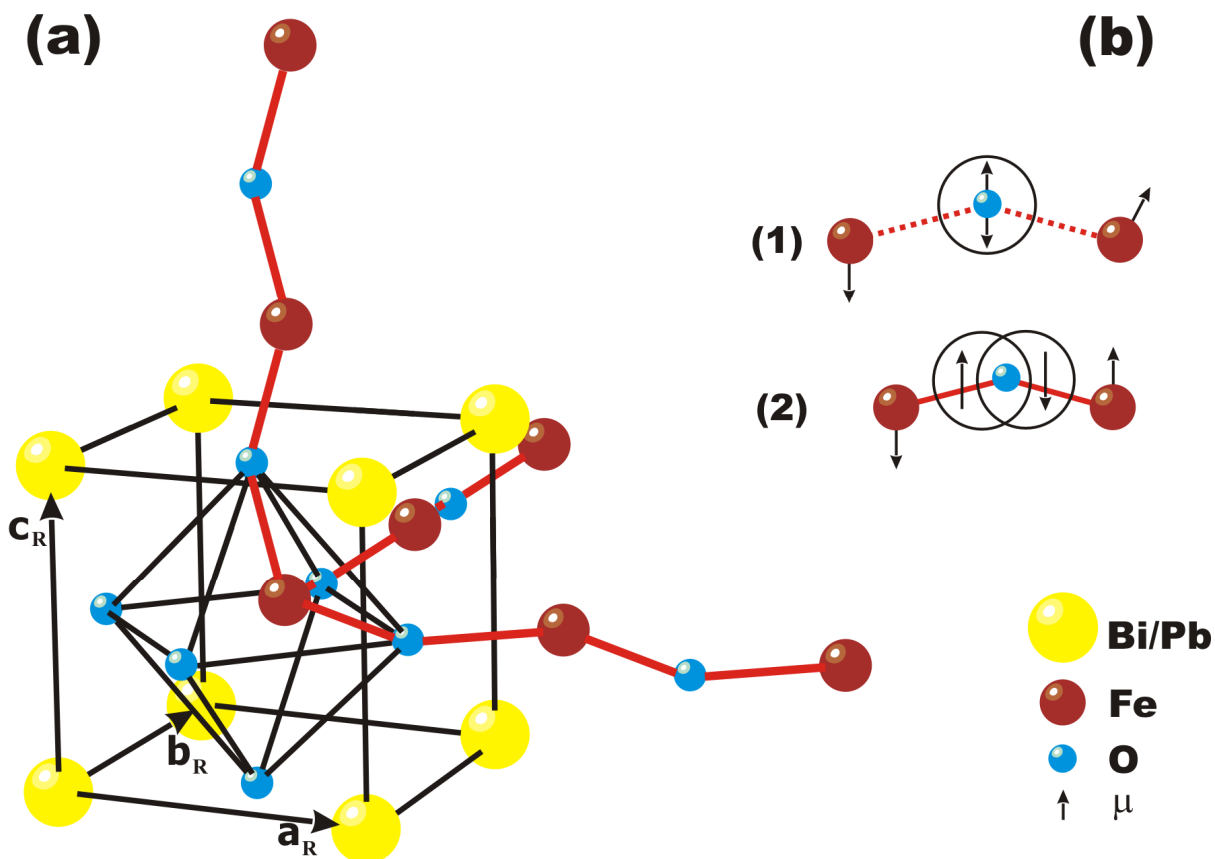


Figura 84 – Ilustração da rede formada pelas interações de super-troca em $BiFeO_3-PbTiO_3$. (a) Ilustração da formação dos Backbones na estrutura. (b) Ilustração das ligações de super-troca (1) Átomos distante sem interagirem (2) interação de super-troca

Uma vez criada a visão geral do comportamento “weak”-ferromagnético, observado para as altas concentrações do dopante La no $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$, foi possível compreender a mudança de ordem magnética que ocorreu com o aumento da concentração de La no sistema. Apesar de ser inserido no sítio A , aparentemente o La interferiu no arranjo magnético, mudando a ordem magnética macroscópica observada. Na verdade, o íon La^{3+} , quando entrou no sítio A , fez diminuir a distorção estrutural da cela unitária e, conseqüentemente, fez aumentar o ângulo da ligação de super-troca $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. Na Figura 79 é apresentado uma curva com esses ângulos medidos no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ em função da concentração de La , utilizando a simulação estrutural realizada com os parâmetros obtidos por refinamento Rietveld. O ângulo da ligação $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ aumentou consideravelmente (de 127° para 155°) de 3 para 5 % de La . No entanto, nenhuma grande variação da magnetização foi observada neste ponto. O pequeno ângulo (127°) entre os íons magnéticos na amostra com 3 % de La foi resultado direto da distorção ferroelétrica na estrutura da amostra, como discutido no tópico 5.4.1 “Síntese do tópico: Ordenamento Ferroelétrico”. Com o aumento da concentração de La o ângulo continuou aumentando e, com 20 % de La , alcançou o valor de 162° , que foi acompanhado pelo aumento da magnetização

remanescente. Por fim, com 30 % de *La* o ângulo medido entre as ligações $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ foi 166° e o composto adquiriu o comportamento “weak”-ferromagnético. A distância entre os íons $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ diminuiu com o aumento do ângulo da ligação de super-troca. Esse resultado pode indicar que existe uma distância máxima e um ângulo mínimo entre os íons magnéticos para que as interações de super-troca e o comportamento “weak”-ferromagnético ocorra nestes sistemas.

Outras informações, de suma relevância para as caracterizações magnéticas do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopado com *La*, foram obtidas com o refinamento estrutural e magnético realizado nos resultados adquiridos por difração de nêutrons. A estrutura magnética observada por difração de nêutrons foi modelada, no refinamento estrutural, com um arranjo antiferromagnético contendo duas sub-redes magnéticas formadas por átomos de *Fe*. O modelo matemático, que descreveu o espalhamento dos nêutrons proveniente da interação com a estrutura magnética, se ajustou bem ao resultado experimental. Esse acordo, teórico/experimental, possibilitou a descrição magnética do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+3La$. As sub-redes magnéticas do arranjo antiferromagnético, cujos vetores de momento magnético apontam em direções opostas, foram descritos pelos vetores $\mathbf{M}_{Fe}(1)$ de uma sub-rede, e $\mathbf{M}_{Fe}(2)$ da sub-rede adjacente:

$$\vec{M}_{Fe}(1) = 2\hat{x} + 0\hat{y} + 3\hat{z} \quad (50)$$

$$\vec{M}_{Fe}(2) = 2\hat{x} + 0\hat{y} - 3\hat{z} \quad (51)$$

Os momentos magnéticos dos átomos de *Fe*, obtidos com o refinamento Rietveld do difratograma de nêutrons, alcançaram $3,606 \mu_B$ (magnétons de Bohr). Com esses resultados foi possível observar o ordenamento magnético na estrutura atômica do composto e com ele conhecer as direções de magnetização. Esse arranjo, simulação estrutural e magnética, é ilustrado, juntamente com a simulação dos momentos magnéticos via refinamento Rietveld, nas Figura 85 (a) e (b). Na simetria hexagonal os momentos magnéticos se ordenaram ferromagneticamente no plano (004) e se acoplaram antiferromagneticamente com o plano adjacente, formando o conhecido ordenamento antiferromagnético. A extrapolação do ordenamento dos momentos magnéticos, observados com a simulação na estrutura hexagonal, permitiu também visualizar a ordem dos momentos magnéticos na estrutura com simetria romboédrica acoplada, como ilustra a Figura 85 (b).

