



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

GUILHERME MAIA SANTOS

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE CERÂMICAS  
DO COMPOSTO MULTIFERROICO  $\text{FeAlO}_3$**

**Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos**  
**Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica**

---

Maringá, Março/2012

GUILHERME MAIA SANTOS

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE CERÂMICAS  
DO COMPOSTO MULTIFERROICO  $\text{FeAlO}_3$**

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

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos  
Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

---

Maringá, Março/2012

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

S237e Santos, Guilherme Maia  
Estudo de propriedades físicas de cerâmicas do  
composto multiferroico FeAlO<sub>3</sub> / Guilherme Maia  
Santos. -- Maringá, 2012.  
87 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.  
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
Graduação em Física, 2012.

1. Multiferroico. 2. FeAlO<sub>3</sub>. I. Santos, Ivair  
Aparecido dos, orient. II. Cótica, Luiz Fernando,  
co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá.  
Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação  
Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.4

AHS-001215

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Emígdio Santos Neto e Magnólia Santa-Ana Maia, meus irmãos, Rodrigo Maia Santos e Bruno Maia Santos, pelo apoio e incentivo nessa etapa da minha vida acadêmica.

Aos meus orientadores Luiz Fernando Cótica e ao Ivair Aparecido dos Santos pelas orientações e pelo aprendizado que obtive durante esse processo de mestrado.

Aos novos amigos que fiz durante esse período de pesquisa no laboratório, seja pela ajuda no manuseio dos equipamentos como também dos conhecimentos físicos e pelos momentos de descontração fora do ambiente de pesquisa.

Ao Antônio Oliveira, Carla Fabiana e Klebson pela amizade.

Aos amigos feitos fora do ambiente de pesquisa.

A instituição CAPES, pelo suporte financeiro.

# Resumo

Os estudos sobre materiais magnetoelétricos, ou seja, que exibem simultaneamente propriedades (anti)ferroelétricas e (anti)ferromagnéticas, tem recebido uma atenção especial nos últimos anos. O efeito do acoplamento que ocorre nesses materiais pode induzir uma magnetização quando à aplicação de um campo elétrico ou a indução de uma polarização devido a presença de um campo magnético. Neste trabalho propomos estudos das propriedades físicas de cerâmicas do composto multiferroico magnetoelétrico  $FeAlO_3$  obtidas por moagem em altas energias em moinho de bolas planetário e subsequente estudo de sinterização. Foram obtidas cerâmicas deste composto de forma pura e dopadas com íons de La, Mn e Nb. A partir da obtenção das cerâmicas, foi estudada como estes íons afetam as propriedades físicas do composto. As caracterizações estruturais, dielétricas, ferroelétricas e magnéticas foram feitas utilizando a difratometria de raios X juntamente com o método de refinamento de Rietveld e Le Bail, espectroscopia de impedância, circuito Sawyer-Tower para a obtenção da histerese ferroelétrica, medidas magnéticas utilizando um “*Superconducting Quantum Interference Device*” (SQUID) e medidas de susceptibilidade magnética AC. As curvas de permissividade elétrica apresentaram em todas as amostras um comportamento típico de um material relaxor. As curvas de histerese ferroelétricas obtidas para as amostras, a saturação não foi alcançada e apresentaram problemas de condutividade. Nas medidas de magnetização, para cada amostra foram observadas mudanças nas temperaturas de transição.

# Abstract

Studies concerning magnetoelectric materials, i.e., materials that have (anti)ferroelectric and (anti)ferromagnetic properties in the same phase, has received special attention in the last years. In these materials, as a consequence of the coupling, it could happen the induction of magnetization due to the application of an electric field or the induction of polarization due to presence of a magnetic field. In this work we propose studies of the physical properties of  $\text{FeAlO}_3$  multiferroic magnetoelectric compound obtained by the high-energy ball milling route and subsequent sintering study. These studies were performed in  $\text{FeAlO}_3$  pure form and doped with different ions such as La, Mn and Nb. After obtaining the ceramics, studies were made in the sense of how these ions change the physics properties of the compound. The structural, dielectric, ferroelectric and magnetic characterizations were made using the X-Ray diffraction with Rietveld and Le Bail refinements methods, impedance spectroscopy, ferroelectric histereses in a Sawyer-Tower circuit, magnetic measurements were made using a Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) and magnetic susceptibility AC. The electrical permittivity curves show in all samples typical behavior of a relaxor material. The hysteresis curves obtained for the ferroelectric samples, saturation has not been achieved because conductivity problems. In the magnetization measurements for each sample were observed changes in the transition temperatures.

# Sumário

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Fundamentação Teórica.....</b>	<b>4</b>
2.1 Estrutura Cristalina.....	4
2.2 Planos Cristalográficos, Direções e Índices .....	8
2.2.1 Planos Cristalográficos.....	8
2.2.2 Direções Cristalográficas .....	9
2.3 Fases Magnéticas .....	10
2.4 Ferroeletricidade .....	14
2.4.1 Ferroelétricos Relaxores .....	18
2.5 Impedância.....	20
2.6 Multiferroicos Magnetoelétricos.....	21
2.7 Revisão bibliográfica sobre $\text{FeAlO}_3$ .....	23
<b>Capítulo 3 - Técnicas Experimentais .....</b>	<b>33</b>
3.1 Moinho de altas energias .....	33

3.2	Sinterização .....	34
3.3	Difração de Raios X .....	36
3.3.1	Difração de Raios X e Lei de Bragg .....	36
3.3.2	Rede Recíproca .....	37
3.3.3	Difratometria de Raios X .....	38
3.4	Métodos de Refinamento Estrutural .....	38
3.4.1	O Método de Rietveld.....	39
3.4.2	O Método Le Bail .....	41
3.5	Cálculo da Densidade Relativa .....	41
3.6	Espectroscopia de Impedância - Caracterização Dielétrica .....	42
3.7	Caracterização Ferroelétrica .....	44
3.8	Caracterizações Magnéticas .....	46
3.8.1	Magnetômetro SQUID.....	46
3.8.2	O Susceptômetro AC .....	47
<b>Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais.....</b>		<b>49</b>
4.1	Produção das cerâmicas $FeAlO_3$ .....	49
4.2	Caracterizações das cerâmicas $FeAlO_3$ .....	51
4.2.1	Cálculo da Densidade Aparente.....	51

4.2.2	Caracterização Estrutural.....	51
4.2.3	Caracterização Dielétrica .....	51
4.2.4	Caracterização Dielétrica Ferroelétrica .....	52
4.2.5	Caracterizações Magnéticas .....	52
<b>Capítulo 5 - Resultados e Discussões.....</b>		<b>53</b>
5.1	Caracterização Estrutural das cerâmicas $FeAlO_3$ .....	53
5.2	Cálculos de Densidade Relativa .....	62
5.3	Caracterização Magnética do composto $FeAlO_3$ .....	63
5.4	Caracterização Ferroelétrica .....	71
5.5	Caracterização Dielétrica .....	73
<b>Considerações Finais .....</b>		<b>82</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>		<b>84</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Devido à busca pela otimização dos dispositivos eletrônicos, estudos realizados nos campos da Física dos Materiais vêm procurando melhorias nas propriedades e no desempenho dos materiais.

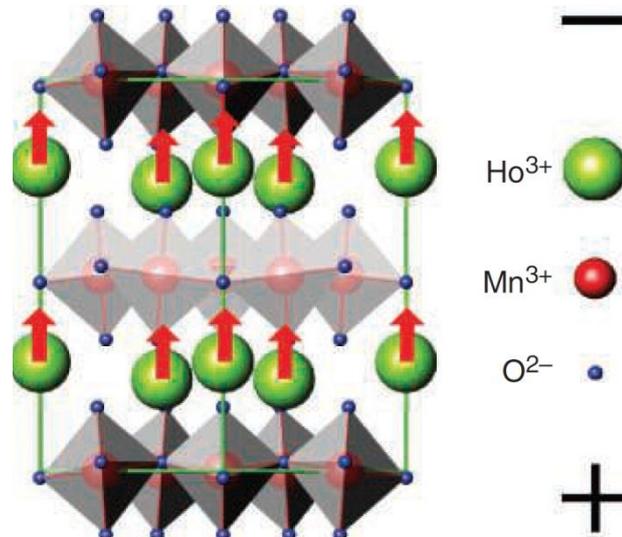
A partir do ano de 2000 foram retomados os estudos nos materiais multiferroicos magnetoelétricos (iniciados nos anos 60 e 70, mas devido à dificuldade de criar compostos monofásicos, pesquisas a respeito foram deixadas de lado) que apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético. Este acoplamento poderia em princípio permitir que informações fossem gravadas eletricamente e lidas magneticamente [1].

Mas não é muito fácil encontrar materiais que apresentem esta propriedade, pois, como se conhece nos livros de física do estado sólido, para que haja ferroeletricidade necessariamente o magnetismo é anulado, já que é preciso, por exemplo, existir uma camada  $d^0$  e desta forma o material é um isolante. Porém, essa configuração não apresenta nenhum momento magnético, que tem que ser da forma  $d^n$  [2]. Logo para acontecer esse “casamento” das propriedades ferroicas é preciso conciliar esses ordenamentos na mesma fase respeitando a estrutura e as propriedades eletrônicas de ambas.

O primeiro material ferromagnético ferroelétrico a ser descoberto foi o iodato de boracito de níquel ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ) que possui uma estrutura complexa com mais de uma fórmula por célula unitária e devido a isso ocorrem muitas interações entre os vários íons presentes nesse material sendo estas interações essenciais para a ocorrência tanto da magnetização quanto da polarização elétrica [2].

Recentes teorias vêm buscando compreender a coexistência do ordenamento magnético e elétrico, pois devido eles serem mutuamente excludente, pesquisas alternativas vem sendo feitas para o ordenamento ferroelétrico ser compatível com a ocorrência do magnetismo. O composto  $\text{HoMnO}_3$  (Figura 1.1) é ferroelétrico devido os oxigênios cercarem cada íon de  $\text{Mn}^{+3}$  na forma de octaedros que são inclinados e

deslocados em relação aos íons  $\text{Ho}^{3+}$ , e possui ordenamento magnético devido o alinhamento do momento magnético do  $\text{Ho}^{3+}$  combinado com o ordenamento antiferromagnético  $\text{Mn}^{3+}$  [3].



**Figura 1.1** Estrutura hexagonal do composto multiferroico  $\text{HoMnO}_3$  [3].

Neste trabalho, propõe-se a preparação e a caracterização do  $\text{FeAlO}_3$  utilizando o processo de moagem em altas energias. O composto  $\text{FeAlO}_3$ , em sua fase ortorrômbica, apresenta propriedades piezoelétricas, magnetoelétricas e ferrimagnetismo a baixa temperatura [4], e por ser um material livre de metais pesado, não agride o meio ambiente. Desta forma, realizou-se a caracterização estrutural, dielétrica, ferroelétrica e magnética do composto comparando os resultados obtidos com os já publicados na literatura. Foram realizadas também dopagens com íons de nióbio, lantânio e manganês com o objetivo de facilitar a estabilização da fase e estudar como estes dopantes modificam as características ferroicas do material.

No capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura a respeito das estruturas cristalinas, magnetismo, ferroeletricidade, materiais multiferroicos e uma revisão bibliográfica do que já foram publicados na literatura a respeito do  $\text{FeAlO}_3$ .

O capítulo 3 apresenta os equipamentos e as técnicas utilizadas para a preparação e caracterização do composto.

Em seguida, no capítulo 4, o procedimento de como foi realizada a preparação das amostras e como foram feitas as caracterizações.

E por fim, o capítulo 5 apresenta os principais resultados obtidos durante a pesquisa juntamente com a discussão de possíveis interpretações físicas para novas transições observadas.

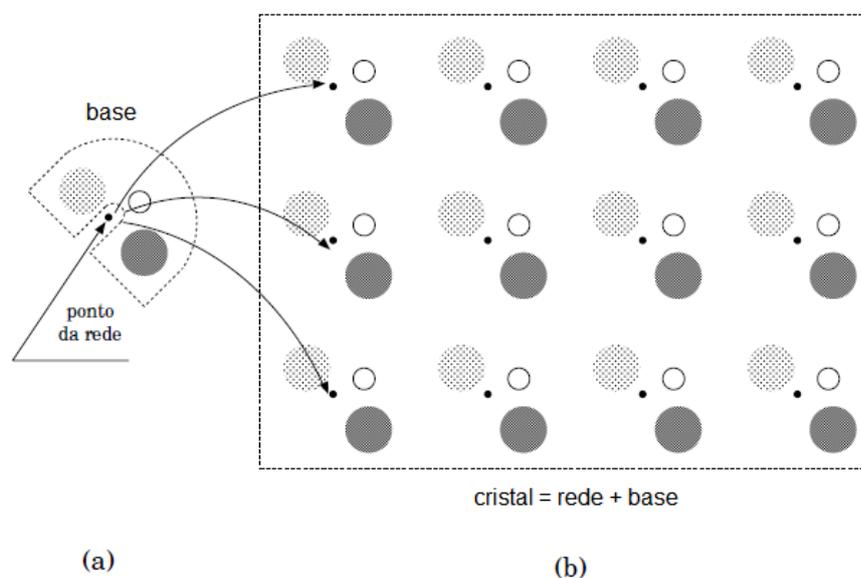
# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão teórica sobre os conceitos fundamentais utilizados na análise das amostras do sistema  $FeAlO_3$ . Na última seção deste capítulo fazemos uma revisão bibliográfica sobre este composto, mostrando o que diversos autores já publicaram a respeito desse material.

### 2.1 Estrutura Cristalina

Um cristal ideal consiste em uma repetição ao longo de grandes distâncias atômicas de grupos idênticos de átomos ou íons. Cada um destes grupos recebe o nome de base como pode ser visto na Figura 2.1a. A maioria das propriedades dos sólidos cristalinos depende da estrutura cristalina do material, ou seja, como as bases estão arranjadas espacialmente. Uma rede cristalina é um conjunto de pontos matemáticos aos quais as bases estão associadas formando assim a estrutura cristalina, como está representado na Figura 2.1b [5,6]



**Figura. 2.1** (a) Base de três átomos; (b) cristal. Em cada ponto da rede é posicionada a base de átomos de modo a formar o cristal (adaptado da referência [7]).

Devido a essa característica de como a estrutura atômica de um cristal é formada, fica claro que o arranjo de átomos no cristal parece exatamente o mesmo visto de dois pontos distintos de tal forma que quando visto de um ponto  $\vec{r}$  parece o mesmo visto do ponto  $\vec{r}'$  transladado em relação a  $\vec{a}_i$  ( $i = 1,2,3$ ) de um múltiplo inteiro dos vetores de translação. De forma analítica:

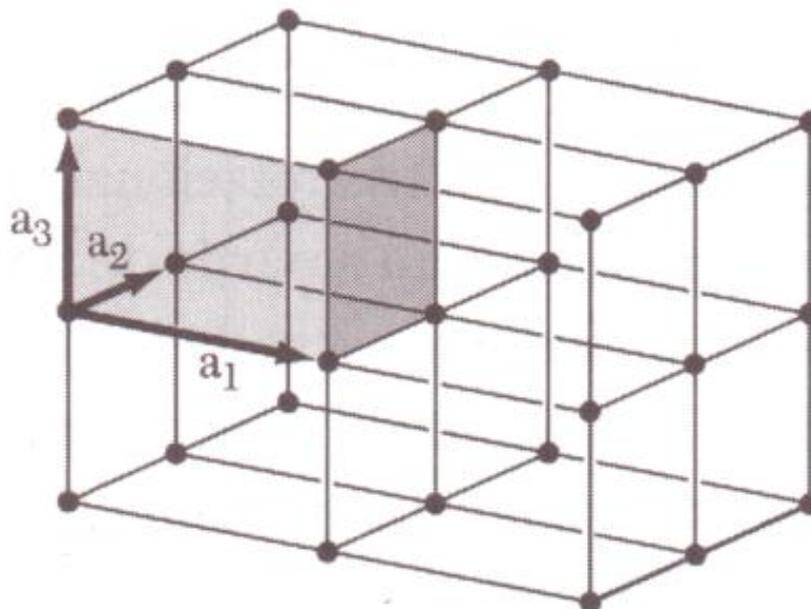
$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

sendo que  $u_1, u_2$  e  $u_3$  são constantes inteiros. Os vetores  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores de translação primitivos, eles são usados para definir os eixos cristalinos e são conhecidos por gerar ou se estender sobre a rede [5,8].

A posição do centro de cada átomo de uma base pode ser escrita como:

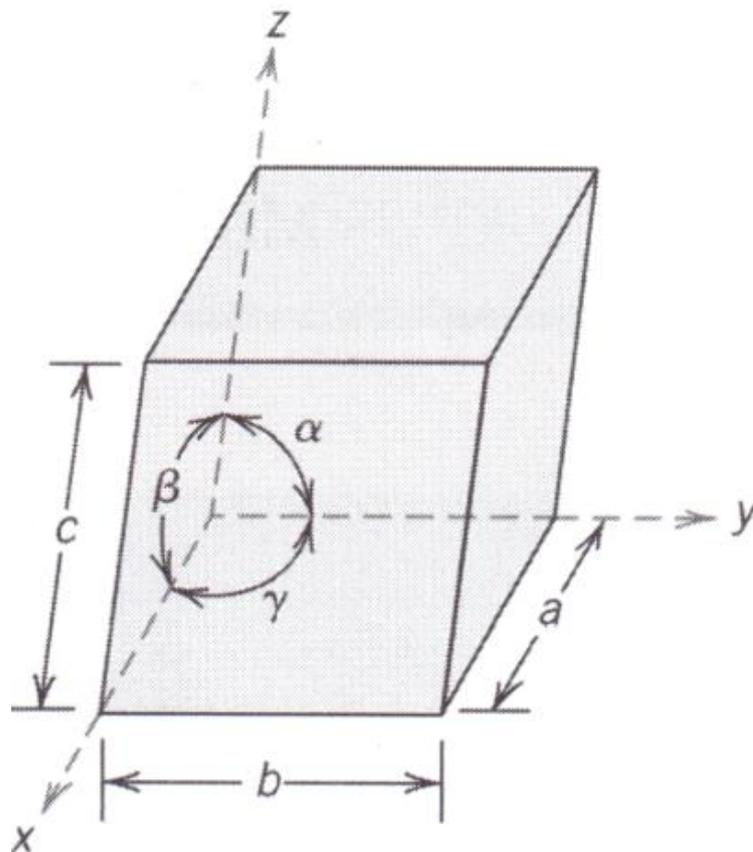
$$\vec{r}_j = x_1\vec{a}_1 + y_2\vec{a}_2 + z_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

O volume formado pelos eixos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  (Figura 2.2), forma uma célula, capaz de preencher todo o espaço através de repetições de operações de translação apropriadas sem sobrepor-se a si mesma ou deixar vazios. Quando esse volume é o menor possível, é chamado de célula primitiva. Uma célula primitiva é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina, onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas, como por exemplo, a partir de translações de comprimentos inteiros da célula unitária ao longo de cada uma de suas arestas. Os números que especificam o tamanho da célula unitária são chamados de constantes de rede [5,8].



**Figura 2.2** Célula primitiva de uma estrutura cristalina tridimensional (adaptada da referência [5]).

Estruturas periódicas de um cristal são mais fáceis de serem descritas através de redes, o que significa dizer que as células unitárias são iguais na forma e conteúdo. E o mais importante, conhecendo a distribuição atômica em uma célula unitária é possível reconstruir, por simples operações de simetria, um cristal por completo [9]. Sendo que após essas operações, como por exemplo, uma inversão em relação a um ponto ou uma reflexão em torno de um plano, o cristal deve ser igual na aparência antes de realizar essas operações [10]. Não é qualquer tipo de operação de simetria que é permitida. Dependendo do cristal, algumas operações não são bem vindas. Rotações de primeira, segunda, terceira, quarta e sexta ordem, conseguem mapear a rede em si própria sem sobrepor-se ou deixar espaços vazios, algo que não ocorre em rotações de quinta e sétima ordem [5].