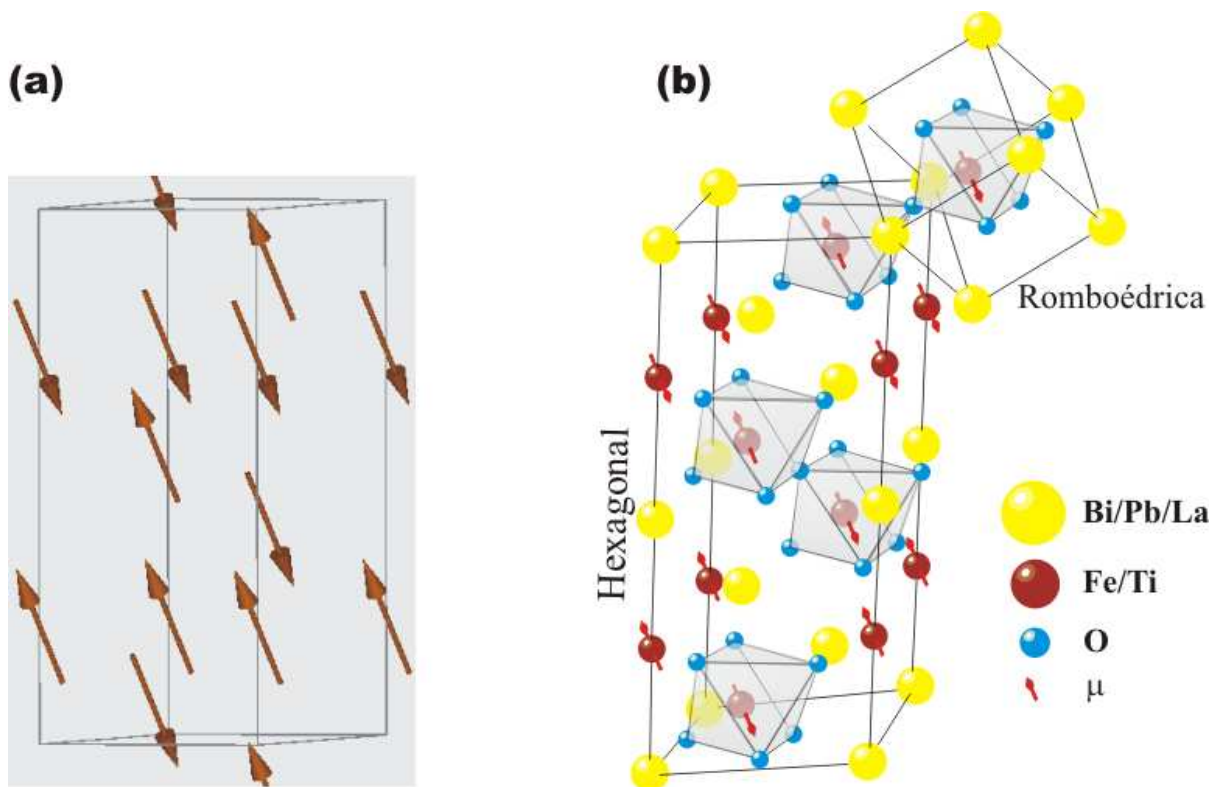


Figura 85 – Simulação e ilustração dos momentos magnéticos do $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$. (a) Simulação obtida da difração de nêutrons (b) Ilustração dos momentos na estrutura.

Com a simulação dos momentos magnéticos a ordem magnética na vizinhança do *Fe*, inserida na estrutura com simetria romboédrica, também pôde ser desvendada. A Figura 86 ilustra essa vizinhança e também o arranjo antiferromagnético. Os seis íons magnéticos que circundavam o sítio *B*, do *Fe*, estão ilustrados na Figura 86 (a). Eles se acoplaram antiferromagneticamente, como era de se esperar. Com vistas ainda na estrutura com simetria romboédrica, foi possível observar o conhecido ordenamento antiferromagnético tipo G, observado também nos compostos $BiFeO_3$ [86]. Nessa ordem magnética os momentos magnéticos do *Fe* se acoplaram ferromagneticamente no plano (111) da estrutura pseudo-cúbica formada pelos átomos de *Fe*, constituindo uma das sub-redes magnéticas. Essa sub-rede se acoplou antiferromagneticamente à sub-rede adjacente na direção [111], gerando o pseudo-cubo com átomos de *Fe*, relativo ao ordenamento antiferromagnético tipo G, como ilustra a Figura 86 (b).

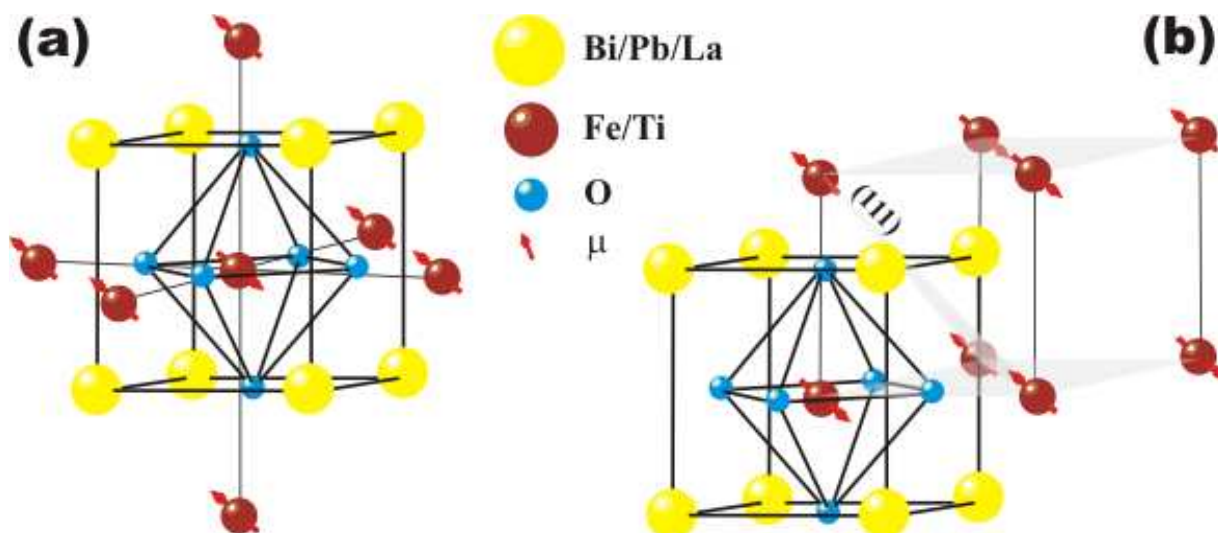


Figura 86 – Ilustração do ordenamento magnético no $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$. (a) Vizinhança do Fe (b) antiferromagnetismo do tipo G.