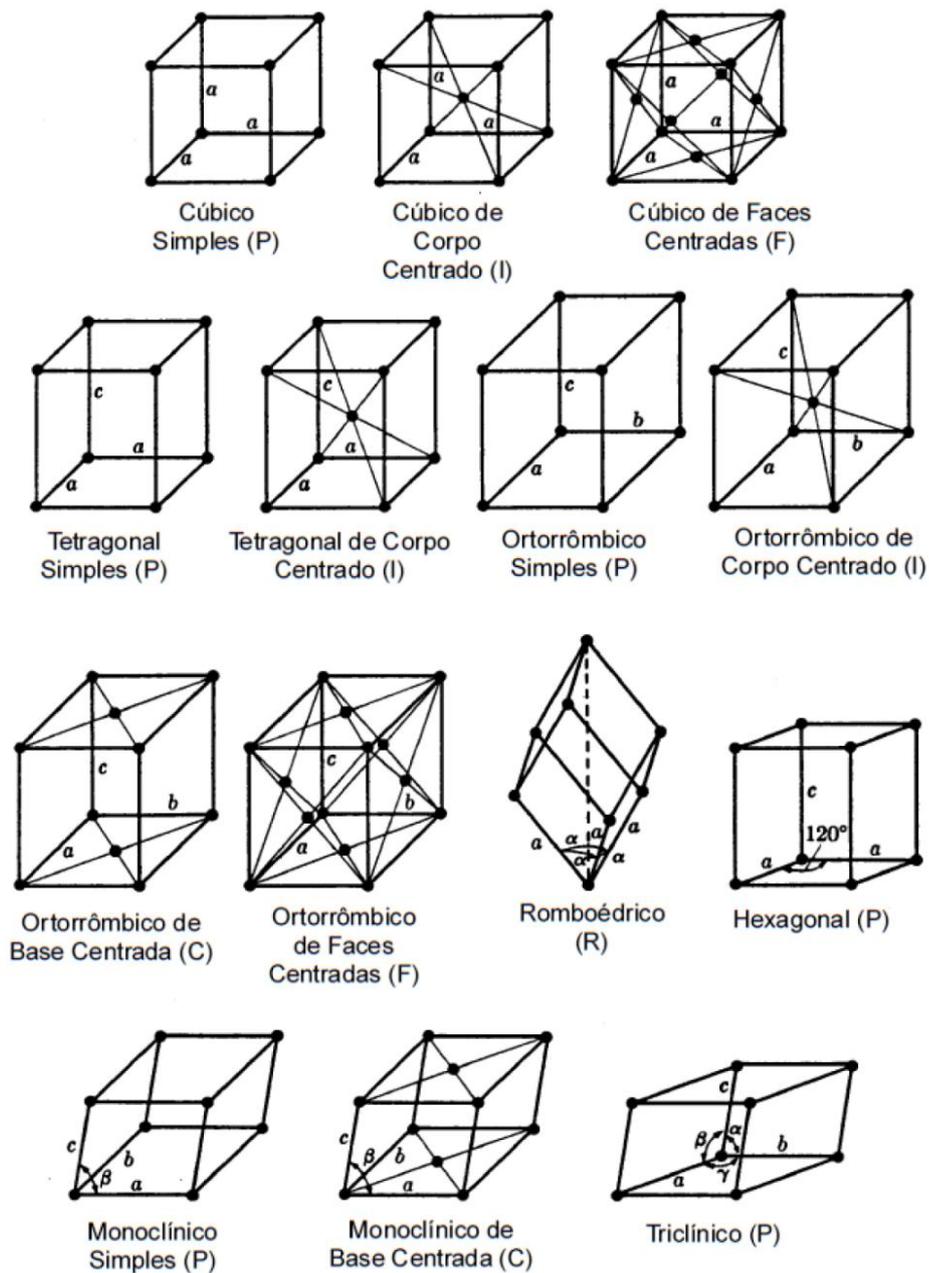
**Figura 2.3** Uma célula unitária com eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$ , mostrando os comprimentos axiais ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os ângulos entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) (adaptado da referência [6]).

A Figura 2.3 mostra como a geometria de uma célula unitária é completamente definida através de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas,  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e os ângulos entre os eixos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e fazendo diferentes

combinações desses parâmetros (impondo vínculos nos parâmetros de rede e nos ângulos) os pontos da rede podem assumir até 7 grupos pontuais distintos, de forma que qualquer estrutura cristalina pertença a um dos sete sistemas cristalinos, e quando se relaxa a restrição para as operações pontuais e se considera o grupo de simetria completo da rede, surgem os 14 tipos distintos de rede (Tabela 2.1). Essas redes são chamadas de redes de Bravais e estão exemplificadas na Figura 2.4. Uma rede de Bravais, do ponto de vista da simetria, representa a especificação de todas as operações que preservam a distância entre todos os pontos da rede que transformam a rede nela própria [5,6,8,11].

**Tabela 2.1** Os sete tipos de sistema e a quantidade de redes que cada sistema possui (adaptado da referência [5]).

Sistema	Número de redes	Parâmetros de rede	Ângulo
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômico	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



**Figura 2.4** As 14 redes Bravais em três dimensões (adaptada da referência [11]).

## 2.2 Planos Cristalográficos, Direções e Índices

### 2.2.1 Planos Cristalográficos

O conceito de plano cristalográfico é um conceito geométrico introduzido para ilustrar o fenômeno de difração de uma rede cristalina ideal [9].

Uma família de planos cristalográficos é definida como um conjunto de planos que intercepta todos os pontos da rede de Bravais, que formam uma rede

bidimensional dentro do plano. Todos os planos da mesma família são necessariamente paralelos e estão a uma mesma distancia. Esses planos são completamente descrito por três indicies inteiros ( $h, k, l$ ) que são conhecidos como indicies de Miller [5,6,8,9]. Para determinar esses índices, utilizamos as seguintes regras:

- Determinar os pontos de interseção entre o plano e os eixos cristalinos em termos das constantes de rede  $a, b$  e  $c$ ;
- Calcular os recíprocos destes números;
- Determinar os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção (quando o plano é paralelo ao eixo cristalográfico o valor para o índice de Miller correspondente é 0);
- Representar esses números entre parênteses ( $hkl$ ); caso a interseção seja no lado negativo da origem, este fato é indicado com uma barra acima do índice apropriado.

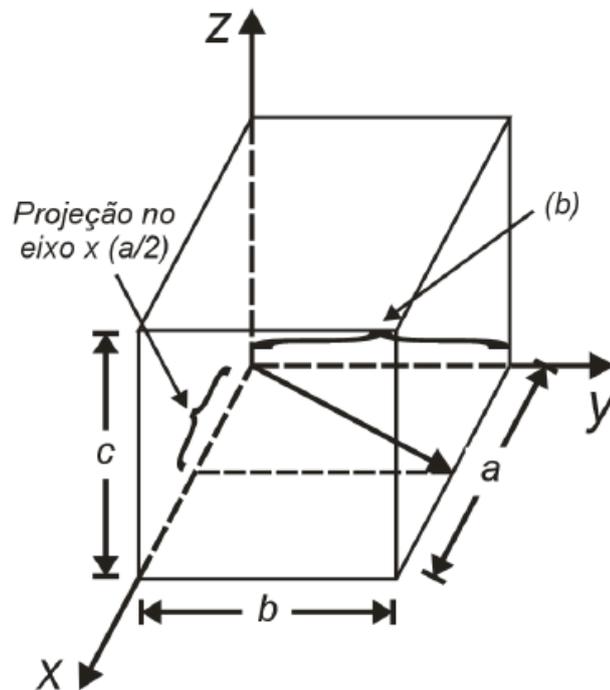
## 2.2.2 Direções Cristalográficas

Direções em uma rede cristalina são descritas usando linhas que passam através da origem da rede e são paralelas à direção de interesse. Como a rede pode ser considerada infinita, a linha desenhada em qualquer direção partindo da origem, irá necessariamente passar através de infinitos números de pontos de rede. Qualquer vetor pode ser transladado por toda a rede cristalina sem sofrer alterações, desde que seja mantido o paralelismo. Para encontrar a direção desejada, basta seguir as seguintes regras [5,6,8,9,10]:

Um vetor que passe através da origem do sistema de coordenadas;

- Determinar os comprimentos das projeções do vetor sobre cada um dos três eixos;
- Determinar o menor valor inteiro para os comprimentos das projeções; os três índices são colocados separados por vírgulas e entre colchetes.

Observando a Figura 2.5, vemos que a projeção no eixo  $x$  é igual a  $\frac{a}{2}$ , no eixo  $y$  é  $b$  e no eixo  $z$  é zero. Ou seja, os valores das projeções em termos de  $a, b$  e  $c$  são  $\frac{1}{2}, 1$  e 0. Encontrando o menor número inteiro temos [120].



**Figura 2.5** Determinação da direção  $[120]$  em um cristal (adaptado da referência [8]).

## 2.3 Fases Magnéticas

As origens dos fenômenos relacionados com as propriedades magnéticas adquiridas por um material que possuem elétrons desemparelhados surgem de duas causas: a existência de elétrons que se movem em torno dos núcleos dos átomos fazendo o movimento orbital, e pelo *spin* do elétron. Quando um campo magnético externo  $\vec{H}$  é aplicado em um material, a resposta desse material é chamada de indução magnética,  $\vec{B}$ . Os *spins* dos elétrons tendem a se orientar na direção do campo aplicado gerando momentos de dipolos magnéticos induzidos ( $\vec{m}$ ). O movimento dos elétrons também gera momento magnético que contribuem para a magnetização do material, mas muitas vezes em materiais sólidos, o momento angular orbital é completamente ou parcialmente *quenched*. Isto ocorre quando o campo elétrico dos átomos ou íons ao redor restringe o movimento orbital dos elétrons, impedindo o movimento orbital e com isso contribuindo somente de forma parcial na magnetização resultante. Podemos definir a magnetização ( $\vec{M}$ ) como

sendo a soma dos momentos de dipolo magnético de um volume  $V$  dividido por esse volume  $V$  [12,13,14]:

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i . \quad (2.3)$$

A relação entre  $\vec{\mathcal{H}}$ ,  $\vec{\mathcal{B}}$  e  $\vec{\mathcal{M}}$  é escrita como (em SI):

$$\vec{\mathcal{B}} = \mu_o (\vec{\mathcal{H}} + \vec{\mathcal{M}}) \quad (2.4)$$

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

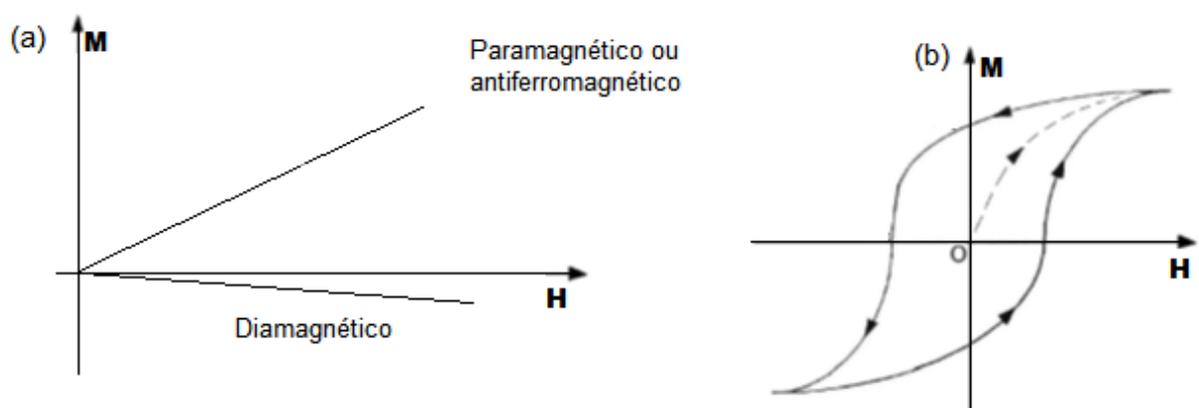
$$\mu = \frac{\vec{\mathcal{B}}}{\vec{\mathcal{H}}} \frac{\text{gauss}}{\text{Oe}} \quad (2.5)$$

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

$$\chi = \frac{\vec{\mathcal{M}}}{\vec{\mathcal{H}}} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3 \text{Oe}} . \quad (2.6)$$

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

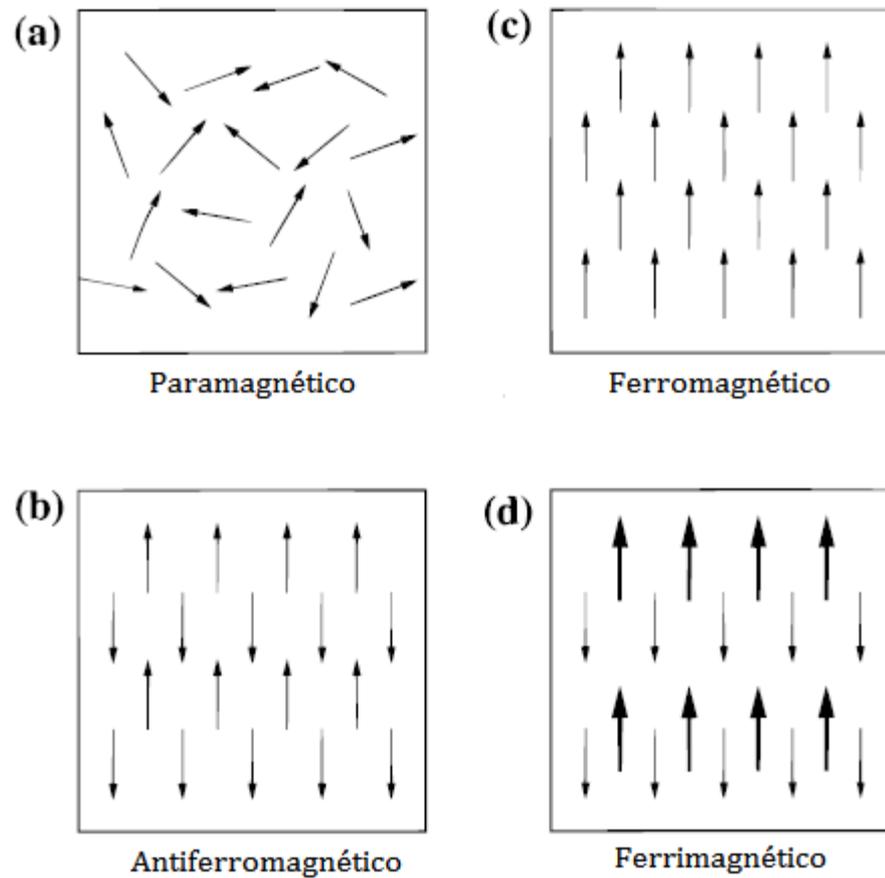
Os gráficos de  $\vec{\mathcal{B}}$  ou  $\vec{\mathcal{M}}$  versus  $\vec{\mathcal{H}}$ , são conhecidos como curvas de magnetização e caracterizam o arranjo dos momentos magnéticos no interior do material.



**Figura 2.6** (a) Curvas de magnetização para materiais com comportamento dia-, para- e antiferromagnético. (b) Curvas de magnetização (ciclo de histerese) para materiais com comportamento ferri- e ferromagnético (adaptado das referências [12,15]).

A Figura 2.6a mostra o comportamento da magnetização para materiais que apresentam propriedades paramagnéticas, antiferromagnéticas ou diamagnéticas. Uma informação importante que podemos obter dessas curvas é que esses materiais só apresentam magnetização, positiva ou negativa, quando há campo externo aplicado. Retirando esse campo, a magnetização torna-se nula. Já nos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos (Figura 2.6b) ocorre à saturação da magnetização acima de um determinado valor de campo, e depois que o campo é reduzido à zero, ainda há magnetização no material, chamada de Magnetização Remanescente, levando assim a um comportamento histerético.

Isso ocorre porque quando um campo magnético externo  $\vec{H}$  é aplicado em um material magnético, ocorre uma diferença da densidade do fluxo magnético ( $\phi$ ) de dentro para o fluxo de fora do material. Sendo esse  $\phi$  de dentro levemente maior que o de fora, podemos classificar o material como sendo paramagnético ou antiferromagnético. Nos materiais paramagnéticos os momentos de dipolo estão apenas fracamente acoplados um com os outros e por isso a orientação sofre uma forte influência da temperatura do sistema que leva a um desalinhamento deixando os momentos orientados de forma aleatória, como está mostrado na Figura 2.7a. Para o caso dos materiais antiferromagnéticos, existem duas sub-redes com momentos iguais, mas opostos, o que faz com que o momento total seja nulo, a Figura 2.7b mostra esse tipo de ordenamento [5,12,15]. Os materiais antiferromagnéticos apresentam essa configuração até uma determinada temperatura sendo acima dessa temperatura ocorre à transição da fase antiferromagnética para a paramagnética, essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel ( $T_N$ ). A susceptibilidade abaixo de  $T_N$  depende do ângulo entre a direção da magnetização espontânea das sub-redes e a direção do campo  $\vec{H}$ . Sendo paralela essa direção, a magnetização resultante ocorre devido ao aumento da magnetização em uma das sub-redes e a diminuição na outra; sendo perpendicular, ocorre uma rotação dos momentos e surge uma magnetização resultante na direção do campo  $\vec{H}$ ; o material não tendo direção preferencial, a magnetização resultante é a média de todas as possíveis orientações. Quando o campo externo é anulado, o campo molecular também se anula, bem como a magnetização da amostra, assim sendo, o material não retém propriedades magnéticas quando o campo externo é anulado [12,13].



**Figura 2.7** Ordenação dos dipolos magnéticos em materiais magnéticos (adaptado da referência [12]).

Para  $\phi$  de dentro muito maior do que o de fora o material torna-se ferromagnético ou ferrimagnético. Para os ferromagnéticos os momentos de dipolo magnético dos átomos tendem a se alinhar todos na mesma direção, como se pode observar na Figura 2.7c. Materiais ferromagnéticos possuem pequenas regiões conhecidas como domínios ferromagnéticos, onde cada região possui um dipolo magnético, gerado por *spins* que apontam em uma mesma direção. Quando um material ferromagnético está no estado desmagnetizado, os vetores de magnetização em diferentes domínios têm diferentes orientações e na média total a magnetização é nula. O processo de magnetização faz todos os domínios orientar-se na mesma direção [12,16].

Os materiais ferromagnéticos sofrem transição de fase em uma determinada temperatura, conhecida como Temperatura de Curie ( $T_C$ ), que varia de acordo com o material estudado. Acima de  $T_C$  o momento magnético global é nulo, pois os momentos individuais estão orientados aleatoriamente (paramagnetismo). Dizendo

de outra forma, a temperatura de Curie separa a fase ferromagnética ( $T < T_c$ ) da fase paramagnética ( $T > T_c$ ) [5,2].

Os ferrimagnéticos, da mesma forma dos antiferromagnéticos, possuem sub-redes com momentos de dipolo opostos, mas como a magnetização de uma sub-rede é maior que a orientada no sentido oposto existe uma magnetização resultante. O ordenamento dos momentos magnéticos pode ser visto na Figura 2.7d.

Existem sistemas do qual ocorrem combinações das interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas criando uma competição entre os *spins* que não conseguem se alinharem e devido a isto não satisfazendo as interações com seus vizinhos simultaneamente e desta forma não correspondem a condição de mínima energia entre as interações; diz-se então que o sistema está magneticamente frustrado [16].

Um comportamento magnético que apresenta um alto grau de frustração é o vidro de *spin* (“*spin glass*”). Neste comportamento os *spins* encontram-se na forma de “*clusters*” em posições aleatórias causando a desordem dos momentos magnéticos além de possuírem interações de curto alcance. Este estado é caracterizado pelo congelamento dos *spins* abaixo de uma temperatura de transição chamada  $T_f$  (temperatura de “*freezing*”) onde os momentos estão em direções aleatórias, sem um ordenamento espacial, impedindo desta forma a formação de um estado fundamental com ordem de longo alcance, como por exemplo: ferromagnetismo ou antiferromagnetismo, no qual apresentam um padrão uniforme e periódico [16].

## 2.4 Ferroeletricidade

Todos os materiais possuem um caráter isolante, que pode ser mais ou menos pronunciado quando submetidos a um campo elétrico externo. Estes materiais podem apresentar momentos de dipolos ( $\vec{p}$ ) intrínsecos que podem ser orientados na direção do campo externo, pois os dipolos sofrem a ação de forças elétricas que causam torques que tendem a orientar os vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido do campo externo aplicado. A temperatura do sistema influencia nessa orientação, mas no sentido de perturbar esse alinhamento [13,2].

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

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.7)$$

onde  $\vec{\mathcal{P}}$  é conhecido como sendo a polarização elétrica. Ou seja, quando não há campo elétrico aplicado os momentos de dipolo são orientados aleatoriamente, ficando dessa forma  $\vec{\mathcal{P}} = 0$  e aplicando um campo elétrico a orientação dos dipolos faz com que  $\vec{\mathcal{P}} \neq 0$ .

A soma vetorial dos campos elétricos gerados por cada dipolo produz um campo elétrico  $\vec{\epsilon}_d$ . Esse campo tem a mesma direção do campo externo, mas sentido oposto, diminuindo o valor do campo elétrico macroscópico dentro do dielétrico.

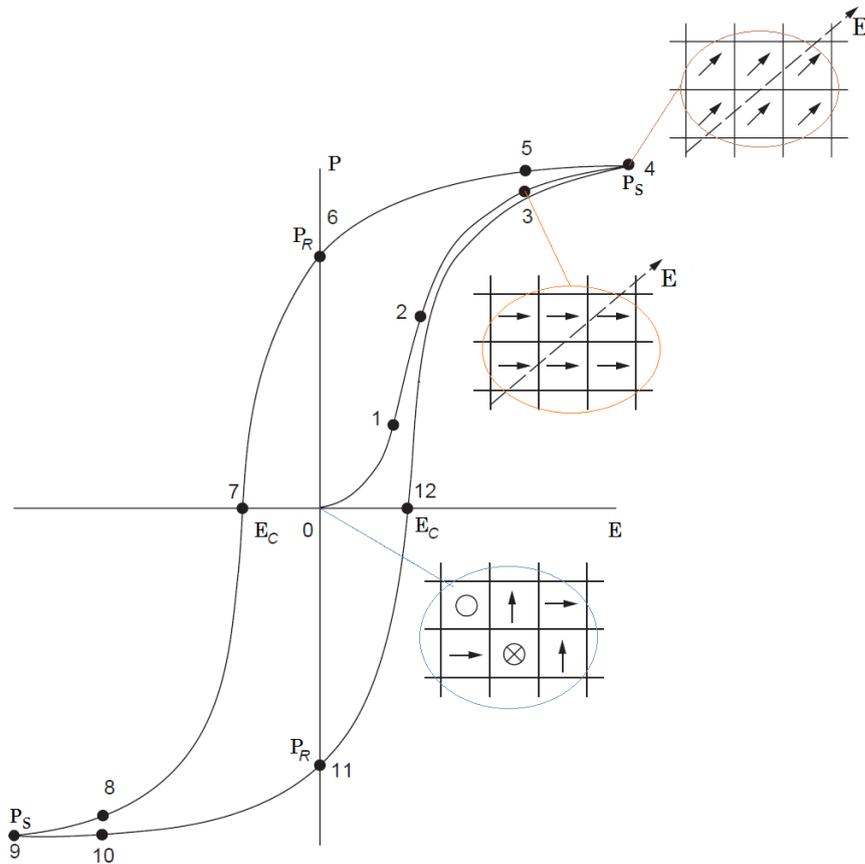
No caso de materiais que não possuem momentos de dipolo intrínsecos, por serem formados por moléculas apolares, quando um campo externo é aplicado haverá uma deformação destas moléculas, surgindo assim um momento de dipolo induzido que será alinhado ao campo externo, surgindo dessa forma uma polarização  $\vec{\mathcal{P}}$ .

Todos os materiais são formados por átomos, moléculas, etc., logo todos irão responder a um campo elétrico externo. Porém nos materiais condutores a ligação entre os elétrons e os íons positivos são muito fracas e podem ser rompidas facilmente, o que não ocorre com os materiais isolantes [13].

Alguns materiais dielétricos podem ser polarizados com o campo externo aplicado, porém quando este campo é desligado a polarização vai à zero, esses materiais têm um comportamento de um dielétrico linear. Mas existem materiais que ao se retirar o campo externo a polarização não se anula, eles continuam com uma polarização remanescente. Esses materiais são conhecidos como ferroelétricos.

Na Figura 2.8 é apresentado o comportamento desses materiais. No ponto zero (0) da figura, os momentos estão em direções aleatórias de forma que não a polarização resultante. Aplicando-se um campo externo  $\vec{\epsilon}$ , esses momentos começam a alterar as suas orientações e na medida em que o campo aumenta, os momentos tendem a se alinhar ao campo, como pode ser visto no ponto 3, até finalmente todos os momentos se alinhar ao campo, ponto 4, chamado de Polarização de Saturação ( $\vec{P}_S$ ). Reduzindo este campo a zero, irá permanecer uma

polarização, como pode ser observado no ponto 6, chamado de Polarização Remanescente ( $\vec{P}_R$ ), nesse ponto uma grande parte dos momentos estão alinhados. Para a polarização ser anulada, tem-se que aplicar um campo contrário à mesma, de forma a deixar os dipolos orientados em direções aleatórias, esse campo é chamado de campo coercitivo ( $\vec{E}_C$ ). Aumentando-se a intensidade desse campo contrário, os dipolos chegarão à saturação novamente (ponto 9), mas agora em direção contrária [13,2].



**Figura 2.8** Curva de histerese ( $P$  vs  $E$ ) típica para materiais ferroelétricos (adaptado da referência [17]).

Esses materiais possuem essa propriedade até uma determinada temperatura, sendo que acima dessa temperatura o comportamento é de um dielétrico normal, perdendo a propriedade de polarização remanescente. Essa temperatura de transição de fase ferroelétrica para paraelétrica é conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ) [5,13,2].

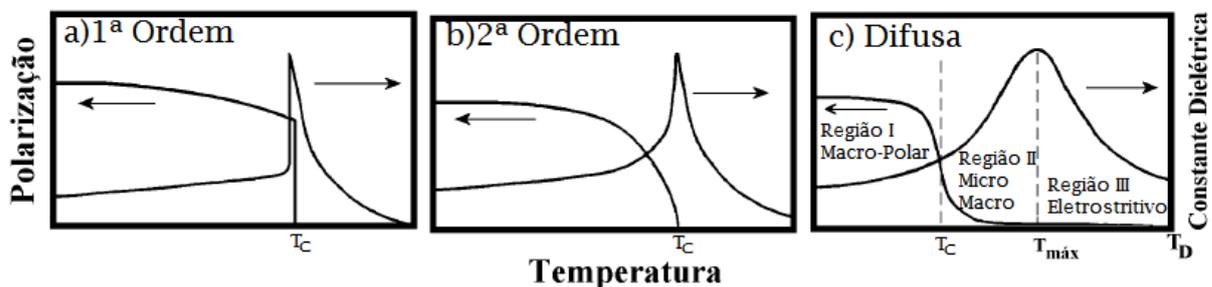
Quando um material chega nessa temperatura  $T_C$  ela apresenta um valor máximo para a curva de permissividade elétrica deste material, como podemos observar na lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T-T_C} \quad (2.8)$$

onde C é a constante de Curie.

Os materiais ferroelétricos apresentam três tipos de transição de fase, sendo elas de 1ª ordem, 2ª ordem e difusa [18,19]. A dependência com a temperatura de polarização espontânea do material é uma característica que define o tipo de transição. Quando, acima de  $T_C$ , a polarização decai rapidamente ou lentamente temos as transições de 1ª e 2ª ordem respectivamente e apresentam um máximo na curva de permissividade elétrica [18,19]. A Figura 2.9 (a e b) mostra estes dois tipos de transição de fase.

Os materiais que apresentam transição de fase difusa, especificamente os materiais ferroelétricos relaxores, o comportamento Curie-Weiss só é observado em temperaturas muito superiores à temperatura  $T_C$ . Além disso, as temperaturas de máximo da parte real e da parte imaginária da permissividade elétrica não coincidem como pode ser observado na Figura 2.10. Na próxima seção serão discutidas as propriedades desses materiais [18,19].



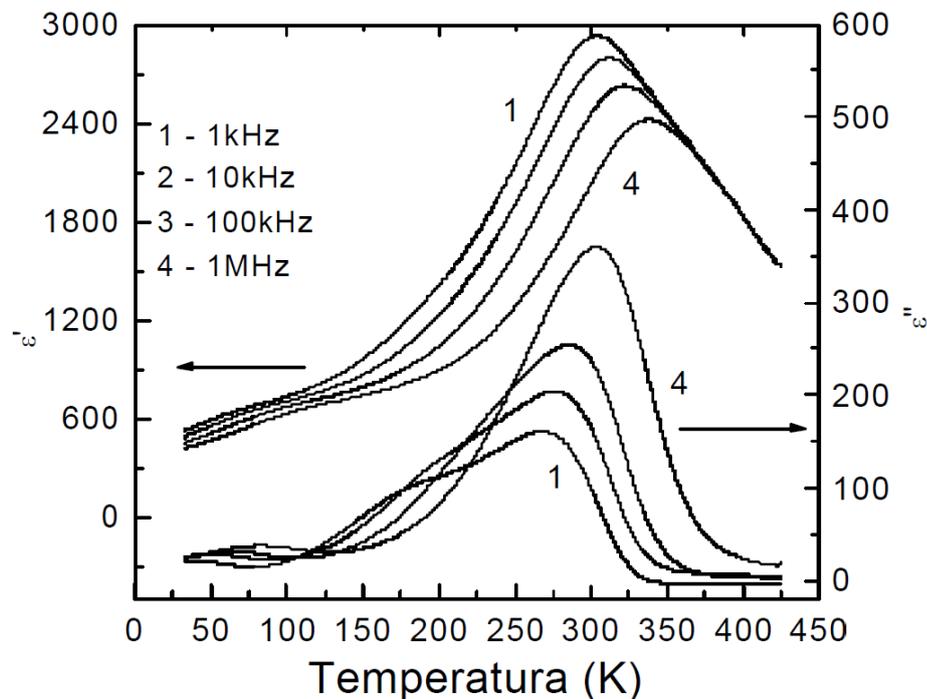
**Figura 2.9** Dependência com a temperatura da polarização e da parte real da permissividade elétrica para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos [19].

Pela Figura 2.9c vemos que em temperaturas bem inferiores a  $T_{max}$  esses materiais apresentam características normais de um ferroelétrico. Curvas típicas de histerese ferroelétrica podem ser obtidas principalmente na região I, onde os campos elétricos estáticos polarizam os materiais ferroelétricos relaxores, formando uma estrutura de macrodomínios. Na região II, os microdomínios podem interagir, no sentido de formar macrodomínios, sob a ação de um campo elétrico, mas já nessa

região a curva de histerese tende a decair continuamente com o aumento da temperatura. A polarização só tende a zero quando chega numa determinada temperatura de despolarização  $T_D$ , decaindo de forma bem mais lenta do que o mostrado, por exemplo, na transição de fase de 1ª ordem [19].

### 2.4.1 Ferroelétricos Relaxores

Os ferroelétricos relaxores apresentam transição de fase difusa e devido a isto as curvas de permissividade elétrica (parte real e imaginária) apresentam uma considerável dispersão com a frequência. O comportamento destas duas curvas em função da temperatura e frequência está exemplificado na Figura 2.10 para uma cerâmica de niobato de estrôncio e bário (SBN) [19]. Pode-se verificar que, com o aumento da frequência os valores de  $\epsilon'$  diminuem, enquanto os valores de  $\epsilon''$  e  $T_{max}$  aumentam.



**Figura 2.10** Partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência para o ferroelétrico relaxor SBN [19]

A relaxação pode ser interpretada como o processo físico que caracteriza a evolução temporal de um sistema que volta a seu estado de equilíbrio após ter sido deslocado deste, por uma perturbação externa, por exemplo, ao se aplicar um

campo elétrico alternado em um material dipolar, haverá um deslocamento dos dipolos, alguns desses dipolos retornam a posição inicial caracterizando um processo de relaxação [18].

Há vários modelos que buscam explicar o comportamento de um relaxor, assim como para identificar os responsáveis por esse comportamento dos ferroelétricos relaxores [18]. Neste trabalho foram observados dois tipos de comportamento de relaxação sendo elas a Lei de Arrhenius e a expressão de Vogel-Fulcher. A primeira busca descrever um processo termicamente ativado, que pode ser caracterizado pelo movimento de uma partícula soltando barreiras de potencial com alturas aleatórias, ou seja:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

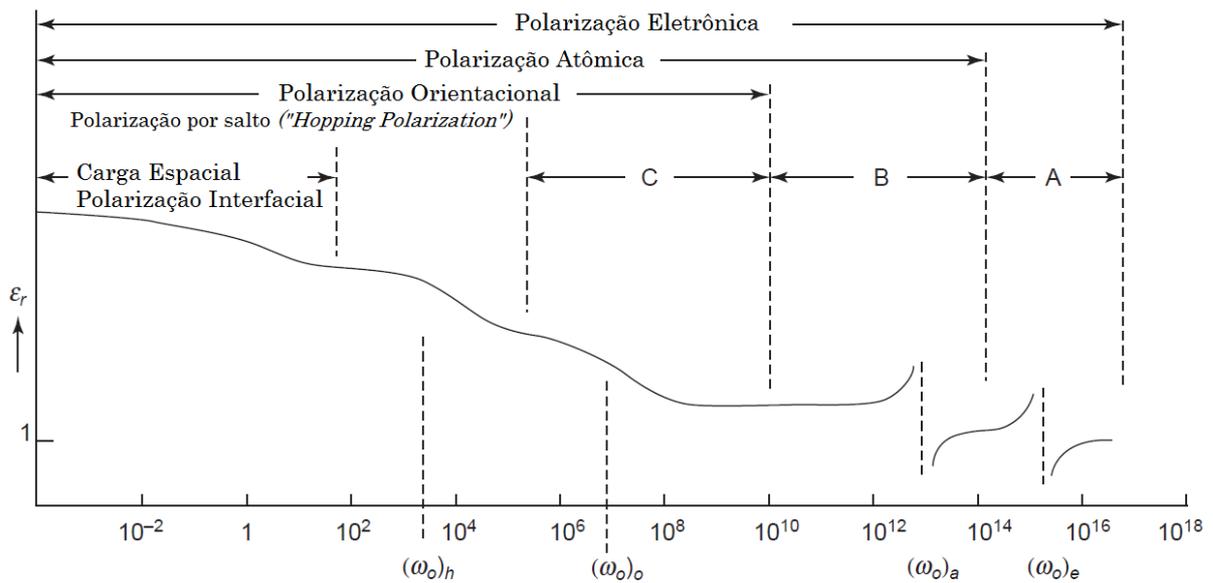
sendo  $\tau$  representando o tempo necessário para que uma partícula solte uma barreira de energia  $\Delta$ ,  $\tau_o$  é o inverso da frequência natural de oscilação ( $\tau_o = \frac{1}{w_o}$ ,  $w_o$  é a frequência de vibração dos íons em um poço de potencial) e  $k_B$  é a constante de Boltzmann [18,19].

A expressão de Vogel-Fulcher é utilizada quando a interação entre os entes responsáveis pelo processo de relaxação é admissível, com a possível formação de aglomerados de *spins*, e ainda com uma concentração de entes dependente da temperatura, sendo esta expressão dada por:

$$\tau = \tau_o \exp\left[-\frac{E_a}{k_B(T-T_o)}\right] \quad (2.10)$$

sendo  $\tau$  o tempo característico de relaxação,  $E_a$  é uma energia média de ativação e  $T_o$  é a temperatura na qual  $\tau$  diverge, sendo essa temperatura chamada de temperatura de congelamento [19].

A partir das frequências de vibrações obtidas por estes dois processos citados, podemos dizer a respeito da forma de como o material é polarizado. A variação de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  em um amplo intervalo de frequências, envolvendo diversos processos de polarização [17,20] são apresentadas na Figura 2.11.

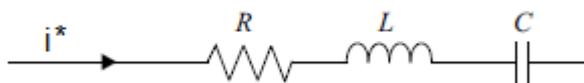


**Figura 2.11** Constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e fator de perda ( $\epsilon_r'$ ) em função da frequência do sinal aplicado (adaptado da referência [17]).

## 2.5 Impedância

Quando se estuda um circuito AC, temos que estender o efeito da resistência para os outros componentes do circuito (capacitores, indutores, etc.) que também oferecem resistência à passagem da corrente alternada, sendo chamada de reatância a resistência gerada por esses “novos” agentes. Uma diferença básica entre resistência e reatância é que na primeira a energia é dissipada somente na forma de calor, já a segunda é dissipada na forma de campo elétrico ou magnético [21].

A ação conjunta da resistência e da reatância é definida como impedância. Para calcular essa nova grandeza, vamos considerar um circuito como está sendo mostrado na Figura 2.12 e considerar uma corrente complexa do tipo  $i^* = Ie^{j\omega t}$ , sendo  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  (frequência angular).



**Figura 2.12** Corrente  $i^*$  fluindo através de R, L e C [21].

A tensão total para esse circuito pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 v_T^* &= Ri^* + L \frac{di^*}{dt} + \frac{\int i^* dt}{C} \\
 v_T^* &= \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} \\
 v_T^* &= \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \tag{2.11}
 \end{aligned}$$

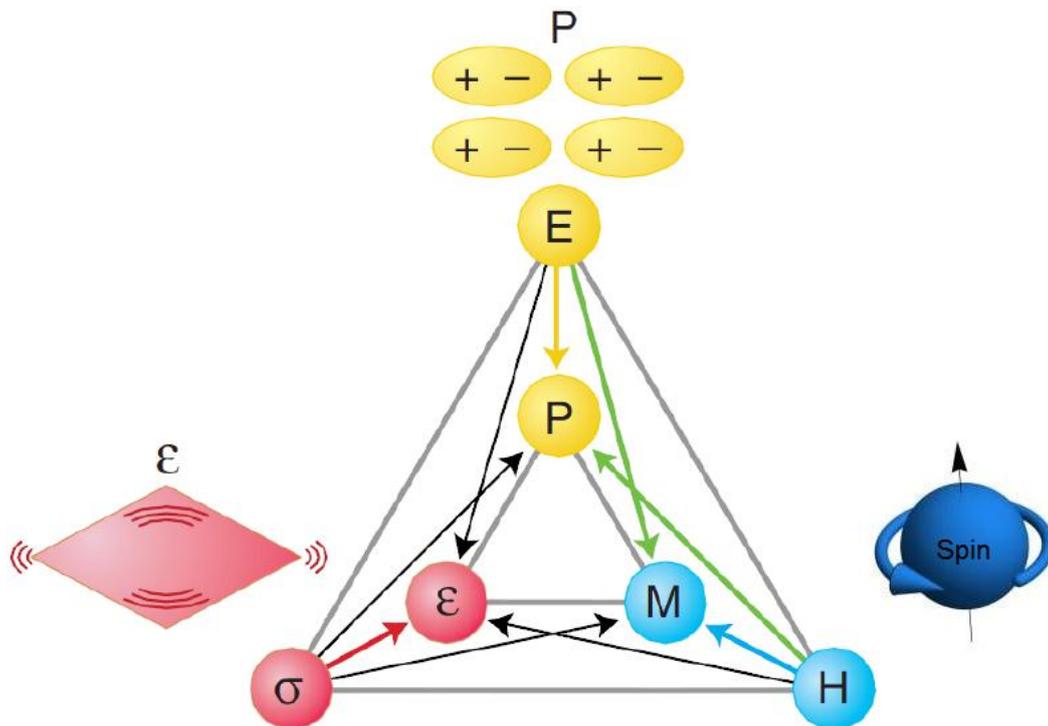
A equação 2.11 nos mostra que podemos representar as reatâncias indutivas e capacitivas por quantidades complexas. O fator entre parênteses nessa equação é uma quantidade complexa com dimensão de resistência e é definido como impedância complexa, representado por  $Z^*$ . Reescrevendo a equação 2.11, temos:

$$v_T^* = Z^* i^* \tag{2.12}$$

que é análogo a lei de Ohm.