Em suma, a matriz magnética de $BiFeO_3$ possuía o ordenamento antiferromagnético com momentos inclinados (canting) que gera o “weak”-ferromagnetismo. Porém, essa magnetização formou uma estrutura em espiral a qual tem uma magnetização macroscópica resultante nula. No entanto, quando o composto $BiFeO_3$ foi magneticamente “diluído” pelo composto $PbTiO_3$, os átomos de Ti substituíram os de Fe e quebraram a estrutura espiral, tornando possível observar uma magnetização macroscópica remanescente. Mas, no composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$, a diluição magnética foi grande e uma magnetização remanescente não foi observada. Entretanto, quando o La substituiu os átomos de Pb e/ou Bi no sítio A, diminuiu a distorção ferroelétrica e aumentou os ângulos da ligação $Fe-O-Fe$, o que aumentou também a força de interação magnética. Esse arranjo teve como consequência uma magnetização remanescente macroscopicamente observável. Isso explica as histereses magnéticas observadas nos compostos $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopados com 20 e 30 % de La .

5.6. Caracterizações Magnetoelétricas

Uma das principais aplicações que motivou a síntese e caracterização das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com La foi a possível interação magnetoelétrica que poderia ocorrer em um material que apresentasse momento de dipolo elétrico e íons com momento magnético (Fe^{3+}). Os estudos realizados no presente trabalho não teriam a devida importância se não fosse pelo grande potencial para aplicações tecnológicas que um material multifuncional adquire, contendo propriedades ferroelétricas, piezelétricas e magnéticas, como é o caso das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ dopadas com La . Esse material,

dopado com 3 e 5 % de *La*, possuía propriedades ferroelétricas e piezelétricas, e possuía naturalmente potencial para as aplicações comuns dessa área. Essas aplicações, como as piezelétricas (atuadores, transdutores, etc.) foram potencializadas pelos coeficientes piezelétricos apresentados neste trabalho. Além disso, essa composição do material (dopado com 3 e 5 % de *La*) também apresentou potencial para aplicações ferroelétricas (sensores, dispositivos de memória, entre outros) devido as curvas de histereses ferroelétricas, também apresentadas aqui. Entretanto, a partir do presente trabalho, esses compostos ganharam potencial para as aplicações magnéticas (sensores e memórias), devido as curvas de histerese magnética apresentadas para as amostras dopadas com 20 e 30 % de *La*.

Visando estudar as possíveis interações magnetoelétricas, a resposta elétrica a campos magnéticos foi analisada na cerâmica $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$ (*BFPT60/40+5La*). Para efeito de comparação, a qual será explicada adiante, uma cerâmica de *PZT-Nb53/47* (*PZT-5A*) também foi analisada, e os resultados dessas análises são apresentados na Figura 87. O sinal elétrico obtido nas amostras, como resposta do campo magnético estático, foi adquirido na presença de um campo magnético oscilante para ambas as amostras. Esses resultados são apresentados nas Figura 87 (a) e (b), respectivamente. As curvas obtidas nas cerâmicas de *PZT* e *BFPT60/40+5La* apresentaram grande semelhança. Porém, a curva de tensão elétrica do *BFPT60/40+5La* apresentou uma espécie de histerese com o campo magnético. Os valores de tensão elétrica das cerâmicas de *BFPT60/40+5La* foram quatro vezes maiores que os obtidos para a cerâmica de *PZT*. A resposta elétrica a campos magnéticos das cerâmicas de *PZT* são mediadas por forças de Lorentz na superfície dos eletrodos da cerâmica, os quais conferem tensão mecânica a cerâmica e, conseqüentemente, uma resposta piezelétrica. Esse mecanismo foi apresentado no tópico 2.5 “Acoplamento Magnetoelétrico” e será retomado e discutido mais adiante.

Os coeficientes magnetoelétricos, “ α_{33} ”, foram calculados a partir das curvas de tensão elétrica, adquiridas para ambas as cerâmicas, e são apresentados na Figura 87 (c) e (d). Além dessas curvas, os módulos dos coeficientes magnetoelétricos também foram apresentados na Figura 87 (e) e (f) para ilustrar somente o ganho no sinal elétrico gerado por campos magnéticos. Novamente, as curvas foram semelhantes, porém, as histereses com o campo magnético puderam ser vistas nas curvas adquiridas das cerâmicas compostas por *BFPT60/40+5La*. Da mesma forma, por consequência matemática (essa curva é derivada da anterior), os valores dos coeficientes magnetoelétricos adquiridos para as cerâmicas de *BFPT60/40+5La* foram quatro vezes maiores que os obtidos para o *PZT*.

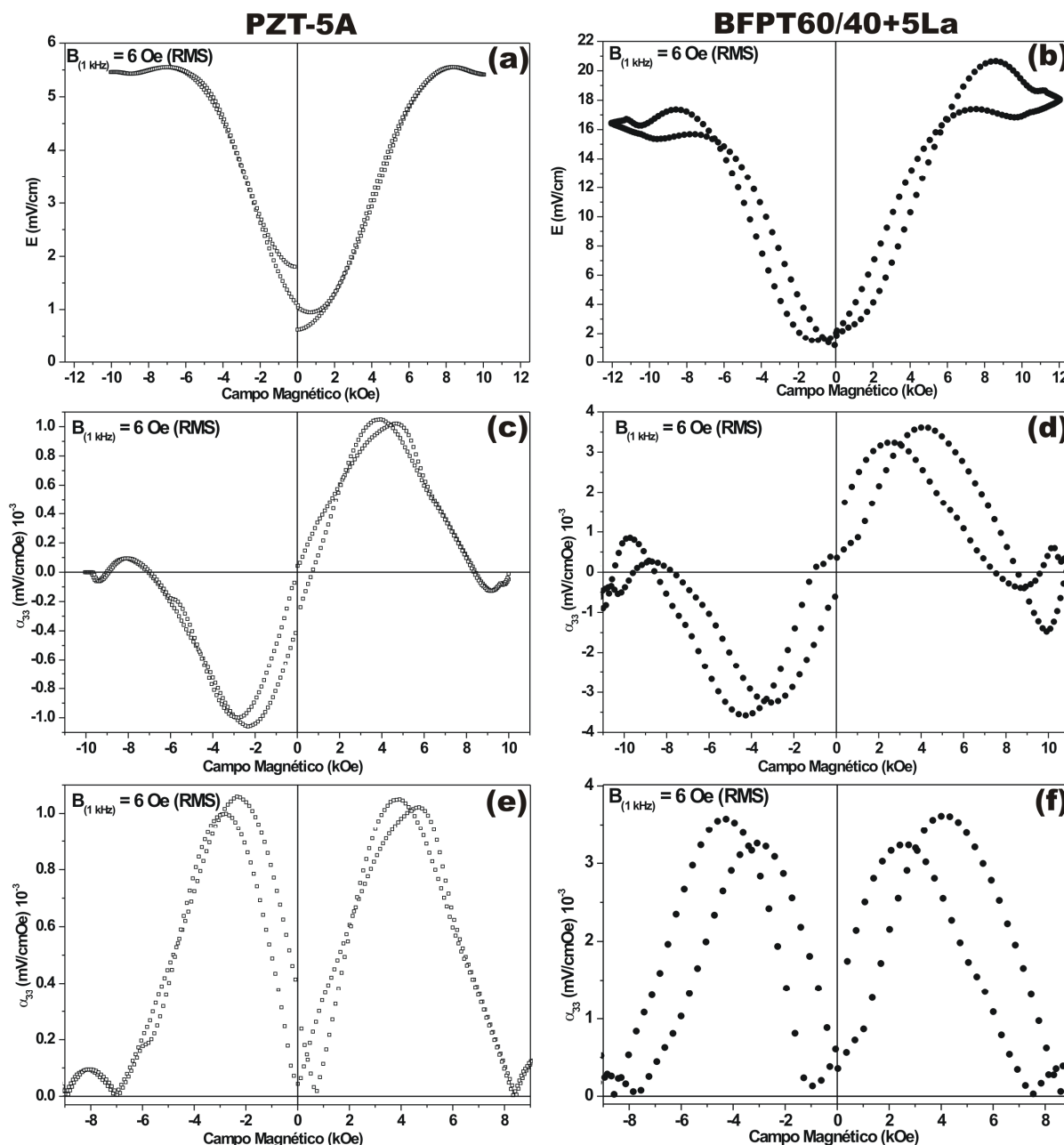


Figura 87 – Análises das respostas elétricas a campos magnéticos observadas no PZT-5A e no BFPT60/40+5La. (a) E vs B no PZT-5A (b) E vs B no BFPT60/40+5La

5.6.1. Síntese do tópico: Efeito Magnetoelétrico

Os possíveis mecanismos físicos conhecidos para que uma interação magnetoelétrica ocorra já foram descritos no tópico 2.5 “Acoplamento Magnetoelétrico”. Porém, alguns desses mecanismos podem ser associados ou ativados mediante condições extrínsecas ao próprio material. Outra possibilidade é ativar uma interação magnetoelétrica de acordo com a dinâmica descrita para compósitos, na qual materiais piezelétricos são ativados por materiais magnetostritivos. De fato, em um material hipotético que tenha momentos de dipolo

magnético e dipolos elétricos orientados, o efeito piezelétrico tem um papel crucial para que uma possível interação entre as ordens magnética e elétrica seja macroscopicamente observada. Isso ocorre porque as distâncias entre os átomos mudam sob a aplicação de um campo elétrico e, com isso, a interação entre spins é modificada. Assim, quando um campo magnético é aplicado em um composto com ordem magnética e resposta piezelétrica, a interação entre momentos magnéticos modifica a força de ligação e a distância entre os átomos magnéticos. Com isso, uma compressão ou extensão interna da cela unitária pode gerar resposta piezelétrica, a qual é visualizada macroscopicamente como tensão elétrica.

O efeito magnetoelétrico pode ser entendido como a interação de ordens magnéticas e ordens elétricas e, dessa forma, tal interação não deve existir em materiais que não apresentem uma das duas citadas ordens, como é o caso do *PZT*. No entanto, como pode ser explicada a observação de tensão elétrica como resposta a um campo magnético em uma cerâmica de *PZT*? A resposta a essa e a outras perguntas estão vinculadas ao entendimento dos mecanismos físicos decorrentes da aplicação de campos magnéticos estáticos e oscilantes em uma cerâmica polarizada com eletrodos condutores (tópico 2.5).

Os mecanismos físicos para tal interação são mediados pelo efeito piezelétrico e as forças de Lorentz induzidas por campo magnético na superfície dos eletrodos das cerâmicas. De fato, quando um material condutor é exposto a um campo magnético oscilante as correntes de Foucault, ou correntes de Eddy, são geradas nesse condutor. Conseqüentemente, essa corrente gera um fluxo magnético que, de acordo com a lei de indução de Faraday, tende a se opor a corrente que nele é gerada. Com isso, forças de Lorentz aparecem no referido condutor e, quando esse condutor é o eletrodo de uma cerâmica piezelétrica, a cerâmica sente essa força, que lhe causa uma tensão mecânica. Naturalmente, uma tensão mecânica em uma cerâmica piezelétrica gera deslocamentos elétricos, os quais são observados macroscopicamente como tensões elétricas. Esses fenômenos já foram equacionados e aplicados em outros trabalhos encontrados na literatura [48,50].

Da mesma forma, quando uma cerâmica de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$ polarizada foi exposta a mesma condição descrita acima para a cerâmica de *PZT*, ela também respondeu eletricamente aos campos magnéticos. No entanto, as cerâmicas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$ possuíam átomos com momento magnético, como é o caso do *Fe*. O momento magnético desses átomos respondeu ao campo magnético aplicado, mesmo estando em um arranjo magnético que não apresentou uma grande histerese com o campo magnético. Por esse motivo, a resposta elétrica a campos magnéticos que foi observada nas Figura 87 (b), (d) e (f), que aparentemente apresentaram histerese com o campo magnético, podem ser

devido a resposta dos momentos magnéticos a esses campos magnéticos externos. De fato, quando o material foi exposto a campos magnéticos alguns momentos magnéticos devem ter sido orientados com o campo. Quando o campo foi retirado, esses momentos devem ter “relaxados”, como se houvesse “viscosidade”, mas não retornaram ao estado inicial devido a interação entre eles. Essa “viscosidade” conferiu uma deformação média relativa (“strain”) no material, que foi observada macroscopicamente como uma resposta elétrica (deslocamentos elétricos). Assim, quando o campo magnético foi aplicado a tensão elétrica foi gerada não somente pelas forças de Lorentz, mas também pela força interna ocasionada pelo ordenamento magnético. Essa força modificou a posição dos átomos e aumentou o efeito piezelétrico, que foi macroscopicamente observado como a geração de uma tensão elétrica nos eletrodos da cerâmica. Em seguida, quando o campo magnético foi retirado, devido a interação entre os momentos magnéticos do *Fe*, uma resposta elétrica referente a essa interação foi observada na forma de tensão elétrica. Dessa forma, a curva de tensão elétrica observada com o aumento do campo magnético na cerâmica de *BFPT60/40+5La* não foi igual a observada com a diminuição do campo magnético devido a interação entre momentos magnéticos. Além disso, de acordo com a equação que descreve a corrente “ $i_{Lorentz}$ ” que é medida nas extremidades de uma cerâmica piezelétrica sob campos magnéticos “AC” e “DC” ($i_{Lorentz} = 1/2Qd_{31}\gamma\omega^2\pi R^4b_{ac}B_{dc}$), o campo elétrico é diretamente proporcional a quarta potência do raio da cerâmica em questão. Por esse mesmo motivo, apesar da cerâmica de *PZT* ter menor frequência de ressonância [$\omega(PZT) \sim 81$ kHz e $\omega(BFPT) \sim 131$ kHz] ela tinha maior coeficiente piezelétrico [$d_{31}(PZT) \sim -131,3 \times 10^{-12}$ m/V e $d_{31}(BFPT) \sim -41,6 \times 10^{-12}$ m/V] e duas vezes o raio da cerâmica de *BFPT60/40+5La* ($R(PZT) \sim 25$ mm, $R(BFPT) \sim 8$ mm). Logo, a cerâmica de *PZT* deveria apresentar uma resposta maior que a cerâmica de *BFPT60/40+5La*. No entanto, devido as interações entre momentos magnéticos do *Fe* a tensão elétrica medida nas cerâmicas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5\% La$ foi maior que a tensão elétrica medida nas cerâmicas de *PZT*.