## 2.6 Multiferroicos Magnetoelétricos

Materiais que apresentam pelo menos duas das três propriedades ferroicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferroelasticidade) em uma mesma fase são chamados de multiferroicos (Figura 2.13). Neste trabalho estamos interessados nos materiais multiferroicos magnetoelétricos que apresentam propriedades de acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. Uma das vantagens destes materiais é que há uma interação direta entre as propriedades ferroicas o que leva ao aumento do grau de liberdade no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos. Como por exemplo, poderíamos usar o efeito magnetoelétrico para criar um novo tipo de memória que utiliza as melhores qualidades das memórias FeRAMs (Memórias de acesso aleatório ferroelétrico) e MRAMs (Memórias de acesso aleatório magnético): operação de escrita elétrica rápida e de baixa potência e a operação não destrutiva de leitura magnética. [3,22].



**Figura 2.13** Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferroicos e multiferroicos. Nos materiais ferroicos, o campo elétrico  $E$  controla a polarização  $P$  (em amarelo), o campo magnético  $H$  controla a magnetização  $M$  (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica  $\sigma$  controla o “strain” (deformação relativa)  $\epsilon$ , que é a contração (em vermelho). Nos materiais multiferroicos a presença de duas ou mais ordens leva muitas vezes a interação entre estas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização  $P$  e um campo elétrico pode controlar a magnetização  $M$  (flechas verdes). Adaptada da referência [3]

O material multiferroico magnetoelétrico monofásico mais estudado é o  $\text{BiFeO}_3$ , por apresentar ordenamento magnético e ferroelétrico em altas temperaturas, tendo suas temperaturas de transição em torno de  $370\text{ }^\circ\text{C}$  e  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Este composto é conhecido por apresentar uma ordem antiferromagnética tipo-G local de curto alcance, cada íon magnético  $\text{Fe}^{+3}$  é rodeado por seis íons de  $\text{Fe}^{+3}$  com os *spins* na direção oposta do íon central, mas como há uma forte hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$  dos átomos de oxigênio com o bismuto, este contribui para uma forte distorção da célula unitária, e com isso os *spins* dos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  não são colineares, apresentando um momento magnético fraco causado pelo acoplamento magnetoelétrico com a polarização [11,23].

Porém, a maioria dos materiais magnetoelétricos possuem metais pesados em sua composição. Desta forma, a pesquisa por materiais que apresentem propriedades magnetoelétricas e não possuem metais pesados em sua composição é de extrema importância. Nos últimos anos alguns materiais magnetoelétricos

“lead-free” tem sido muito estudados. Entre estes materiais a ferrita de Lutécio ( $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ) é ferroelétrica por “ordenamento de cargas” e apresenta acoplamento entre a magnetização e a polarização elétrica próxima a temperatura ambiente. Este material contém íons de ferro com diferentes valências,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ , tendo uma valência média de  $\text{Fe}^{+2,5}$ . Essa mistura de valência neste composto apresenta propriedades físicas como um efeito gigante de tunabilidade dielétrica, efeito de magnetocapacitância e o efeito magnetodielétrico gigante, o qual indica o acoplamento do ordenamento ferroico [23,24].

Outro material multiferroico muito estudado atualmente é o  $\text{TbMnO}_3$ . Neste material a ordem magnética e a ferroeletricidade estão diretamente ligadas de forma que a ferroeletricidade é induzida pela modificação na simetria da ordem magnética através de uma quebra de simetria de inversão espacial. Ou seja, a mudança do sinal de todas as coordenadas inverte a direção da rotação dos *spins* de forma que não há polarização ferroelétrica sem ordem magnética [23,1].

Neste trabalho foi estudado o composto  $\text{FeAlO}_3$  que é um material multiferroico livre de metais pesados que apresenta propriedades piezoelétricas, ferrimagnéticas e magnetoelétricas em baixas temperaturas [4]. Assim, na próxima seção, será abordada uma breve descrição deste composto.

## 2.7 Revisão bibliográfica sobre $\text{FeAlO}_3$

A fase  $\text{FeAlO}_3$  foi descoberta por Richardson, Ball & Rigby em 1954, que sintetizaram por aquecimento a mistura de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  na proporção de 1:1 utilizando fluxo de oxigênio a 1400 °C [25].

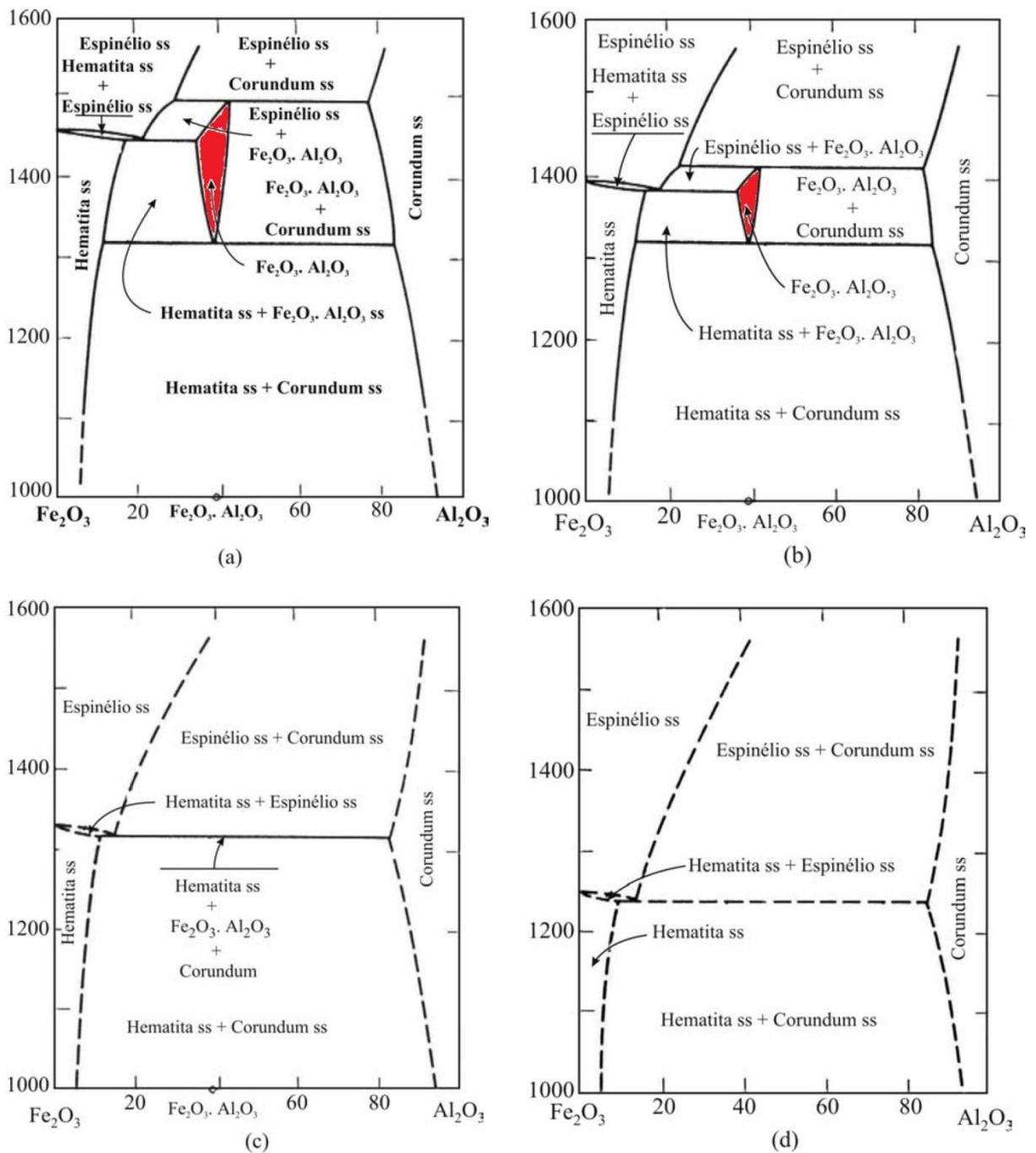
Outros autores buscaram encontrar esta fase por diferentes meios tais como: Devaux *et al.* [26] utilizaram como precursor o oxalato  $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]3\text{H}_2\text{O}$  submetendo-o a vários tratamentos térmicos; Bouree *et al.* [4] usaram o mesmo precursor mas fez o uso de sinterização rápida e depois de 2 horas de tratamento aplicaram um choque térmico na amostra. Outras técnicas de síntese que já foram utilizadas foram a co-precipitação [27,28,29], moagem em altas energias [28,30] e método sol-gel [28,31,32].

O diagrama de fases (Figura 2.14) mostra as condições que se deve impor nos óxidos de ferro e de alumínio para obtenção da fase  $\text{FeAlO}_3$  sem a presença de

outras fases provenientes dos precursores. Sendo o tratamento térmico em temperaturas elevadas (aproximadamente num intervalo de 1330 – 1500 °C) e com fluxo de oxigênio ( $O_2$ ), de forma que com uma pressão parcial de 100% do fluxo (Figura 2.14a) ou até 20% (Figura 2.14b) é obtida a fase  $FeAlO_3$ , como se observa na área hachurada das figuras, sendo que com a diminuição do fluxo, observa-se uma diminuição das chances de se obter o composto. Reduzindo ainda mais esse fluxo (Figura 2.14c e 2.14d) já não é possível observar a formação da fase em nenhum intervalo de temperatura ou das concentrações dos precursores.

A estrutura cristalina do  $FeAlO_3$  foi determinada tanto na temperatura ambiente e como em baixa temperatura (30 K), utilizando difratômetros de nêutrons e de raios X. Em todos os casos o  $FeAlO_3$  apresentou uma simetria ortorrômbica com grupo espacial  $Pna2_1$  [4,27,28,29,30,31,32,33].

Schieber *et al.* [33], variaram a estequiometria do composto  $Al_{2-x}Fe_xO_3$ , para valores  $0,6 < x < 1,0$ . Todas as amostras foram preparadas fazendo-se tratamento térmico em 1390 °C em atmosfera de oxigênio por 48 horas. Para valores acima de  $x > 1,0$  não foi observado a fase ortorrômbica e para  $x < 0,6$  a fase foi formada, mas na amostra ainda havia resquícios de  $Al_2O_3$ . Para as amostras  $x = 1,0$  e  $x = 0,6$  a fase ortorrômbica formada diferenciava somente dos parâmetros de rede, sendo a primeira maior.



**Figura 2.14** Sistema  $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ ; efeitos da pressão parcial de  $O_2$  nos diagramas de equilíbrio. (a), (b), (c) e (d) referem-se a uma pressão parcial de  $O_2$  de 1; 0,2; 0,03 e  $< 0,03$  atmosferas, respectivamente, sendo a parte hachurada a condição ideal para formar a fase  $FeAlO_3$  [34].

Bauree *et al.* [4] foram os primeiros a publicarem dados cristalográficos (Tabela 2.2) e construírem a estrutura (Figura 2.15) do  $FeAlO_3$ . Este material possui quatro sítios de Wyckoff diferentes de cátions chamados de Fe1, Fe2 (predominantemente ocupados pelo ferro), Al1 e Al2 (predominantemente ocupados pelo alumínio). A simetria local dos íons de oxigênio ao redor dos cátions é descrita

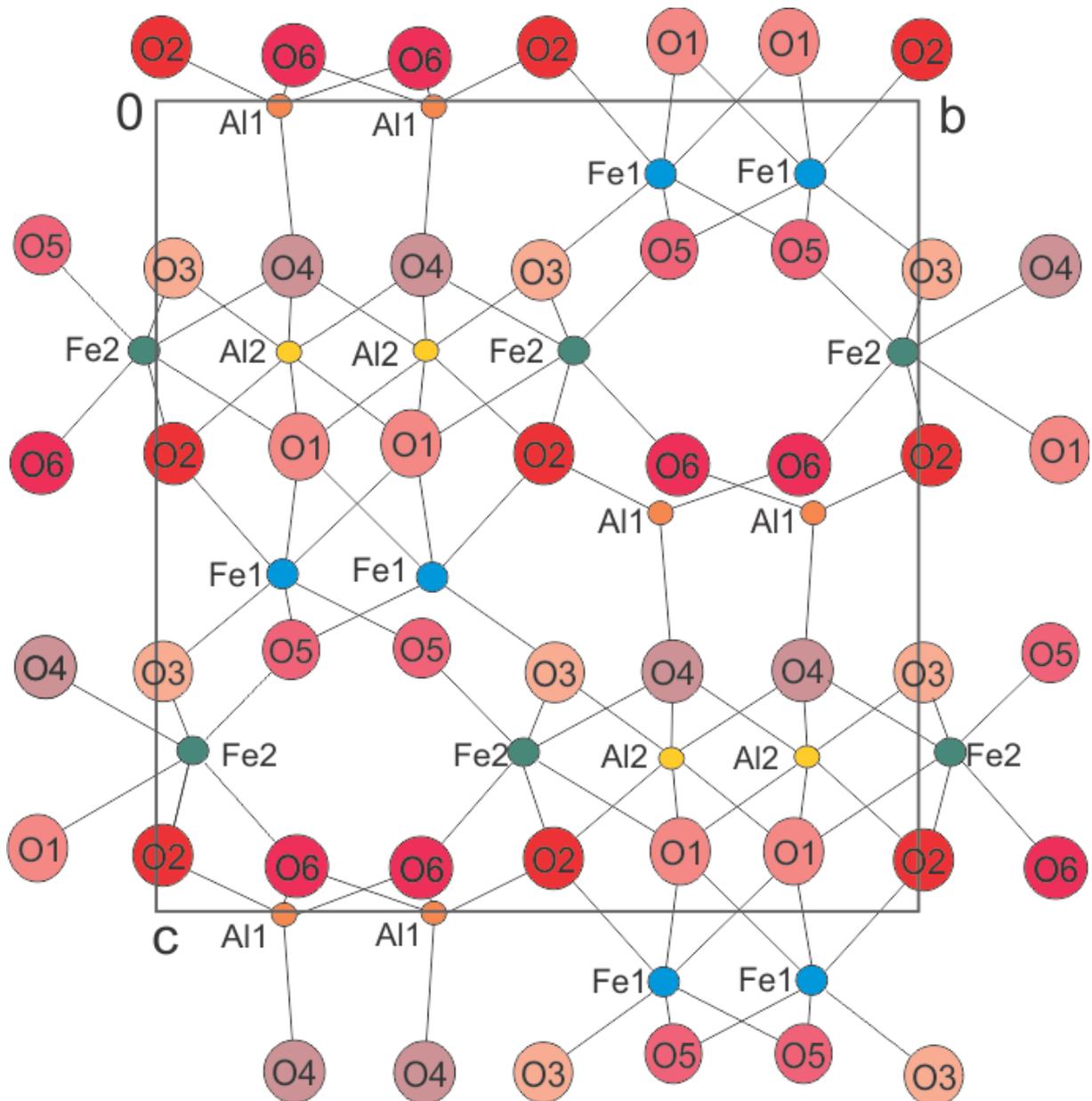
por um tetraedro quase regular para o sítio Al1 e três octaedros distorcidos para os outros sítios, especialmente para o Fe1 e Fe2, como pode ser mais bem visto na Figura 2.16 [4,29,31,34].

**Tabela 2.2** Dados cristalográficos encontrados por Bauree et al. da fase  $FeAlO_3$  por difração de nêutrons [4].

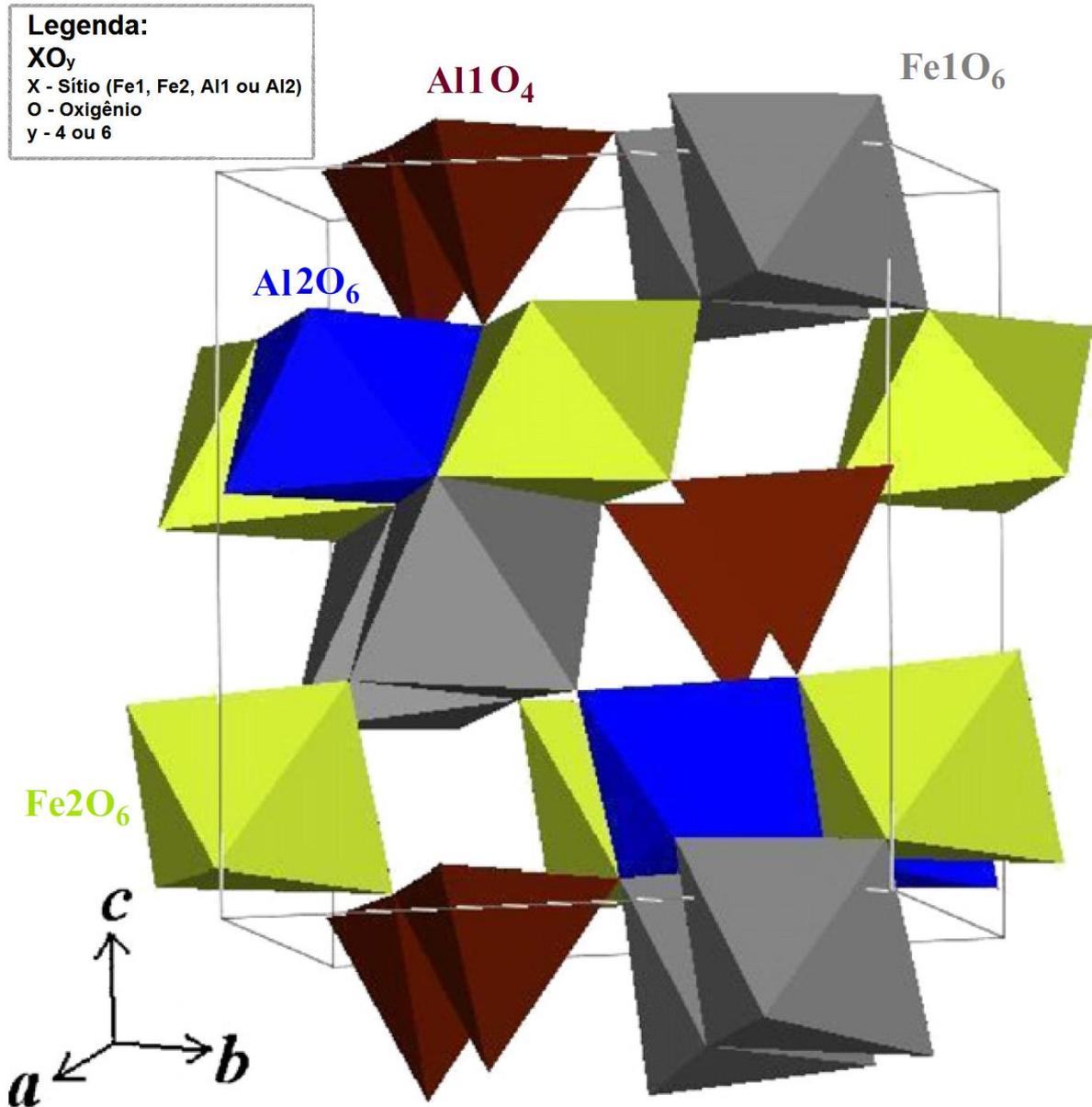
Dados Cristalográficos do $FeAlO_3$			
Simetria	Ortorrômbica		
Grupo Espacial (Nº)	$Pna2_1$ (33)		
$a$ (Å)	4,9839(1)		
$b$ (Å)	8,5544(2)		
$c$ (Å)	9,2413(2)		
$\alpha, \beta, \gamma$	90°		
$V$ (Å <sup>3</sup> )	394		
Z	8		
Símbolo de Wyckoff	4a		
Posições Atômicas			
Sítio	x	y	z
Fe1	0,1850	0,1518	0,5827
Fe2	0,6731	0,0334	0,7982
Al1	0,1729	0,1528	0,0000
Al2	0,8155	0,1600	0,3035
O1	0,9822	0,3230	0,4211
O2	0,5101	0,4911	0,4294
O3	0,6581	1,0019	0,2005
O4	0,1555	0,1629	0,1948
O5	0,8451	0,1683	0,6727
O6	0,5089	0,1727	0,9409

Pela Tabela 2.2, podemos tirar as principais características da estrutura cristalina do composto  $FeAlO_3$ . Possui uma simetria ortorrômbica, ou seja, os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) diferentes um do outro, mas com ângulos de 90° entre eles. Tem um volume de 394 Å<sup>3</sup> e pela fórmula da célula unitária, temos  $Z = 8$ , que nos diz que dentro de uma célula unitária há 8 cátions de  $Fe$  e  $Al$  e 24 cátions de  $O$ . A base do  $FeAlO_3$  é composto por 10 átomos tendo suas posições atômicas mostrada na tabela acima. Para a construção da célula unitária mostrado na Figura 2.15, é preciso utilizar as posições de Wyckoff do grupo espacial  $Pna2_1$ , que pode

ser encontrada na Tabela Internacional para Cristalografia [35], que informa os símbolos de Wyckoff e que para o caso do grupo espacial  $Pna2_1$  é  $4a$  o que significa dizer que há 4 posições para cada cátion da base, e as posições para cada um é dado pelas coordenadas:  $(x, y, z), (\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}), (x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z), (\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$ . Substituindo as coordenadas de cada átomo da base, conseguimos formar a estrutura completa de uma célula unitária.