Todos os fenômenos discutidos acima promoveram o composto *BFPT60/40+5La* a uma classe de materiais bastante rara, a classe dos materiais magnetoelétricos a temperatura ambiente. As possibilidades de aplicação prática de tal material são inimagináveis. Seja como um elemento piezelétrico, ou como sensor ferroelétrico ou magnético, ou ainda como dispositivo de armazenamento de dados, já seria notório para tais aplicações. No entanto, a resposta elétrica a campos magnéticos observada nesse trabalho elevou o composto *BFPT60/40+5La* a um nível de potencialidade para as aplicações práticas a bastante tempo

desejado. Com o estudo de tal composto, a possibilidade de desenvolver um único dispositivo para uma dada funcionalidade que contemple mais de uma das propriedades do material multifuncional ou o acoplamento destas propriedades, possibilitará a miniaturização dos dispositivos e um salto em tecnologia. Os sensores de campo magnético, já pensados com uma única cerâmica de *PZT* [48,50], podem ter um salto de qualidade, de praticidade e de acessibilidade com o uso das cerâmicas de *BFPT60/40+5La*. Além disso, com o desenvolvimento dos materiais magnetoelétricos os sonhados dispositivos de memórias não voláteis de múltiplo estado poderão se tornar realidade, o que acarretará em avanços significativos na área da informática.

5.7. Resumo geral dos resultados

As propriedades físicas e a estrutura das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ foram investigadas no presente trabalho em função da dopagem com *La*. A estrutura desse sistema sofreu uma transição da simetria tetragonal para a simetria romboédrica com o aumento da concentração de *La*, em aproximadamente 3 % de *La*. A simetria romboédrica mudou do grupo espacial *R3m* para o grupo *R3c* em 5 % de *La*, devido a uma ligeira mudança na posição dos átomos de oxigênio, o que acarretou no surgimento de um pico satélite referente ao plano (113) e na formação da superestrutura do grupo *R3c*. A posição atômica dos oxigênios foi obtida com maior precisão por meio da difração de nêutrons. O pequeno desvio observado entre os resultados das técnicas de difração de raios X e de nêutrons permitiu que os cálculos dos vetores polarização elétrica fossem realizados com os dados dos refinamentos estruturais Rietveld nos resultados de difração de raios X.

As paredes de domínios ferroelétricos, nas estruturas com simetria tetragonal e romboédrica, foram observadas por HRTEM e sua homogeneidade química foi confirmada por STEM/FEG e EDS. O acoplamento entre domínios ferroelétricos na estrutura com simetria tetragonal foi de 81,2° e na estrutura com simetria romboédrica foi de 176,4°. Os domínios ferroelétricos possuíam formas laminares, cujas espessuras mediram aproximadamente 25 nm na simetria tetragonal e 50 nm na simetria romboédrica. O contorno de fases morfotrópico, que era esperado apresentar uma interface entre duas simetrias compondo uma mesma partícula, não foi observado na amostra estudada neste trabalho por HRTEM. Por outro lado, a coexistência entre as duas simetrias estruturais foi observada em um arranjo tipo compósito, no qual duas partículas distintas foram observadas cada uma com uma das duas simetrias.

A transição de fase ferroelétrica de cada simetria ocorreu em temperaturas distintas, como foi observado no conjunto de resultados da caracterização térmica. Além disso, indícios de que a estrutura com simetria tetragonal é a única que apresenta a polarização elétrica macroscópica foram observados. A resistividade elétrica das soluções sólidas pôde ser inteiramente controlada com a dopagem de *La*, e o equilíbrio elétrico, no qual a resistividade elétrica obtém o seu maior valor, foi observado para a amostra dopada com 3 % de *La*. Os cálculos do vetor momento de dipolo elétrico indicaram que todas as estruturas/simetrias estudadas apresentam momento de dipolo elétrico por cela unitária. No entanto, as curvas de polarização elétrica induzidas por campo elétrico somente apresentaram polarização ferroelétrica nas composições de 3 e 5 % de *La*, assim como ocorreu com as propriedades piezelétricas. Os estudos a cerca do comportamento ferroelétrico nesses materiais indicaram que um conjunto de fatores deve estar em equilíbrio para que a polarização elétrica macroscópica possa ser observada. Além disso, esses fatores estão todos vinculados à estrutura do composto, que pode ser controlada com a dopagem de *La*.

A substituição dos íons magnéticos Fe^{3+} por íons de Ti^{4+} quebraram a estrutura tipo espiral, o que tornou possível uma magnetização remanescente, macroscopicamente observável. O aumento da concentração de *La* aumentou o ângulos das ligações de super-troca (*Fe-O-Fe*) e diminuiu a distância entre íons magnéticos ($Fe^{3+}-Fe^{3+}$) acarretando nas respostas magnéticas na forma de histereses magnéticas. Os estudos por difração de nêutrons no composto dopado com 5 % de *La* revelaram uma estrutura típica do antiferromagnetismo do tipo G, no qual os átomos da estrutura pseudo-cúbica, formada por átomos de *Fe*, se ordenaram ferromagneticamente no plano (111) e antiferromagneticamente com os átomos dos planos adjacentes. Por fim, mas não menos importante, o efeito magnetoelétrico foi observado no composto dopado com 5 % de *La*.

Em resumo, de uma maneira geral, a dopagem com *La* permitiu sintonizar as propriedades e a estrutura das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$. As propriedades elétricas (ferroeletricidade e piezeletricidade) foram vinculadas à estrutura do material por meio das distorções ferroelétricas e, conseqüente, do deslocamento dos átomos do sítio *B*, que foram observadas nos resultados de refinamento estrutural e HRTEM. As propriedades magnéticas (histereses magnéticas) foram vinculadas à estrutura por meio do ângulo entre as ligações de super-troca e da distância entre íons magnéticos observados nas simulações estruturais. Ou seja, a estrutura e as propriedades dos materiais desse sistema são intimamente ligadas e essas propriedades podem ser inteiramente controladas com a concentração de *La*. Além disso, a dopagem com *La* também controla a temperatura em que as transições

ocorreram, o equilíbrio de cargas elétricas, que se reflete na resistividade elétrica, e o surgimento do efeito magnetoeletrico.

Capítulo 6

6. Conclusões

Com base nas análises realizadas nas amostras das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3$ - $(0,4)PbTiO_3$, dopadas com *La* (1, 3, 5, 10, 20 e 30 %), foi possível chegar a algumas conclusões sobre o comportamento estrutural e sobre as propriedades físicas observadas nesses compostos como resultado da dopagem.

A primeira conclusão obtida com os resultados de difração de raios X é que a simetria de rede muda, de tetragonal para romboédrica, com o aumento da concentração de *La*, em aproximadamente 3 % de *La*. Essa é a região do diagrama de fases que inclusive apresenta a coexistência das duas simetrias.

Os resultados obtidos com o refinamento estrutural, concebidos para investigar a simetria de rede romboédrica das amostras, revelaram que quando o pico de difração referente ao “pico satélite” do plano cristalino (113), formado pela superestrutura de grupo espacial $R3c$, não for observado no padrão de difração de raios X a estrutura em questão é a $R3m$. Para este caso específico o modelo estrutural utilizado para simular um padrão de difração de raios X, que se ajusta ao padrão obtido experimentalmente, pode ser tanto o da estrutura do grupo $R3m$ quanto o da superestrutura do grupo $R3c$.

Os resultados de HRTEM não revelaram uma interface entre duas simetrias de rede (romboedral e tetragonal) em uma mesma partícula que caracterizasse o contorno de fases morfotrópico. No entanto, duas partículas distintas cada uma com uma das duas simetrias foram observadas, o que nos leva a concluir que o sistema é um compósito.

O conjunto de resultados de difrações, de raios X, nêutrons e elétrons confirmados pelas imagens de HRTEM, nos leva a concluir que não existe uma terceira simetria de rede, como por exemplo, a monoclinica ou ortorrômbica.

De acordo com os resultados obtidos por HRTEM as estruturas de domínios ferroelétricos se acoplam com o ângulo de $82,8^\circ$ na simetria de rede tetragonal e com $174,6^\circ$ na simetria romboédrica. Além disso, o formato dos domínios ferroelétricos em ambas as simetrias de rede é laminar e a largura desses domínios é da ordem de nanômetros.

Analisando o conjunto de resultados de DRX, constante dielétrica e as frequências de ressonância e anti-ressonância, todas em função da temperatura, foi possível algumas

conclusões. Primeiro, de uma maneira geral, as temperaturas nas quais as amostras transitam para a simetria cúbica diminuem com o aumento da concentração de *La*. Segundo, as diferentes simetrias estruturais têm diferentes temperaturas de transição estrutural/ferroelétrica.

A resistividade elétrica das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ pode ser controlada com a dopagem de *La*.

Segundo os cálculos do vetor momento de dipolo, realizados com os parâmetros estruturais obtidos por refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X e de nêutrons, todas as composições de amostras estudadas neste trabalho têm momento de dipolo elétrico por cela unitária. Além disso, a direção de polarização elétrica é diferente da conhecida direção [111] para os materiais ferroelétricos de estrutura perovskita com simetria romboedral do grupo espacial $R3c$.

Os resultados de polarização elétrica observados macroscopicamente nas composições com 3 e 5 % de *La* revelaram que um conjunto de fatores deve estar em equilíbrio para que a polarização macroscópica ocorra. Os principais fatores são: baixa condutividade elétrica, baixa energia de reorientação de domínios ferroelétricos vinculados a tamanho de domínios, mobilidade da fina ($\sim 2,3$ Å) parede de domínios ferroelétricos, equilíbrio entre as ligações químicas e ausência de defeitos cristalinos.

A ordem magnética presente nesses compostos, “weak”-ferromagnetismo, é ativada com o aumento da concentração de *La*. O ângulo da interação de super-troca formado entre a ligação dos átomos *Fe-O-Fe* aumenta com o aumento de *La*, diminuindo a distância entre os íons magnéticos de Fe^{3+} e, conseqüentemente, ativando o arranjo antiferromagnético inclinado que dá origem ao “weak”-ferromagnetismo.

Os momentos de dipolo magnético presentes nos átomos de *Fe* contribuem ativamente para gerar as cargas elétricas observadas nas cerâmicas sob a aplicação de campos magnéticos. Esse fato leva a conclusão de que existe, de fato, o acoplamento magnetoelétrico nesses compostos e que esse acoplamento pode ser utilizado para a criação de dispositivos como sensores de campo magnético.

Por fim, de maneira geral, nós concluímos que as propriedades ferroelétricas, piezelétricas, condutividade elétrica, “weak”-ferromagnética e magnetoelétrica bem como a temperatura de Curie, podem ser sintonizadas/controladas por meio da dopagem com *La*. De fato, as ordens magnéticas, elétricas e magnetoelétricas são intimamente relacionadas com a estrutura/simetria desses materiais que podem ser controladas por meio da adição de *La*.

Perspectivas

Muitas são as perspectivas de trabalhos futuros frente aos resultados obtidos no presente trabalho. Essas perspectivas vão desde a continuidade das investigações magnetoelétricas e da interface do MPB até a confecção de dispositivos protótipos nos quais o material estudado no presente trabalho seria utilizado.

Assim, à luz dos resultados obtidos no presente trabalho por HRTEM ficou como perspectiva de trabalhos futuros investigar a dinâmica da formação de domínios ferroelétricos por meio da microscopia de transmissão com a variação de temperatura e a aplicação de campos elétricos. Nesse experimento, não somente a formação dos domínios ferroelétricos seria investigada, mas também a própria formação das baixas simetrias estruturais (tetragonal e romboédrica) formadas a partir da simetria cúbica poderia ser investigada quando a investigação for conduzida ao redor da temperatura de Curie. Além disso, o mecanismo de ordenamento dos domínios ferroelétricos induzidos por campo magnético poderá ser inteiramente desvendado.

Além disso, também é perspectiva de trabalhos futuros procurar a interface entre as duas simetrias de rede (tetragonal e romboédrica) em uma mesma partícula o que caracterizaria o “contorno de fases morfotrópico”, permitindo, assim, investigar a morfologia do acoplamento entre as duas simetrias de rede. Para isso poderam ser utilizados outros compostos que apresentam as duas simetrias de rede como, por exemplo, o PZT, o PMN-PT, entre outros.

Outra perspectiva de trabalhos futuros é produzir partículas nanométricas de pó, via processos combinatório de moagens, com o intuito de investigar a estrutura dessas por HRTEM sem a necessidade da técnica de “Cross-Section” e desbaste iônico. Além disso, submeter tais partículas nanométricas a sinterização por “Spark Plasma” a fim de evitar o crescimento de grãos, reduzindo o tamanho de cristalitos e de domínios ferroelétricos.

Também pretende-se realizar um estudo de densificação das amostras a fim de melhorar as propriedades eletromecânicas observadas nesse sistema. Para tanto, estudos preliminares já alcançaram densidades relativas de 97 % utilizando a técnica de sinterização por “Spark Plasma”.

Ademais, pretende-se estudar a resposta piez elétrica por microscopia de força atômica com a finalidade de investigar os ordenamentos de domínios ferroelétricos em uma única partícula de amostra sob a aplicação de campos elétricos e magnéticos. Continuar e melhorar

as caracterizações magnetoelétricas investigando outras concentrações de *La* nas soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$.

Por fim, para investigar a potencialidade desse material para aplicações práticas, será objetivo de trabalhos futuros confeccionar dispositivos protótipos com uso das soluções sólidas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$. Os dispositivos pensados são os transformadores de estado sólido com a aplicação de campo magnético, o qual já está em fase de montagem [90]. Sensores magnéticos com uma única cerâmica e eletrodos de tinta prata para investigar o real potencial desse dispositivo na substituição dos atuais sensores de efeito Hall, também já está em curso. Além disso, confeccionar um sensor de pressão piezométrico para investigar o potencial do efeito piezométrico desse material como transdutor, alguns testes já foram realizados com cerâmicas de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3 + 5 \% La$. E por fim, pretende-se, como perspectiva de trabalhos futuros, confeccionar filmes finos com esses materiais e realizar todas as caracterizações e investigações apresentadas no presente trabalho nesses filmes.