**Figura 2.15** Estrutura do  $\text{FeAlO}_3$  projetado ao longo do eixo 'a', com os sítios Fe1 e Fe2 que são ocupados preferencialmente pelo ferro, os sítios Al1 e Al2 ocupados preferencialmente pelo alumínio (adaptado da referência [4]).

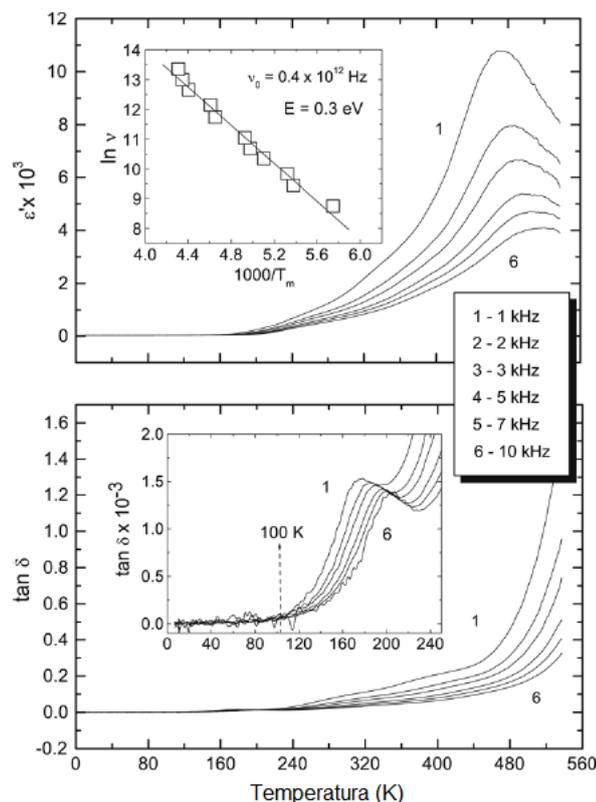


**Figura 2.16** Representação dos quatro sítios catiônicos do  $FeAlO_3$ , sendo que em cada vértice dos gráficos estão localizados os oxigênios e no interior de cada gráfico estão localizados os íons de  $Fe^{+3}$  ou  $Al^{+3}$  (adaptado da referência [29]).

O efeito piezoelétrico no  $FeAlO_3$  é originado pelas ligações dos átomos localizados nos sítios tetraédricos das células (Figura 2.16, gráfico marrom representa o sítio tetraédrico, onde o íon está cercado por 4 ânion de  $O^{-2}$ ). As ligações tetraédricas ocorrem quase que paralelamente ao eixo  $c$ . Uma pressão que se exerce ao longo deste eixo causa uma compressão nesta ligação e para o restante da ligação tetraédrica ocorre também uma alteração em seus ângulos com o eixo polar, induzindo desta forma uma polarização [4].

Devido ao material ter problemas de condutividade, é difícil encontrar na literatura alguém que publicou uma histerese ferroelétrica. Até o momento somente Shireen *et al.* [36] publicaram dados de uma histerese ferroelétrica (numa temperatura de 200 K), mas mesmo assim sem obter a saturação da curva de histerese. Aplicaram uma frequência de 1 kHz e variou o campo elétrico até aproximadamente 16 kV/cm obtiveram uma polarização máxima de  $P_m = 0,05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , uma polarização remanescente de  $P_r = 0,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e um campo coercitivo de  $E_c = 1,22 \text{ kV}/\text{cm}$ .

Este problema sobre a condutividade pode ser observado também nas medidas dielétricas obtidas por Cótica *et al.* [30,32] que estão mostradas no gráfico da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) na Figura 2.17.



**Figura 2.17** Dependência da temperatura e frequência da constante dielétrica (cima) e fator de dissipação (abaixo) da cerâmica  $\text{FeAlO}_3$ . Inset: (cima) Comportamento de Arrhenius do fator de dissipação, (abaixo) dependência da frequência do fator dissipação na região de temperatura da transição da fase magnética, adaptada da referência [32].

Os picos observados na parte da constante elétrica (Figura 2.17) deslocam-se para temperaturas mais altas com o aumento da frequência, enquanto que o máximo da permissividade diminui com o aumento da frequência. Este resultado apresenta

um típico comportamento relaxor, mas não pode ser confirmado devido a grande contribuição condutiva do material que pode estar relacionada a um processo termicamente ativo. Estes picos superpostos à contribuição dielétrica estão relacionados com mecanismos de condutividade via “*hopping*” de estados localizados, como se pode ver num esquema na Figura 2.18 [23].

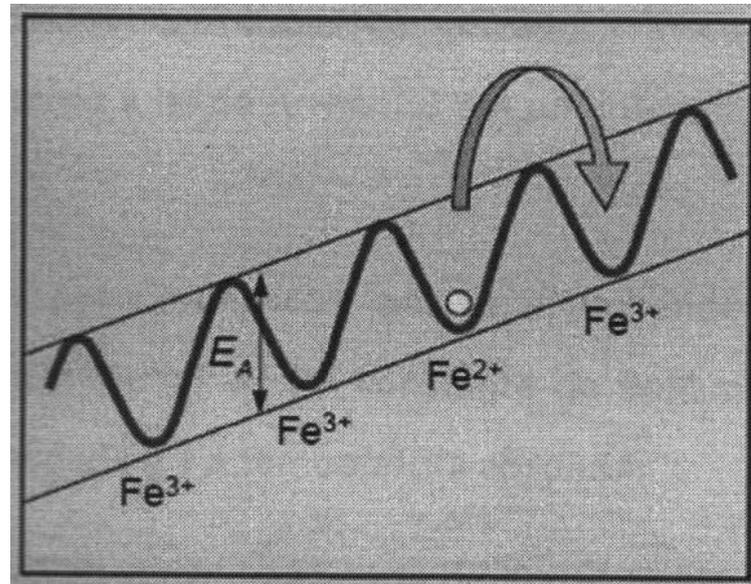
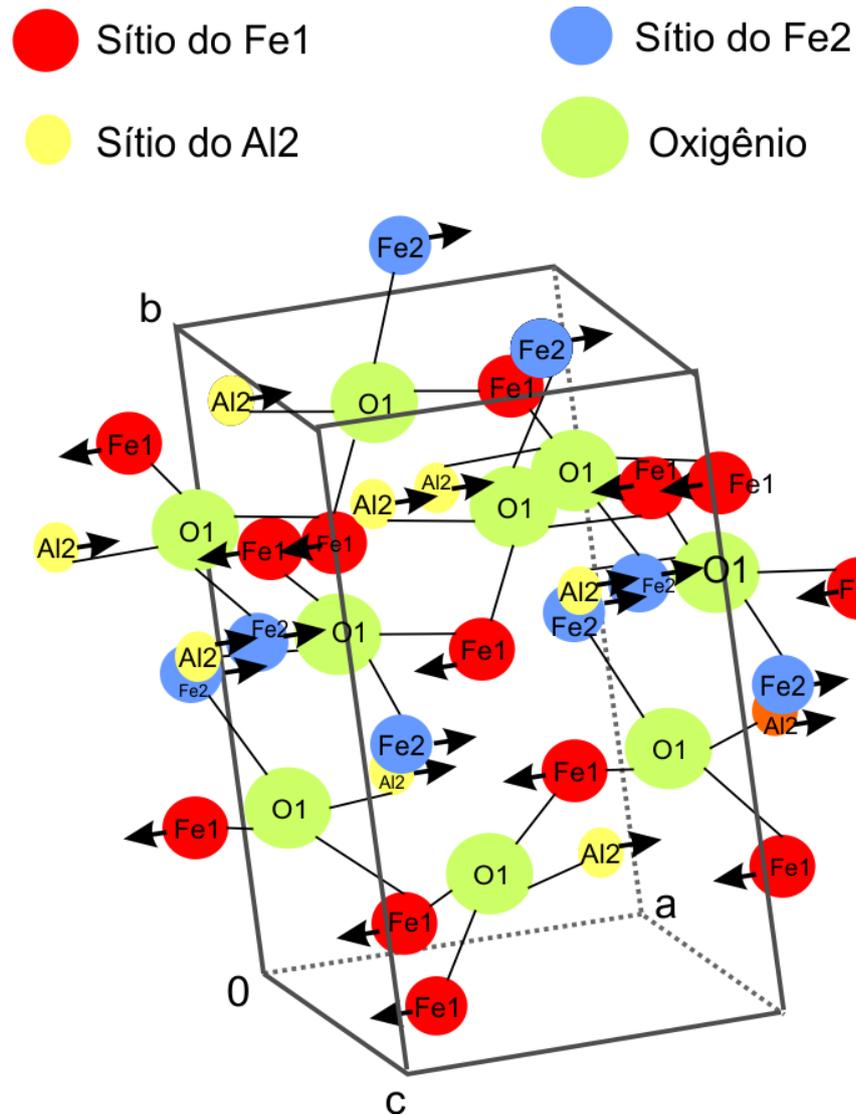


Figura 2.18 Hopping entre estados localizados [23]

Em geral, para processos termicamente ativados, a condutividade pode ser representada em um gráfico tipo Arrhenius ( $\ln \nu$  em função de  $1/T$ ), como está mostrada no gráfico inserido da permissividade elétrica na Figura 2.17 [23], é possível calcular a frequência característica ( $\nu_0$ ) e a energia de ativação aparente ( $E$ ) do processo de condução. Outra causa que pode levar a condutividade está associada às vacâncias de oxigênio [32], sendo essas vacâncias responsáveis em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, quanto mais vacâncias, maior a mobilidade e com isso gerando a condutividade no composto [37].

As propriedades magnéticas do  $FeAlO_3$  são obtidas em baixa temperatura devido a sua temperatura de transição estar abaixo da temperatura ambiente sendo que na literatura ocorrem divergências para os valores da temperatura de transição para alguns autores, sendo em torno de  $250\text{ K}$  de acordo com Saha *et al.* [29] e We *et al.* [31],  $224\text{ K}$  para Cótica *et al.* [32],  $280\text{ K}$  para Bouree *et al.* [4] e  $301\text{ K}$  para Villafuerte-Castrejón *et al.* [27].



**Figura 2.19** Estrutura magnética do composto  $\text{FeAlO}_3$  obtido pela difração de nêutrons realizada numa temperatura de 30 K. Com os momentos magnéticos dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  alinhados paralelamente e antiparalelamente ao eixo **a** nos sítios Fe1, Fe2 e Al2 (adaptado da referência [4]).

Bouree *et al.* [4], e posteriormente Saha *et al.* [29], observaram que a estrutura magnética é ferrimagnética com os momentos magnéticos dos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  alinhados em paralelo e antiparalelo ao longo da direção cristalográfica **a**, o menor eixo da estrutura. Os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  podem estar tanto nos sítios de Fe1 e Fe2 como no Al1 e Al2 (mostrado na Figura 2.15), sendo que esses dois últimos são ocupados por pouco ferro de acordo com os dados obtidos pela técnica de espectroscopia Mössbauer [4,29].

Observando a estrutura magnética mostrada na Figura 2.19, é possível identificar as sub-redes da estrutura ferrimagnética do  $\text{FeAlO}_3$ , uma contém os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  que está no sítio Fe1 e a outra sub-rede os outros íons de  $\text{Fe}^{+3}$  no sítio Fe2,

tendo seus momentos de dipolo magnético em direções opostas. Os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  tem a configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^5$ , e para a configuração  $d^5$ , a interação de supertroca via o oxigênio é fortemente antiferromagnética, particularmente quando a ligação cátion-ânion-cátion possui um ângulo próximo a  $180^\circ$ , situação que ocorre com os sítos  $\text{Fe1} - \text{O} - \text{Fe2}$  (Al2).

Teoricamente tal estrutura eletrônica deveria apresentar um momento magnético de  $5 \mu_B$  por íon de Fe correspondendo ao estado de *high spin*. Mas os dados obtidos via refinamento estrutural pelo método de Rietveld mostraram um valor médio do momento magnético do  $\text{Fe}^{+3}$  de  $3,4 \pm 0,3 \mu_B$ , muito abaixo do esperado [4]. Isto ocorre provavelmente devido a desordem química nos sítios catiônicos, ou seja, as ligações magnéticas entre os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  serem aleatoriamente interrompidas pelos íons não-magnéticos  $\text{Al}^{+3}$ . Há ainda as ocupações do ferro em outros sítios que deveriam ser de preferência do alumínio foram estudadas por Saha *et al.* [29], que denominou esse evento como sendo um estado Ferrimagnético desordenado, e quando o ferro ocupa o lugar do alumínio que está no sítio Al1, o  $\text{Fe}^{+3}$  fica no estado de *low spin*, diminuindo dessa forma seu momento magnético e outro motivo é devido uma forte hibridização entre a camada *d* do ferro e a camada *p* do oxigênio [34], todos esses três eventos favorece a diminuição do momento magnético.

A magnetização do  $\text{FeAlO}_3$  foram medidas por Devaux *et al.* [26] e Shieber *et al.* [33], utilizando campos magnéticos altos ( $37 \text{ T}$  e  $140 \text{ kOe}$  respectivamente), e mesmo assim a saturação não foi alcançada. Uma explicação para tal fato apresentada por eles é que o  $\text{FeAlO}_3$  possui uma anisotropia magnética muito alta. O mesmo ocorreu para as medidas de histerese magnéticas, Saha *et al.* [29], a uma temperatura de  $5 \text{ K}$ , We *et al.* [31] a  $65 \text{ K}$  e Cótica *et al.* [32] a  $150 \text{ K}$ , obtiveram histerese magnética com magnetizações bem similares mas sem obter a saturação.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

Várias técnicas experimentais foram utilizadas neste trabalho, desde a preparação das amostras, até as caracterizações estruturais, microestruturais, ferroelétricas, dielétricas e magnéticas. Neste capítulo discutiremos brevemente as técnicas utilizadas na síntese e nas caracterizações das amostras.

### 3.1 Moinho de altas energias

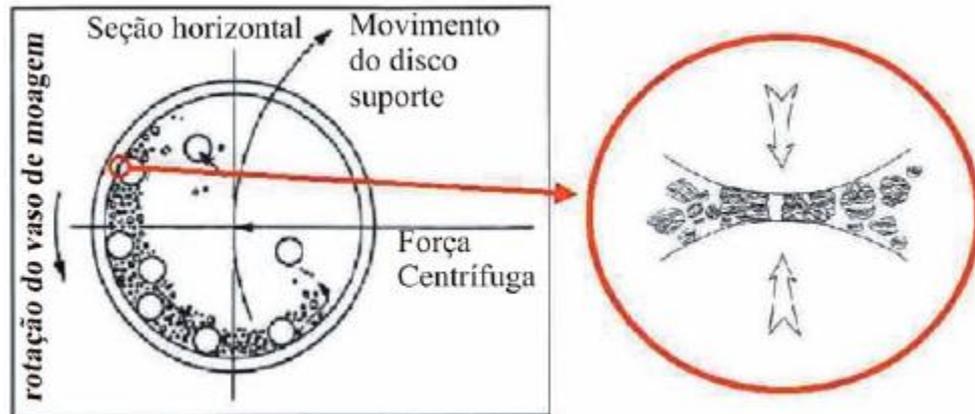
Esta técnica foi desenvolvida por volta de 1966, por John Benjamin e colegas do laboratório de pesquisa “*International Nickel Company*”. A moagem permite o processamento de materiais homogêneos a partir da mistura de pós precursores [38].

Há hoje em dia vários tipos de moinhos para se produzir pós fundidos mecanicamente, sendo eles o moinho do tipo *shaker* (SPEX), moinho de bolas planetário, *attritor*, etc. [38]. Neste trabalho foi utilizado o moinho de bolas planetário, logo abordaremos somente este modelo de moinho.

O moinho de bolas planetário recebe esse nome por causa do movimento do vaso de moagem ser muito similar ao de um planeta, fazendo o movimento de translação num disco de suporte que fica girando, e o movimento de rotação no próprio eixo. O material que se deseja moer é colocado no interior do vaso de moagem juntamente com esferas de alta dureza e confeccionadas com o mesmo material do vaso [34].

Quando o moinho começa a girar surge uma força centrífuga que aparece tanto por causa do movimento de rotação no próprio eixo como também devido à rotação no disco. Como essas rotações são em sentidos contrários a força centrífuga atuará alternativamente em ambos os sentidos. Com isso, as esferas de moagem tenderão a se mover inicialmente na parede interna do vaso e, na sequência, “decolando” livremente no interior do vaso de moagem e colidindo com

as paredes internas. Portanto as esferas causam um efeito de fricção no material a cada impacto (Figura 3.1) e, nesse processo repetitivo de impactos, a transferência de energia que há entre as esferas e o material possibilita a nanoestruturação do material submetida a moagem [34,38].



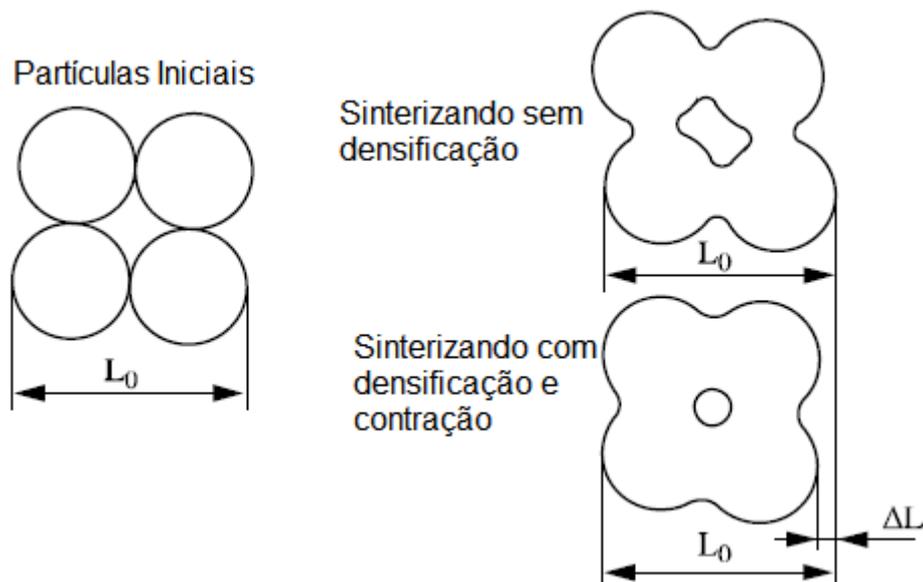
**Figura 3.1** Efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das esferas movendo-se livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna (adaptada da referência [34]).

## 3.2 Sinterização

A sinterização é uma técnica básica de tratamento térmico para o processamento de corpos cerâmicos. Através desta técnica busca-se uma consolidação sob o efeito da temperatura, ou seja, a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas, um material granular não coesivo. Na sequência esses grãos começam a “soldarem-se” uns nos outros e criar um sólido coesivo mecanicamente. Simultaneamente ocorre uma organização da microestrutura (tamanho e forma dos grãos, taxa e natureza da porosidade, etc.) [39,40].

A temperatura usada no processo de sinterização deve ser alta o suficiente para que a mistura multifásica forme somente uma fase. Há casos em que essa temperatura supera a temperatura de fusão de alguns componentes, têm-se então a formação da fase líquida [40]. Estas fases líquidas são capazes de acelerar e promover a densificação dos corpos cerâmicos. Estas fases líquidas também contribuem para o movimento de matéria, particularmente graças ao fenômeno de dissolução seguida da reprecipitação [39,40].

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



**Figura 3.2** Sinterização de quatro partículas. Um dos objetivos da sinterização é a densificação do material. Neste processo a redução da porosidade implica numa contração:  $L_{Final} = L_0 - \Delta L$  (adaptada da referência [39]).

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

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

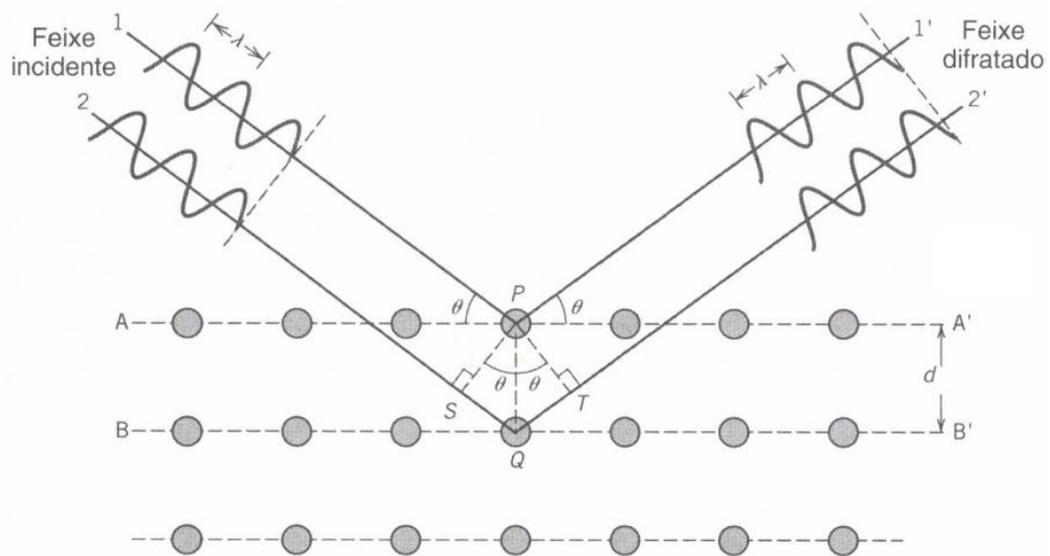
### 3.3 Difração de Raios X

Muito de nossa compreensão a respeito de como os átomos se arranjam nos sólidos deve-se ao trabalho de W. L. Bragg, realizado em 1913, através de experimentos por difração de raios X [6,8].

#### 3.3.1 Difração de Raios X e Lei de Bragg

Em sólidos cristalinos o fenômeno da interferência construtiva ou destrutiva pode ser observado quando o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias dos planos interatômicos. Neste caso esta distância é da ordem  $1\text{Å}$ , que está na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X [6,9].

W. L. Bragg explicou este fenômeno considerando um cristal formado por planos paralelos de átomos (A-A' e B-B'), separados por uma distância  $d$ , como pode ser visto na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B') [6].

Incidindo-se um feixe de raios X paralelos, monocromáticos e coerente (em fase), com comprimento de onda  $\lambda$ , segundo um ângulo  $\theta$  em relação a esses planos, obém-se uma interferência construtiva quando:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.1)$$

A equação 3.1 é conhecida como sendo a lei de Bragg. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-constructiva e o feixe de difração produzido será de intensidade muito baixa [6].

Desta forma, a partir da lei de Bragg, podemos correlacionar o ângulo de espalhamento com as distâncias interplanares e com a estrutura cristalina dos sólidos. No entanto, nada podemos concluir com relação à intensidade dos picos de difração, a qual depende do tipo e posição dos átomos que constituem o cristal.

Para uma descrição mais detalhada do fenômeno de difração faz-se necessário um estudo da dinâmica da interação da radiação com os elétrons e com os núcleos atômicos, o que se torna mais simples se trabalharmos no espaço recíproco [5].

### 3.3.2 Rede Recíproca

Sendo  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  os vetores da rede cristalina, define-se os vetores da rede recíproca como sendo [5]:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (3.2)$$

cujos produtos escalares com os vetores da rede cristalina obedecem as seguintes propriedades:

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_{ij} = 1 \text{ se } i = j \\ \delta_{ij} = 0 \text{ se } i \neq j \end{array} \right.$$

Qualquer conjunto arbitrário de vetores  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  de uma determinada rede cristalina conduz ao mesmo conjunto de pontos da rede recíproca.

Podemos definir um vetor  $\vec{G}$  em termos dos vetores da rede recíproca e dos índices de Miller:

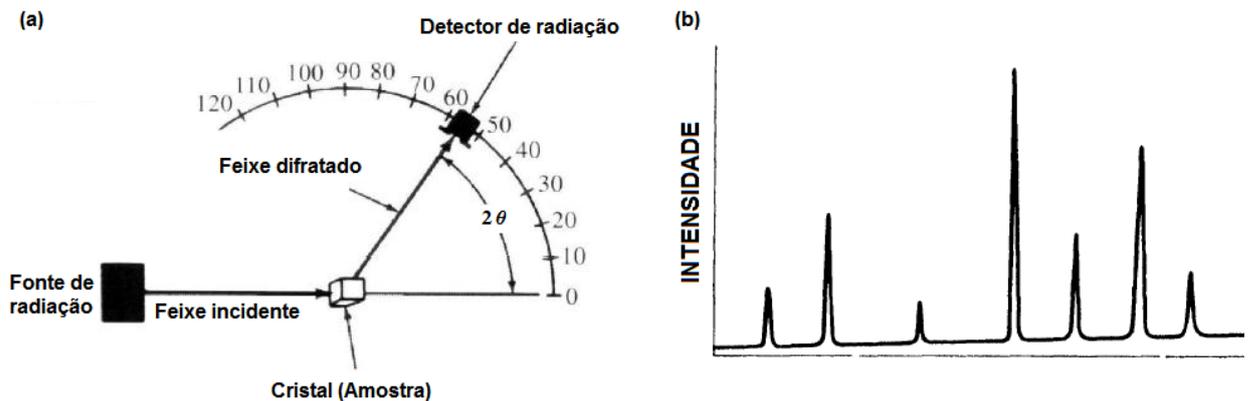
$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (3.3)$$

Cada estrutura cristalina possui duas redes: a rede cristalina e a rede recíproca. Uma figura de difração de um cristal pode ser encarada como uma representação da rede recíproca do cristal, em contraste com a imagem microscópica, que é uma representação da estrutura cristalina real. Quando giramos

um cristal, tanto a rede cristalina quanto a rede recíproca sofre rotação, já que a rede recíproca é definida com referência a uma rede de Bravais particular, como está definida nas equações 3.2 [5,8].

### 3.3.3 Difratometria de Raios X

O difratômetro é o aparelho usado para se determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em sólidos cristalinos. Na figura 3.4a está apresentada um esquema ilustrativo de um difratômetro de raios X.



**Figura 3.4** (a) Esquema ilustrativo de um difratômetro de raios-X, (b) intensidade obtida em um cristal utilizando o método de difratômetro de raios-X (adaptado da referência [41]).

Quando o feixe de raios X incide sobre a amostra, feixes são difratados (como mostra a Figura 3.3) e por ser um cristal, os feixes difratados obedecem à lei de Bragg (equação 3.1). O feixe difratado incide sobre o detector de radiação que pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou permanecer fixo em certa posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida por um detector, o qual pode ser um contador proporcional, um contador Geiger, um detector do tipo cintilação ou um semicondutor [41]. Na figura 3.4b, apresenta-se também um padrão de difração característico de um material cristalino.

## 3.4 Métodos de Refinamento Estrutural

Neste trabalho foram realizados refinamentos estruturais nos difratogramas obtidos utilizando-se dois métodos de refinamento, o de Rietveld e o de Le Bail. Os

dois métodos foram aplicados utilizando-se o *software* Fullprof na versão de julho/2011 [42].

### 3.4.1 O Método de Rietveld

Este é um método que nos possibilita extrair informações detalhadas das estruturas cristalinas de amostras através do ajuste de uma função ao difratograma experimental.

Neste método os refinamentos são implementados através do método dos mínimos quadrados. As iterações são realizadas até se obter uma boa concordância entre todo o padrão de difração experimental e o padrão calculado. A função de ajuste considera simultaneamente os modelos da estrutura cristalina, efeitos óticos da difração, fatores instrumentais e outras características experimentais que podem ser modeladas [43].

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

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

$$S_y = \sum_i w_i (I_i^{Exp} - I_i^{Calc})^2, \quad w_i = \frac{1}{I_i^{Exp}} \quad (3.4)$$

onde  $I_i^{Exp}$  é a intensidade que foi obtida pelo difratômetro e  $I_i^{Calc}$  é a intensidade calculada [43].

$$I_i^{Calc} = S_F \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^N L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (3.5)$$

Analisando os elementos da equação 3.5 temos [43]:

- $bkg_i$ , é a contribuição do *background* na intensidade, sendo ela uma consequência de fatores como: fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas, espalhamento de raios X no ar, etc;

- $S_F \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{V_j^2}$ , este fator soma as contribuições de cada fase existente na amostra, sendo:  $S_F$  intensidade do feixe;  $f_j$  fração do volume da fase;  $V_j^2$  volume da célula da fase;
- $L_k$ , Fator de Lorentz que leva em conta o espalhamento do feixe por um elétron e fatores trigonométricos, onde o efeito global destes fatores é decrescer a intensidade das reflexões que ocorrem em ângulos intermediários;
- $F_{k,j}$ , a grandeza  $F_{k,j}$  expressa até que pontos a interferência das ondas espalhadas a partir de íons idênticos na base pode diminuir a intensidade do pico de Bragg associado ao vetor  $\vec{G}$  da rede recíproca, quando  $F_{k,j} = 0$  significa dizer que não há nenhuma reflexão para coordenadas que levaram a esse valor. A intensidade desses picos é dada por  $|F_{k,j}|^2$ ;
- $A_j$ , é o fator de absorção, que normalmente é considerado constante para a geometria do instrumento, mais usado nos difratômetros de raios X;
- $P_{k,j}$ , fator da orientação preferencial, que surge quando há uma grande tendência dos cristallitos da amostra se orientarem em uma direção ou em algumas direções. Essas orientações podem causar distorções sistemáticas nas intensidades refletidas. O refinamento tenta modelar essas distorções;
- $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  é uma função de perfil de reflexão. Esta função matemática que definirá adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg serão obtidas informações importantes contidas em um padrão de difração. Por exemplo: altura de picos de reflexão, posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. A função utilizada neste trabalho é uma convolução das funções Gaussiana e Lorentziana conhecida como pseudo-Voigt.

A qualidade do refinamento é medida pelos seguintes fatores:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{Exp} - I_i^{Calc})^2}{\sum_i w_i (I_i^{Exp})^2}} \quad (3.6)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i w_i (I_i^{Exp})^2}} \quad (3.7)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.8)$$

o resíduo  $R_{wp}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade.  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , sendo o N o número de pontos experimentais efetivamente utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados. S é chamado de “*goodness of fit - GOF*” e o quadrado de S é o fator que mede a diferença entre os pontos experimentais e a curva teórica ( $ch^2$ ). Ao final do refinamento estes fatores devem ter o menor valor possível, ou seja, estes fatores mostram o quão bom está o refinamento [43].

### 3.4.2 O Método Le Bail

Este método é utilizado para ajustar os padrões de difração quando se conhece o sistema cristalino e o grupo espacial de simetria, mas sem recorrer ao modelo estrutural. A principal aplicação deste método é a obtenção em conjunto de intensidades integradas que podem ser usadas para a solução de estruturas desconhecidas. Há certa importância neste método devido a uma forte conexão como método de Rietveld, sendo usado muitas vezes para obter bons valores dos parâmetros que serão usados posteriormente no método de Rietveld [44].

Um aspecto interessante desse método é que apenas os parâmetros da célula unitária e picos (comprimento e forma) são variados na minimização dos mínimos quadrados, mas é um método que exige mais ciclos de iteração que o método de Rietveld [44].

## 3.5 Cálculo da Densidade Relativa

A densidade relativa nos informa quão densa está a amostra, relacionando a compressão e empacotamento dos átomos e moléculas. Esta densidade é obtida fazendo a razão entre a densidade aparente ( $\rho_A$ ) e a densidade teórica ( $\rho_T$ ) [11]:

$$\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T} \quad (3.9)$$

A densidade aparente é obtida utilizando-se o método de Arquimedes, que relaciona o peso da amostra imerso em um determinado líquido de densidade

conhecida com o peso desta mesma amostra em atmosfera livre. A expressão para tal densidade é escrita como sendo:

$$\rho_A = \rho_{\text{líquido}} \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}} - m_{\text{imerso}}} \quad (3.10)$$

sendo  $\rho_{\text{líquido}}$  = densidade do líquido ao qual a amostra foi imersa;  $m_{\text{seca}}$  = massa da amostra na atmosfera livre;  $m_{\text{imerso}}$  = massa a amostra imersa no líquido [11].

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

$$m_{c.u.} = \frac{N \cdot M}{N_a} \quad (3.11)$$

sendo  $m_{c.u.}$  = massa da célula unitária;  $N$  = número de átomos na célula unitária;  $M$  = massa atômica total da amostra;  $N_a$  = constante de Avogrado.

### 3.6 Espectroscopia de Impedância - Caracterização Dielétrica

Esta é uma técnica utilizada para caracterizar o comportamento dos materiais iônicos, semicondutores, dielétricos e dispositivos eletrônicos. A técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico (neste trabalho foi utilizado uma tensão alternada e com frequência variável) e observar a resposta resultante. São medidos os sinais reais e imaginários da impedância em função da frequência que compõe o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material [21].

A impedância está relacionada a outras grandezas importantes nas medidas de espectroscopia de impedância, todas estas grandezas são chamadas de imitâncias [45].

Uma delas é a admitância, que é  $Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY''$ , temos da equação 2.12 que  $v_T^* = Z^* i^*$ , onde podemos reescrever como sendo  $i^* = Y^* v_T^*$ . Nas medidas de espectroscopia de impedância é comum expressar  $Z$  e  $Y$  em termos das componentes resistivas e capacitivas, sendo  $Z^* = R_s(w) - jX_s(w)$  e  $Y^* = G_p(w) + jB_p(w)$ , sendo  $X_s(w)$ ,  $B_p(w)$ ,  $G_p(w)$  e  $C(w)$  a reatância, susceptância, condutância e

a capacitância respectivamente, onde os índices s e p representam série e paralelo [45].

Da equação 2.11, considerando somente a contribuição do capacitor para a reatância, temos:

$$X_s(w) = \frac{1}{wC(w)}; B_p(w) = X_s(w)^{-1} = wC(w)$$

Um esquema de como a caracterização dielétrica foi realizada está na Figura 3.5. A amostra fica dentro do criostato e o analisador de impedância, mede a admitância complexa para cada valor da frequência que é variada de 20 Hz até 2 MHz para vários pontos da temperatura entre 20 K e 550 K . O computador é utilizado para fazer a integração dos equipamentos, fazer as leituras e registrar os dados. Estes dados podem ser convertidos em permissividade elétrica utilizando-se a relação de admitância de um capacitor com uma capacitância geométrica  $C_o$ :

$$Y^* = jw\varepsilon^*C_o = jw(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_o = jw\varepsilon'C_o + w\varepsilon''C_o \quad (3.12)$$

sendo  $w = 2\pi f$  a frequência angular,  $C_o = \frac{\varepsilon_o A}{l}$ ,  $\varepsilon_o$  a permissividade no vácuo,  $l$  a espessura da amostra e  $A$  a área do eletrodo depositado na amostra. De 3.12 podemos concluir:

$$Y^* = G_p(w) + jB_p(w) = jw\varepsilon'C_o + w\varepsilon''C_o$$

$$G_p(w) = w\varepsilon''C_o = \frac{w\varepsilon''\varepsilon_o A}{l}$$

$$B_p(w) = w\varepsilon'C_o = \frac{w\varepsilon'\varepsilon_o A}{l}$$

Logo, a partir dessas equações podemos encontrar as permissividades elétricas real e imaginária como sendo:

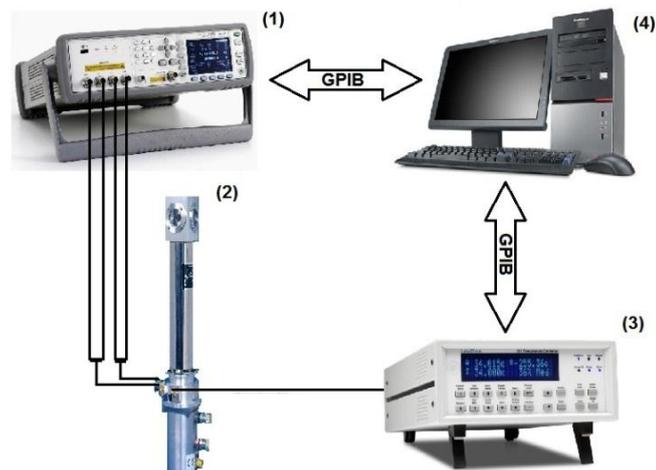
$$\varepsilon' = \frac{Bl}{wA\varepsilon_o} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gl}{wA\varepsilon_o} \quad (3.14)$$

Esses valores encontrados para as permissividades são “plotados” cada uma delas em função da temperatura. A perda dielétrica é medida pela tangente de perda:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.15)$$

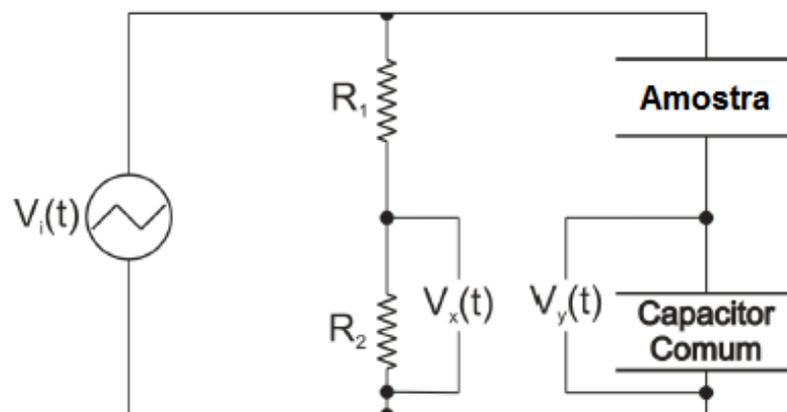
sendo  $\delta$  o ângulo de perda.