Bibliografia

- [1] L. H. VanVlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Edgar Blücher Ltda, S. Paulo, Brasil (1973)
- [2] G. Catalau, e J. F. Scott, “Physycs and Applications of Bismuth Ferrite”, *Advanced Materials*, **21**, 1-23 (2009).
- [3] P. Baetting, C. Ederer, and N. A. Spaldin, “First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization, and magnetic ordering temperature”, *Physical Review B*, **72**, 2141051-8 (2005)
- [4] T. L. Burnett, T. P. Comyn, E. Merson, A. J. Bell, K. Mingard, T. Hegarty, and M. Cain, “Electron Backscatter Difrraction as a Domain Analysis Technique in BiFeO₃-PbTiO₃ Single Crystal”, *IEEE Transactions on ultrasonic, ferroelectrics, and frequency control*, **55**, 957-62 (2008).
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, “*Piezoelectric Ceramics*”, Academic Press, London, (1971).
- [6] V. F. Freitas, G. S. Dias, O. A. Protzek, A. Medina, L. F. Cótica, I. A. Santos, “Physical Nature of Magnetic and Ferroelectric Transítions in Solid Solutions of BiFeO₃-PbTiO₃”, sobre processo de submissão.
- [7] V. V. S. S. S. Sunder, A. Halliyal, A. M. Umarji, “Investigation of tetragonal distortion in the PbTiO₃-BiFeO₃ system by high-temperature x-ray diffraction”, *Journal Materials Research*, **10**, 1301-1306 (1995).
- [8] J.-R. Cheng, N. Li e L.R. Cross, “Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO₃-PbTiO₃ crystalline solutions”, *Journal of Applied Physics*, **94**, 5153-7 (2003)
- [9] R. Zuo, Y. Wu, J. Fu, S. Su, L. Li, “Influences of dopants on BiFeO₃-PbTiO₃ ferroelectric ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 361-4 (2009).
- [10] J. Cheng, S. Yu, J. Chen, Z. Meng, and J. E. Cross, “Dielectric and Magnetic enhancements in BiFeO₃-PbTiO₃ Solid Solutions with La doping”, *Applied Physics Letters*, **89**, 122911 (2006).
- [11] J.-R. Cheng, L.R. Cross, “Effects of La substituent on ferroelectric romboedral/tetragonal morphotropic phase boundarie in (1-x)(Bi,La)(Ga_{0,05}Fe_{0,95})O₃-xPbTiO₃ piezoelectric ceramics”, *Journal of Applied Physics*, **94**, 5188-92 (2003)
- [12] A. Singh, A. Gupta e R. Chatterjee, “Enhanced magnetoelectric coefficient (a) in the modified BiFeO₃-PbTiO₃ system with La substitution”, *Applied Physics Letters*, **93**, 022902 (2008).
- [13] T. Leist, W. Jo, T. P. Comyn, A. J. Bell, , J. Rodel, “Shift in morfotropic phase boundary in in La-doped BiFeO₃-PbTiO₃ piezoceramic”, *Japanese journal of Applied Physics*, **48**, 120205 (2009).
- [14] T. Leist, T. Granzow, W. Jo, J. Rodel, “Effect of tetragonal distortion on ferroelectric domain switching: A case study on La-doped BiFeO₃-PbTiO₃ ceramics”, *Journal of Applied Physics*, **108**, 014103 (2010).
- [15] T. Leist, K.G. Webber, W. Jo, E. Aulbach, J. Rodel, A. D. Prewitt, J. L. Jones, J. Schmidlin, C. R. Hubbard, “Stress-induced structural changes in La-doped BiFeO₃-PbTiO₃ high-temperature piezoceramics”, *Acta Materialia*, **58**, 5962-71(2010).
- [16] Y. N. Venetsev, at. al., *Soviet Physics – Crystallography*, **5**, 594 (1960).
- [17] S.A. Fedulov, P.B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya e Y. N. Venetsev, “Complete Phase Diagram of the PbTiO₃ – BiFeO₃ System”, *Soviet Physics-Solid State*, **6**, 375-8 (1964).
- [18] A. Kajima, T. Kaneda, H. Ito, T. Fuji, I. Okamoto, T. Kimura e K. Ohdan, “Ferromagnetic amorphouslike oxide films of the Fe₂O₃-Bi₂O₃-PbTiO₃ system prepared by rf-reactive sputtering”, *Journal of Applied Physics*, **69**, 3760-4 (1991)

- [19] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science*, **299**, 1719 (2003).
- [20] N.A. Spaldin e M. Fiebig, "The renaissance of magnetoelectric multiferroics", *Science*, **309**, 391-2 (2005)
- [21] D.I. Woodward, I. M. Reaney, R.E. Eitel e C.A. Randall, "Crystal and domain structure of the BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution", *Journal of Applied Physics*, **94**, 3313-8 (2003).
- [22] T. P. Comyn, T. Stevenson, M. A.-Jawad, S. T. Turner, R. I. Smith, A. J. Bell, R. Cywinski, "High Temperature neutron diffraction studies of 0.9BiFeO₃-0.1PbTiO₃", *Journal of Applied Physics*, **105**, 094108 (2009).
- [23] V. F. Freitas, I. A. Santos, É. Botero, B. M. Fraygola, D. Garcia, and J. A. Eiras, "Piezoelectric Characterization of (0.6)BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃ Multiferroic Ceramics" *Journal of American Ceramic Society*, **94**, 754-758 (2011).
- [24] T. P. Comyn, T. Stevenson, M. Al-Jawad, G. André, A. Bell, R. Cywinski, "Antiferromagnetic order in tetragonal bismuth ferrite-lead titanate", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 2533-2535 (2011).
- [25] R. Ranjan, K. A. Raju, "Unconventional mechanism of stabilization of a tetragonal phase in the perovskite ferroelectric (PbTiO₃)_{1-x}(BiFeO₃)_x", *Physical Review B*, **82**, 054119 (2010).
- [26] T. Wolfram, S. Ellialtioglu, "Electronic and optic properties of d-band perovskites", Cambridge University Press, Cambridge (2006).
- [27] K. A. Müller, T. W. Kool, "Properties of Perovskites and Other oxides", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London (2010).
- [28] P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces", **B53**, 44-66 (1997).
- [29] A. M. Glazer, H. Megaw, *Philosophical Magazine*, **25**, 1119-35 (1972).
- [30] M. Born, "Atomic Physics", Blackie & Son Limited, London (1937)
- [31] T. S. Bush, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, P. D. Battle, "Self-consistent Interatomic Potentials for the Simulation of Binary and Ternary Oxides" *Journal of Materials Chemistry*, **4**, 831-7 (1994)
- [32] R. e. Cohen, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides", *Nature*, **358**, 136-8 (1992).
- [33] P. W. Atkins, "Physical Chemistry" 5th edition, Oxford University Press, New York (1994).
- [34] N. A. Hill, "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?", *Journal of Physics Chemistry*, **104**, 6694-6709 (2000).
- [35] A. Walsh, G. W. Watson, "The origin of the stereochemically active Pb(II) lone pair: DFT calculations on PbO and PbS", *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 1422-1428 (2005).
- [36] R. Seshadri and N. A. Hill, "Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO₃", *Chemistry Materials* **13**, 2892 (2001).
- [37] W.-M. Zhu, H.-Y. Guo e Z.-G. Ye, "Structural and magnetic characterization of multiferroic (BiFeO₃)_{1-x}(PbTiO₃)_x solid solutions", *Physical Review B*, **78**, 014401 (2008).
- [38] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland, New York (1991).
- [39] J. Cheng, S. Yu, J. Chen e Z. Meng, L. E. Cross, "Dielectric and magnetic enhancements in BiFeO₃-PbTiO₃ solid solutions with La dopand", *Applied Physics Letters*, **89**, 122911 (2006)
- [40] I. Dzialoshinski, "A thermodynamic theory of ""weak"" ferromagnetism of antiferromagnetic", *Journal of Physics and Chemistry of solids* **4**, 241 (1958).