**Figura 3.5** Representação esquemática para as medidas da permissividade elétrica no intervalo de frequência 20 Hz até 2 MHz e intervalo de temperatura de 20 K a 550 K: (1) Analisador de impedância modelo Agilent E4980A Precision LCR Meter, (2) Criostato (CCS 400H), (3) controlador de temperatura LakeShore 331 Temperature Controller, (4) computador para a leitura e registro dos dados.

### 3.7 Caracterização Ferroelétrica

Uma das melhores formas de descobrir se um determinado material é ferroelétrico, é através da curva de histerese ferroelétrica, que é a orientação da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado [46]. O sistema utilizado neste trabalho foi um circuito Sawyer-Tower, que está esquematizado na Figura 3.6.



**Figura 3.6** Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar os ciclos de histerese ferroelétrica [11]

O circuito consiste basicamente de componentes capacitivos e resistivos ligados em paralelo a uma fonte de alta tensão alternada. O esquema completo da caracterização ferroelétrica é mostrado na Figura 3.7.

A amostra entra nesse circuito fazendo o papel de um capacitor, tendo suas superfícies com eletrodos que fica em série com outro capacitor de referência sobre o qual é realizada a medida de tensão e armazenada no osciloscópio. O resistor  $R_1$  tem alta resistência e serve como divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra possa ser determinada, sabendo-se o valor de  $R_1$ .  $R_2$  possui uma resistência baixa e nela é feita a leitura de tensão de saída pelo osciloscópio [11,23,46].

À medida que a tensão de entrada da fonte é aumentada, a tensão de saída será proporcional à resposta da amostra e dos resistores. De forma que ao se retirar a tensão de entrada, a tensão de saída ( $V$ ) observada sobre o capacitor de referência ( $C$ ) será proporcional a polarização ( $P$ ) remanescente da amostra.

$$P = \frac{CV}{A} \quad (3.16)$$

sendo  $A$  é área da amostra. Sobre o resistor  $R_2$  é realizado a leitura da tensão de saída ( $V_r$ ) que é proporcional ao campo elétrico ( $E$ ) aplicado na amostra.

$$E = \frac{R_1 V_r}{R_2 d} \quad (3.17)$$

sendo  $d$  a espessura da amostra [11].

Como são utilizadas altas tensões, para se evitar a ruptura da rigidez dielétrica, a amostra fica imersa em um suporte contendo óleo de silicone.

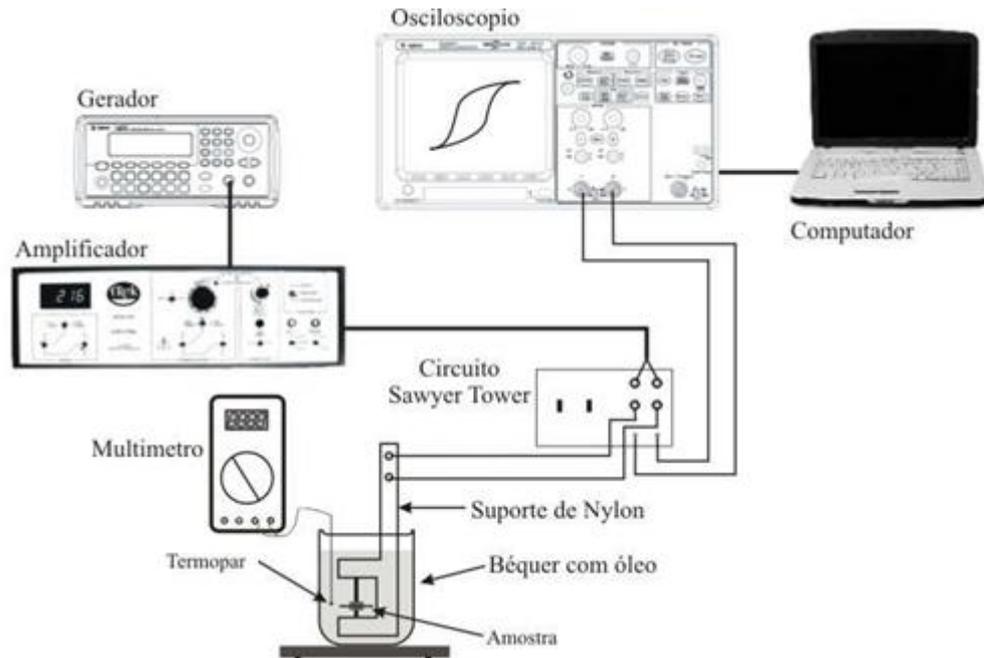


Figura 3.7 Esquema da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica [47]

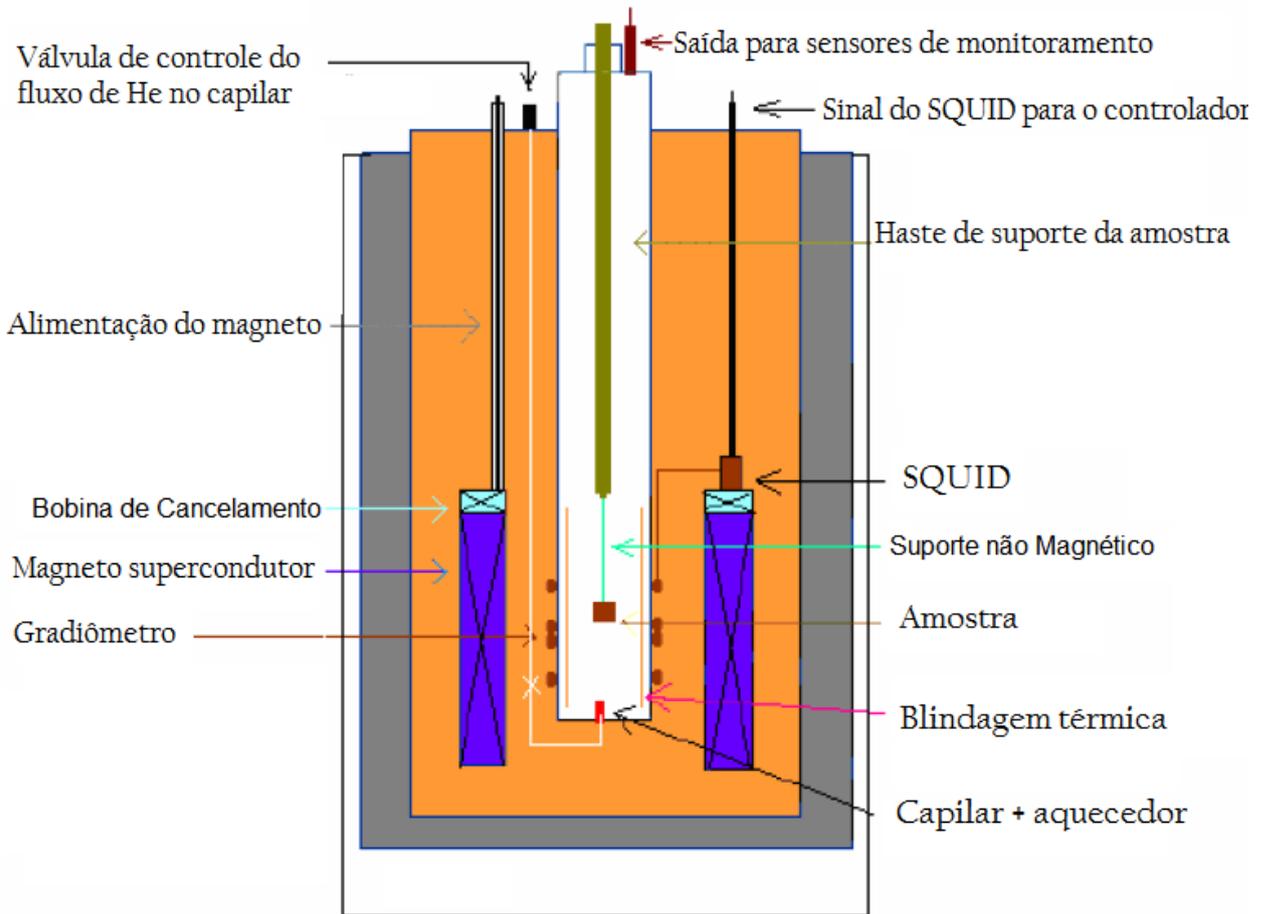
## 3.8 Caracterizações Magnéticas

### 3.8.1 Magnetômetro SQUID

O magnetômetro utilizando um “*Superconducting Quantum Interference Device*” (SQUID) tem se tornado nos últimos anos um dos principais métodos para medidas de magnetização e fluxo magnético muito pequenos, podendo alcançar uma sensibilidade para variações de momento magnético de até  $10^{-9}$  emu [10,47]. Neste trabalho este equipamento foi utilizado com a finalidade de se determinar a magnetização em função da temperatura utilizando o protocolo “*Zero Field Cooling*” (ZFC) e “*Field Cooling*” (FC).

O princípio de funcionamento deste equipamento consiste no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica [48].

Um esquema de um magnetômetro SQUID pode ser visto na Figura 3.8. Ele possui um ímã supercondutor que gera um campo magnético da mesma forma que as bobinas de um eletroímã, um gradiômetro que filtra o fluxo magnético da amostra, um SQUID, uma bobina de cancelamento e um sistema de resfriamento [48].

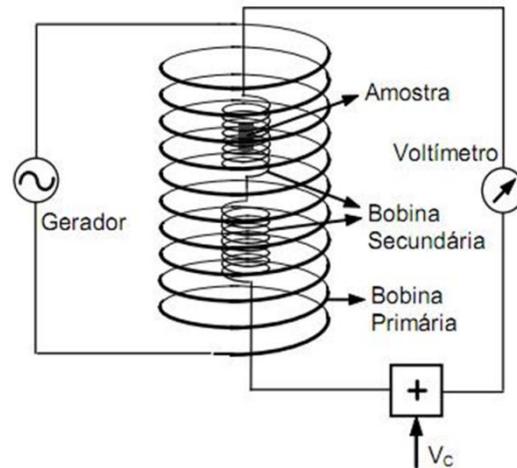


**Figura 3.8** Esquema de um magnetômetro SQUID, adaptado da referência [48]

### 3.8.2 O Susceptômetro AC

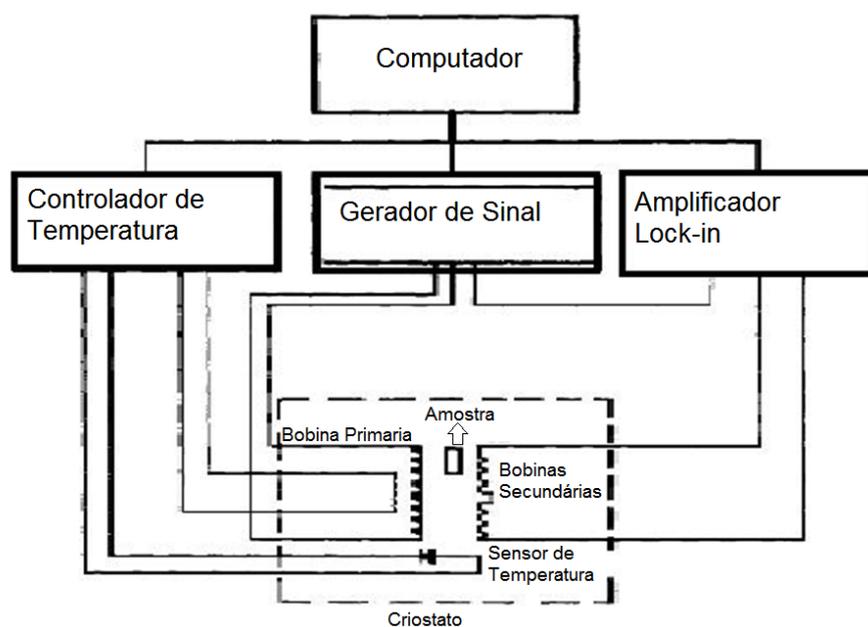
A susceptibilidade AC é técnica fundamental usada para caracterizar transições de fases magnéticas e efeitos dinâmicos em função da temperatura e da frequência do campo magnético aplicado.

O método utilizado para a realização deste tipo de medida é o da indutância mútua. Este método consiste em colocar duas bobinas (bobinas secundárias) em série no interior da bobina em que flui a corrente alternada (bobina primária) como é mostrado na Figura 3.9. As bobinas secundárias devem ser feitas de forma idêntica, porem enroladas em sentido contrário. Deste modo a voltagem induzida nas bobinas secundárias sem amostra, em um caso ideal, são de mesma amplitude, mas defasadas em  $180^\circ$  e ao soma-las obtemos um sinal nulo [49].



**Figura 3.9** Diagrama do sistema utilizado na medida de susceptibilidade magnética [49].

Mas devido a impossibilidade de se construir duas bobinas secundárias idênticas, as voltagens induzidas em cada uma das bobinas secundárias sem amostras não irão se anular, logo é necessário a utilização de um sistema de ponte de impedância mutua. Com isso podemos aplicar uma voltagem de mesma amplitude da indutância total, mas defasada em  $180^\circ$  e desta forma garantir que a voltagem total registrada no voltímetro seja nula. A Figura 3.10 apresenta um esquema mostrando os equipamentos utilizados para a realização de tal medida.



**Figura 3.10** Diagrama em blocos da montagem do sistema do susceptômetro AC [49]

# Capítulo 4

## Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão abordados os procedimentos realizados neste trabalho para a preparação das cerâmicas de  $FeAlO_3$ , e como as amostras foram preparadas para a realização das medidas dielétricas, ferroelétricas e magnéticas.

### 4.1 Produção das cerâmicas $FeAlO_3$

Um dos primeiros objetivos deste trabalho foi a obtenção de soluções sólidas do Óxido de Ferro e Alumínio ( $FeAlO_3$ ) por moagem em altas energias sem a presença de fases espúrias, pois fases indesejadas podem não conter as características físicas desejadas para as aplicações almeçadas.

A partir da moagem em altas energias para a produção do  $FeAlO_3$  foram utilizados os precursores em pó dos óxidos: óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ , Alfa Aesar, pureza analítica 99,9%) e do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ , Aldrich, pureza analítica 99,7%). Abaixo temos uma equação química devidamente balanceada e através desta equação foram realizados cálculos estequiométricos para saber a quantidade de cada precursor que serão utilizadas para a obtenção da fase desejada.



As medições das massas dos precursores na forma de pó foram realizadas em uma balança analítica de precisão de até quatro casas decimais sendo 2 g para o  $Al_2O_3$  e 3,1967 g para o  $Fe_2O_3$  e foram em seguida colocados no vaso de moagem.

Além da amostra preparada como foi descrito acima, mais três amostras foram feitas da mesma forma, mas agora acrescentando 2 at.% de um determinado óxido em cada uma, sendo que para cada uma foram adicionados diferentes óxidos, sendo eles: óxido de lantânio ( $La_2O_3$ , Aldrich, pureza analítica 99,9%), óxido de nióbio V ( $Nb_2O_5$ , Alfa Aesar, pureza analítica 99,9%) e óxido de manganês IV ( $MnO_2$ , Aldrich, pureza analítica 99,9%).

**Tabela 4.1** As quatro diferentes amostras preparadas, sendo a primeira somente com os precursores e as demais com seu respectivo dopante.

Nome*	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	+ 2 at.% $La_2O_3$	+ 2 at.% $Nb_2O_5$	+ 2 at.% $MnO_2$
s/ dopagem	X			
La	X	X		
Nb	X		X	
Mn	X			X

\* nome das amostras de como serão identificadas daqui para frente.

Para o processo de moagem em altas energias dos pós, foi utilizado o moinho planetário *Retsch PM 100*. O vazo de moagem e as esferas utilizadas foram de zircônio. As amostras foram submetidas a uma velocidade de *300 RPM* por 1 hora, sendo a razão massa da amostra pela massa da esfera de *1:17* e foi mantida constante durante todo o trabalho.

Com os pós moídos, eles foram conformados a frio em formato de cilindros com *5 mm* de diâmetro e *15 mm* de espessura, moldados em uma prensa uniaxial a frio e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de *120 Mpa* por 30 minutos, também a frio.

Os tratamentos térmicos foram realizados em altas temperaturas e com fluxo de oxigênio como foi mostrada no diagrama de fase na Figura 2.14. Na tabela 4.2 são mostradas as temperaturas e os tempos de sinterizações que foram utilizadas.

**Tabela 4.2** Temperatura e tempo das sinterizações realizadas.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)
	2
1400	4
	6
1450	6
	10
1480	3
	6

## 4.2 Caracterizações das cerâmicas $FeAlO_3$

### 4.2.1 Cálculo da Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente ( $\rho_A$ ) das amostras foram feitas utilizando-se o método de Arquimedes com uma balança digital de precisão e um kit de densidade. Mediu-se a massa inicialmente da amostra seca, e em seguida mergulhada em água destilada, este processo foi repetido mais duas vezes e no final pegou o valor médio das medidas. Foi utilizada a equação 3.10 para encontrar o valor de  $\rho_A$ .

### 4.2.2 Caracterização Estrutural

As caracterizações estruturais das amostras foram feitas na forma de pó e utilizando o difratômetro da *Shimadzu* modelo *XRD-7000* (radiação de  $Cu-K\alpha$ ). No primeiro momento, somente para ter uma certeza se a fase  $FeAlO_3$  foi formada, foi realizado uma varredura de baixa contagem utilizando o modo de escaneamento “*Continuos Scan*” (escaneamento contínuo), percorrendo num intervalo de  $10^\circ$  até  $70^\circ$ , com passo de  $0,02$  numa velocidade de  $2 \text{ deg/min}$ . Para as amostras que formaram fase ou pelo menos com poucas fases indesejadas, foram realizadas uma varredura de alta contagem de modo “*Fixed Time*” (tempo fixo) percorrendo o intervalo de  $10^\circ$  até  $120^\circ$  com passo de  $0,01$  com um “*Present Time*” de  $5 \text{ seg}$ .

Com os dados dos difratogramas foram utilizados o método de Rietveld para o refinamento estrutural e o método de Le Bail, ambos usando o *software* FullProf.

### 4.2.3 Caracterização Dielétrica

Para a caracterização dielétrica parte do *bulk* de cada amostra foi polida e logo em seguida atacada termicamente a uma temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 minutos numa taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Foram depositado sobre as superfícies deles eletrodos, com tinta prata ou metalizado com ouro para que a amostra se comporte como um capacitor. As curvas da permissividade elétrica real e imaginárias em função da temperatura foram realizadas com o auxílio de um analisador de

impedância (*Agilent E4980A Precision LCR Meter*), um criostato, sistema de refrigeração, controlador de temperatura (*LakeShore 331 Temperature Controller*) e um computador utilizado para aquisição dos dados.

Foram estudados os comportamentos dos picos com as curvas da permissividade elétrica imaginária utilizando a Lei de Arrhenius e a equação de Vogel-Fulcher. E com o resultado desses ajustes podemos ter uma ideia do tipo de polarização que está ocorrendo no material (verificar a Figura 2.11).

#### 4.2.4 Caracterização Dielétrica Ferroelétrica

A caracterização ferroelétrica, a amostra foi preparada da mesma forma da dielétrica. As curvas P X E foram realizadas com um auxílio de um circuito *Sawyer-Tower* feito no próprio laboratório, uma fonte *Trek 610E*, um gerador de funções arbitrárias (*Agilent 33220A*), um osciloscópio (*Agilent DS03202A*) para a leitura dos sinais da amostra, um criostato, sistema de refrigeração e um computador para aquisição dos dados. As medidas foram realizadas a uma frequência de 60 Hz.