- [41] T. P. Comyn, T. Stevenson, M. A.-Jawad, S. T. Turner, R. I. Smith, W. G. Marshall, A. J. Bell, R. Cywinski, "Phase-specific magnetic ordering in $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ ", *Applied Physics Letters*, **93**, 232901 (2008).
- [42] T. P. Comyn, T. Stevenson, M. A.-Jawad, G. André, A. J. Bell, R. Cywinski, "Antiferromagnetic order in tetragonal bismuth ferrite-lead titanate", *Journal of magnetism and magnetic materials*, **323**, 2533-5 (2011).
- [43] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, (1956).
- [44] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials", *Nature*, **442**, 759-65 (2006).
- [45] M. Fiebig, "Revival of magnetoelectric effect", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123-52 (2005).
- [46] N. A. Hill, A. Filippetti, "Why are there any magnetic ferroelectrics?", *Journal of magnetism and magnetic materials*, **242-245**, 976-79 (2002).
- [47] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions", *Journal of Applied Physics*, **103**, 031101 (2008).
- [48] B. Guiffard, D. Guyomar, L. Garbuio, R. Belouadah, J.-W. Zhang, P. -J. Cottinet, "Eddy current induced magnetoelectricity in a piezoelectric unimorph bender", *Applied Physics Letters*, **96**, 044105 (2010).
- [49] S. N. Babu, T. Bhimasankaran, S. V. Suryanarayana, "Magnetoelectric effect in metal-PZT laminates", *Bulletin of Materials Science*, **28**, 419-22 (2005).
- [50] B. Guiffard, J.-W. Zhang, D. Guyomar, L. Garbuio, P. -J. Cottinet, R. Belouadah, "Magnetic field sensing with a single piezoelectric ceramic disk: Experiments and modeling", *Journal of Applied Physics*, **108**, 094901 (2010).
- [51] S. Bhattacharjee, V. Pandey, R. K. Kotnala, D. Pandey, "Unambiguous evidence for magnetoelectric coupling of multiferroic origin in $(0,73)\text{BiFeO}_3\text{-(}0,27\text{)PbTiO}_3$ ", *Applied Physics Letters*, **94**, 012906 (2009).
- [52] V. M. Goldschmidt, "Crystal structure and chemical constitution", *Trans. Faraday Soc.* **25**, 253 (1929).
- [53] A. B. H. Ferreira, *Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa*, 5ª Edição, Editora Positivo - São Paulo-SP, (2010).
- [54] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", *Journal of Applied physics*, **25**, 809-810 (1954).
- [55] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution", *Applied Physics Letters*, **74**, 2059-61 (1999).
- [56] R. Guo, L. E Cross, S-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, "Origin of the High Piezoelectric Response in $\text{Pb}[\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_{(x)}]\text{O}_3$ ", *Physical Review Letters*, **84**, 5423-26 (2000).
- [57] W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*, D. Van Nostrand Company, Inc. New York – USA (1950).
- [58] V. F. Freitas, "Mecanossíntese e caracterizações ferróicas de cerâmicas de $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(}x\text{)PbTiO}_3$ ", 2010, Trabalho de Mestrado (Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 110p.
- [59] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, USA (1984)
- [60] R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, New York, (1995).
- [61] E. H. Kisi, C. J. Howard, "Oxford séries on neutron scattering in condensed matter: Applications of Neutron Powder Diffraction", Oxford University Press, New York, (2008).
- [62] G. E. Bacon, "Neutron Diffraction", Oxford University Press, (1962).

- [63] A. G. Jackson, "Handbook of crystallography for electron microscopists and others", Springer-Verlag Inc, New York, (1991).
- [64] K. D. Machado, "Teoria do eletromagnetismo", UEPG Editora, Ponta Grossa, (2000).
- [65] L. A. Andrade, M. H. Leite, E. N. Moreira, J. A. Eiras, J. M. Povoá, "Síntese para caracterização ferroelétrica", *Cerâmica*, **42**, 278 (1996).
- [66] J. F. Scott, "Ferroelectrics go banana", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 021001 (2008).
- [67] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuchi, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**, 406-410 (2000)
- [68] S. Foner, *The Review of Scientific Struments*, **30**, 548-557 (1959)
- [69] D. B. Wiliams e C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy – A textbook for Materials Science", Vol **4**, Springer Science + Business Media LLC, New York – USA (2009).
- [70] L. de Broglie, *Ann. De Physiques*, **3**, 22 (1925).
- [71] G. Davisson e L. H. Germer, "Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel", *Physical Review*, **30**, 705 (1927).
- [72] G. P. Thompson e A. Reid, "Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film", *Nature*, **119**, 890 (1927).
- [73] M. Knoll, e E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop", *Z. Physik*, **78**, 318 (1932).
- [74] C. B. R. Parente, V.L. Mazzocchi, J. Mestnik-Filho, Y. P. Mascarenhas, R. Berliner, "Aurora - A high-resolution powder diffractometer installed on the IEA-R1 research reactor at IPEN-CNEN/SP", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **622**, 678–684 (2010)
- [75] R. Truell, Ch. Elbaum, B. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1969.
- [76] F. R. Estrada, "Influência da Adição de La_2O_3 nas Propriedades Estruturais e Ferroicas do Composto $(0,6)\text{BiFeO}_3 - (0,4)\text{PbTiO}_3$ ", 2010, Trabalho de Conclusão de Curso (Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 44p (2010).
- [77] F. R. Estrada, V. F. Freitas, G. S. Dias, J. A. Eiras, D. Garcia, L. F. Cótica, I. A. Santos, "Tuning mechanism of the multiferroism in $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ compounds by La doping", em processo de publicação.
- [78] DotLib, Portal da pesquisa, Disponível em: www.portaldapesquisa.com.br, Acesso em: 6 de Junho de 2011.
- [79] P. W. Stephens, "Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction", *J. Appl. Cryst.* **32**, 281 (1999).
- [80] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, "Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials", Springer Science+Business Media, Inc., New York – NY USA (2005).
- [81] S. Bhattacharjee, V. Pandey, "Stability of the various crystallographic phase of the multiferróico $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(x)}\text{PbTiO}_3$ system as a function of the composition and temperature", *Journal of Applied Physics*, **107**, 124112 (2010).
- [82] A. V. Turik, A. G. Khasabov, "On the origin of ferroelectricity in PbTiO_3 ", *Ferroelectrics*, **273** 65-71 (2000)
- [83] Goldschmidt, V. M., "The principles of the distribution of chemical elements in minerals and rocks", *J. Chem. Soc. Lond.*, **140**, 655–673 (1937).
- [84] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 7ª Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1996).
- [85] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S. – E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ", **61**, 8687-95 (2000).

- [86] C. Ederer, N. A. Spalding, ““weak” ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismut ferrite”, *Physical Review B*, **71**, 060401 (2005).
- [87] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and “weak” ferromagnetism”, *Physical Review* **120**, 91-98 (1960).
- [88] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures”, *Science*, **299**, 1719 (2003).
- [89] B. D. Cullity, C. D. Graham, “Introduction to magnetic materials”, 2ª Edição, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey – USA (2009).
- [90] D. Z. Montanher, “Caracterização e Desempenho de Transformadores de Estado Sólido Radiais Multiferróicos”, 2010, Trabalho de Mestrado (Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 68p.