#### 4.2.5 Caracterizações Magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnéticas foram realizadas no Susceptômetro AC com as amostras em pó, utilizando o sistema descrito na seção 3.8.2 e que foi confeccionado no próprio laboratório. Foi utilizado um gerador de sinal (*Agilent 33220A*), um amplificador *Lock-in* (*Stanford Research System Model SR830 DSP*), controlador de temperatura (*LakeShore 331 Temperature Controller*) e com a ajuda do criostato e de um sistema de refrigeração para a realização de medidas de baixas temperaturas. As medidas foram realizadas em varias frequências, num intervalo de temperatura de 295 K até 50 K.

As medidas de magnetização pelo SQUID foram realizadas na UNICAMP pelo professor Adelino Aguiar Coelho.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Este capítulo foi dividido em seções, a primeira delas mostra as caracterizações estruturais feitas por difração de raios X e analisadas via refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Na sequência são apresentados os resultados e discussões a respeito das caracterizações magnéticas, ferroelétricas e dielétricas.

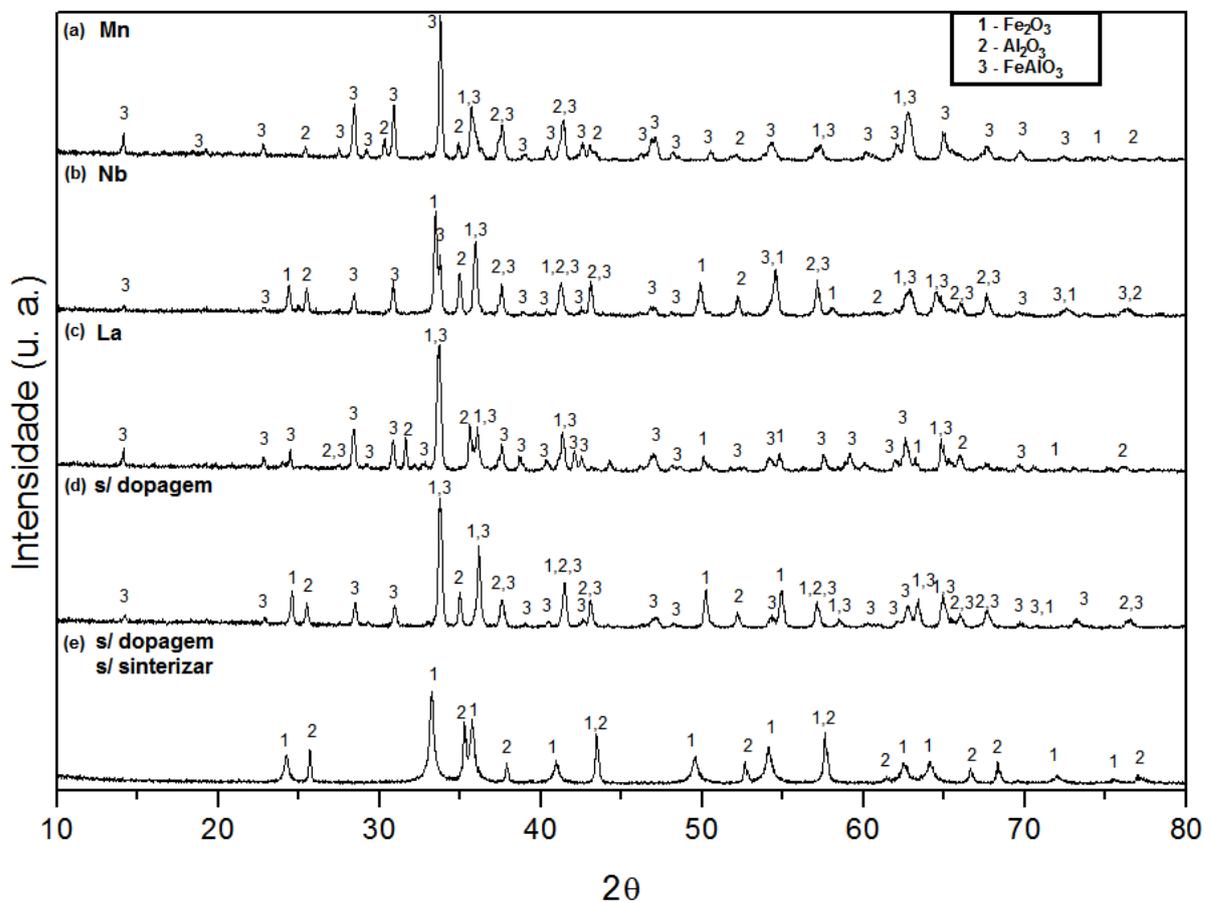
### 5.1 Caracterização Estrutural das cerâmicas $FeAlO_3$

A formação da fase  $FeAlO_3$  ocorre com a substituição dos íons de  $Fe^{+3}$  por  $Al^{+3}$  e devido esses íons terem diferentes raios iônicos, como mostra na Tabela 5.1, leva a uma modificação nos parâmetros de rede. Inicialmente ambos precursores possuem simetria romboedral ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ) e na fase final ( $FeAlO_3$ ) a simetria do composto é ortorrômbica ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Os raios iônicos dos íons dopantes ( $La^{+3}$ ,  $Nb^{+5}$  e  $Mn^{+4}$ ) por serem de diferentes tamanhos, também altera a estrutura, na Tabela 5.1 são apresentados os tamanhos para cada íon para diferentes tipos de coordenação.

Na Figura 5.1 são mostrados os difratogramas de raios X das quatro amostras (vide Tabela 4.1) com tratamento térmico de 1400 °C por 2 horas e da amostra sem dopagem antes da sinterização. Como se pode observar, em todas as amostras a fase majoritária foi o  $FeAlO_3$  mas com traços dos precursores em todas as amostras. A amostra dopada com  $MnO_2$  (Figura 5.1a) foi que apresentou um melhor resultado neste primeiro momento tendo o pico principal composto somente pela fase desejada.

**Tabela 5.1** Raio iônico para os íons dos precursores e dos íons dopantes para cada tipo de coordenação [50].

Íon	Tipo de Coordenação	Raio (nm)
$\text{Fe}^{+3}$	6 Coordenadas, Octaedral	0,069
	6 Coordenadas, Octaedral ( <i>High Spin</i> )	0,078
$\text{Al}^{+3}$	4 Coordenadas, Tetraedral	0,053
	6 Coordenadas, Octaedral	0,067
$\text{La}^{+3}$	6 Coordenadas, Octaedral	0,117
	8 Coordenadas	0,130
$\text{Nb}^{+5}$	6 Coordenadas, Octaedral	0,078
	8 Coordenadas	0,088
$\text{Mn}^{+4}$	4 Coordenadas, Tetraedral	0,053
	6 Coordenadas, Octaedral	0,067



**Figura 5.1** Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1400 °C por 2 h. (a) Dopada com  $\text{MnO}_2$ , (b) com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) com  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (d) somente os precursores e (e) a amostra sem dopagem antes da sinterização.

Pelo refinamento através do método Rietveld podemos obter a quantidade de cada fase nas amostras. Na Tabela 5.2 são mostrados os resultados das quantidades de fase em cada amostra.

**Tabela 5.2** Porcentagem de cada fase em cada amostra sinterizada 1400 °C por 2h.

	<b>S/ dopagem</b>	<b>La</b>	<b>Nb</b>	<b>Mn</b>
<b>FeAlO<sub>3</sub></b>	34%	68%	29%	76%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	35%	21%	38%	8%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	31%	11%	33%	16%

Apesar de na amostra dopada com lantânio apresentar 68% da fase  $FeAlO_3$ , o processo de refinamento do difratograma desta amostra apresentou-se instável. O pico que se encontra na posição  $2\theta = 31,6^\circ$  correspondente ao óxido de alumínio não foi ajustado com grande precisão. Em várias tentativas para melhorar o ajuste dessa amostra, não foi possível alcançar uma convergência desejada. As amostras com esta dopagem apresentaram esse problema no refinamento ao longo de todo o trabalho.

Com o objetivo de eliminar as fases indesejadas, aumentou-se o tempo da sinterização na tentativa de reduzir ao máximo estas fases. Na Tabela 5.3 são mostradas as quantidades da fase  $FeAlO_3$  para cada amostra em um determinado tratamento térmico.

**Tabela 5.3** Porcentagem somente da fase  $FeAlO_3$  em todos os tratamentos térmicos realizados.

	<b>S/ dopagem</b>	<b>La</b>	<b>Nb</b>	<b>Mn</b>
Temperatura 1400 °C 4 h	75%	78%	51%	70%
Temperatura 1400 °C 6 h	80%	X	X	X
<b>Temperatura 1450 °C 6 h</b>	<b>95%</b>	-	<b>86%</b>	<b>62%</b>
Temperatura 1450 °C 10 h	94%	-	-	80%

(X) Não foi realizada a sinterização

(-) Problemas de divergências durante o refinamento pelo método Rietveld.

É possível observar que com o aumento da temperatura, houve uma melhora significativa na obtenção da fase  $FeAlO_3$  para a amostra sem dopagem e para a amostra Nb tendo os melhores resultados tratadas a 1450 °C por 6 h. Para a

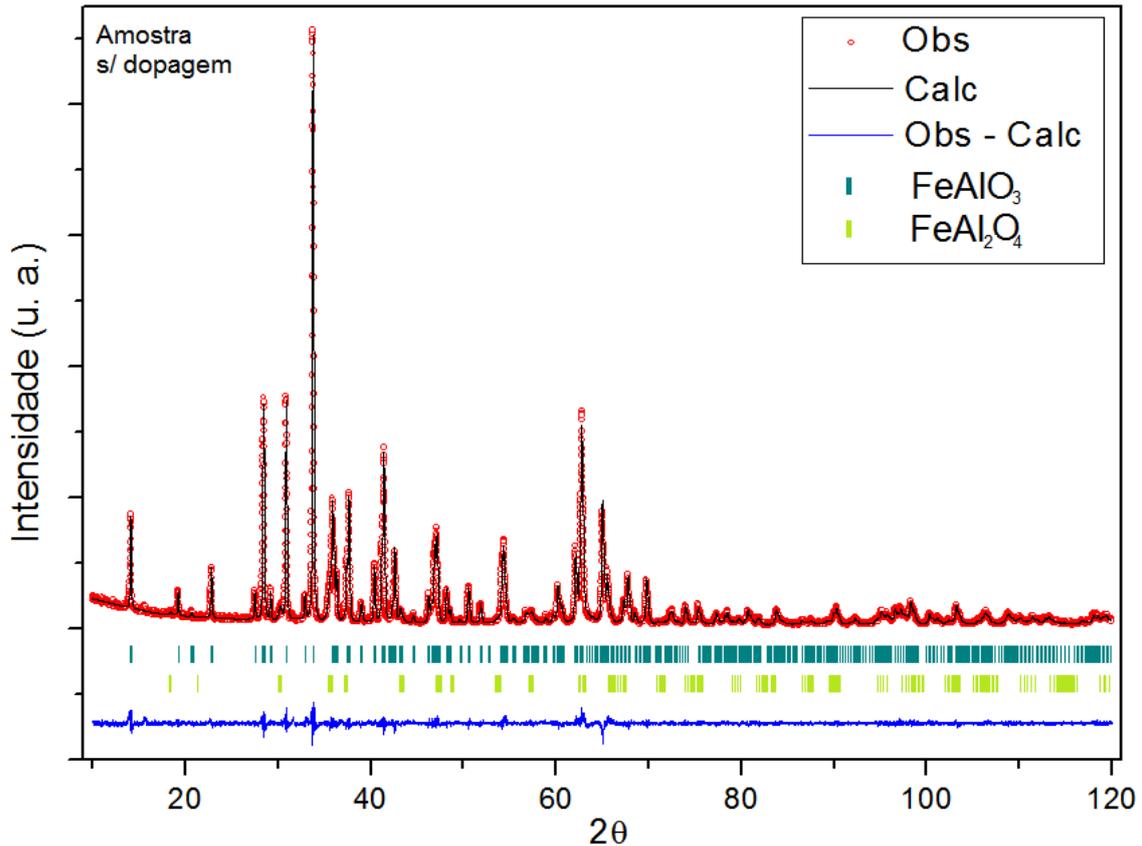
amostra sem dopagem, a fase indesejada nesta temperatura apresentou uma simetria cúbica. Podemos associar esta simetria ao composto  $FeAl_2O_4$  (Hercinita). Com o aumento do tempo para 10 h, esta fase aumentou um pouco a sua concentração.

Para realizar o refinamento estrutural pelo método de Rietveld foi utilizado o software Fullprof. Com os dados obtidos no refinamento da amostra sem dopagem foi construído o gráfico que sobrepõe a curva teórica aos dados experimentais apresentado na Figura 5.2. Os parâmetros obtidos utilizando o refinamento estrutural estão listados na Tabela 5.4. Analisando a Tabela 5.4, pode-se observar que não houve praticamente mudança nenhuma dos parâmetros de rede comparados com os parâmetros encontrados por Bouree *et al.* [4]. Os parâmetros de rede obtidos foram  $a = 4,97714(6)\text{Å}$ ,  $b = 8,5423(1)\text{Å}$  e  $c = 9,2269(1)\text{Å}$ , o grupo espacial utilizado foi o  $Pna2_1$ .

**Tabela 5.4** Parâmetros estruturais encontrados por Bouree *et al.* e os parâmetros encontrados para a amostra sem dopagem (1450 °C por 6 h) refinado pelo método de Rietveld.

Ortorrômbica	Ficha	Pó
$Pna2_1$	Bouree <i>et al.</i> [4]	
$a$ (Å)	4,9839 (1)	4,97714(6)
$b$ (Å)	8,5544 (2)	8,5423(1)
$c$ (Å)	9,2413 (2)	9,2269(1)
$R_{wp}$ (%)		12,0
$R_{exp}$ (%)		8,91
$\chi^2$		1,83

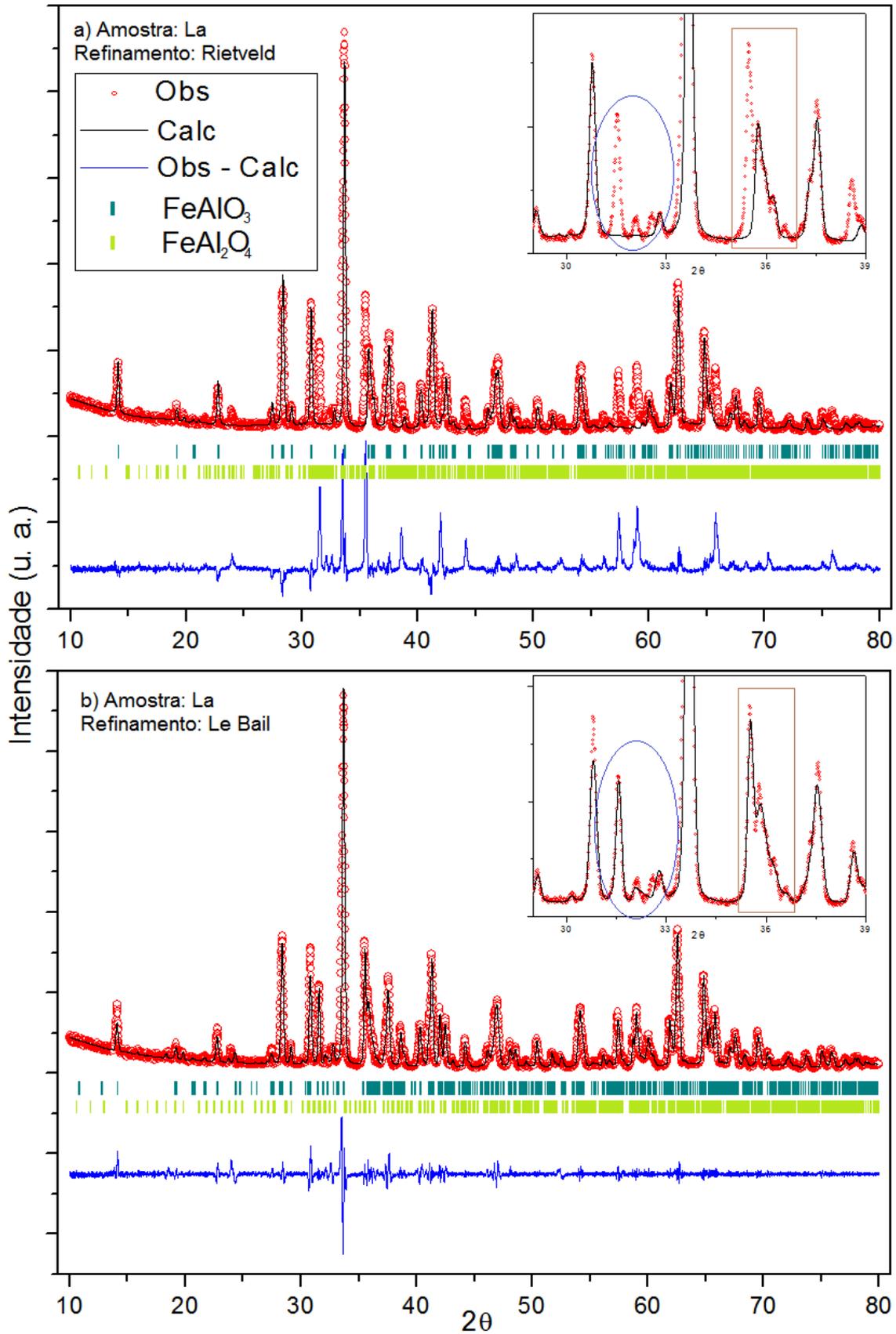
Pela Tabela 5.4 notamos que obtivemos um refinamento muito apreciável, com um  $\chi^2 = 1,83$  e que pode ser verificado pelo erro (observado menos o calculado) apresentado na Figura 5.2. Nessa figura mostra ainda as posições de Bragg tanto para a fase  $FeAlO_3$  como para a Hercinita ( $FeAl_2O_4$ ).



**Figura 5.2** Padrão de difração de raios X, refinado pelo método de Rietveld, para a amostra sem dopagem sinterizada a 1450 °C por 6 h.

Para a amostra dopada com lantânio, o refinamento pelo método Rietveld não alcançou boa convergência. Somente com o método de Le Bail utilizando o subgrupo IIc da ficha cristalográfica do grupo espacial  $Pna2_1$  (volume A da Tabela Internacional de Cristalografia [35]) que nos diz que podemos utilizar o grupo espacial  $Pna2_1$  com  $a' = 3a$ ,  $b' = 3b$  ou  $c' = 3c$ . Utilizando este procedimento, o melhor ajuste foi obtido quando multiplicamos por 3 o parâmetro  $c$ . Na Figura 5.3 mostra o refinamento feito pelo método Rietveld (a) e pelo método Le Bail (b). Os parâmetros  $c$  dos dois refinamentos estão multiplicado por 3.

Utilizando o refinamento pelo método de Rietveld (Figura 5.3a), muitos picos não foram ajustados corretamente ou nem surge no calculado, como pode ser mais bem visto no gráfico inserido nessa figura e destacado pelo círculo e pelo retângulo. Já utilizando o método de refinamento por Le Bail (Figura 5.3b), houve uma melhora muito significativa no ajuste da amostra, e pelo gráfico inserido, apresentou um ajuste muito bom se comparado ao método de Rietveld comentado anteriormente. Na Tabela 5.5 mostra os dados retirados desse ultimo método realizado.



**Figura 5.3** Padrões de difração de raios X, refinado pelo método de Rietveld (a) e Le Bail (b), para a amostra dopada com lantânio sinterizada a 1450 °C por 6h. Os gráficos inseridos mostram um zoom dado entre os ângulos de 29° - 39° de cada refinamento, mostrando como ficou o ajuste de cada método nesse intervalo.

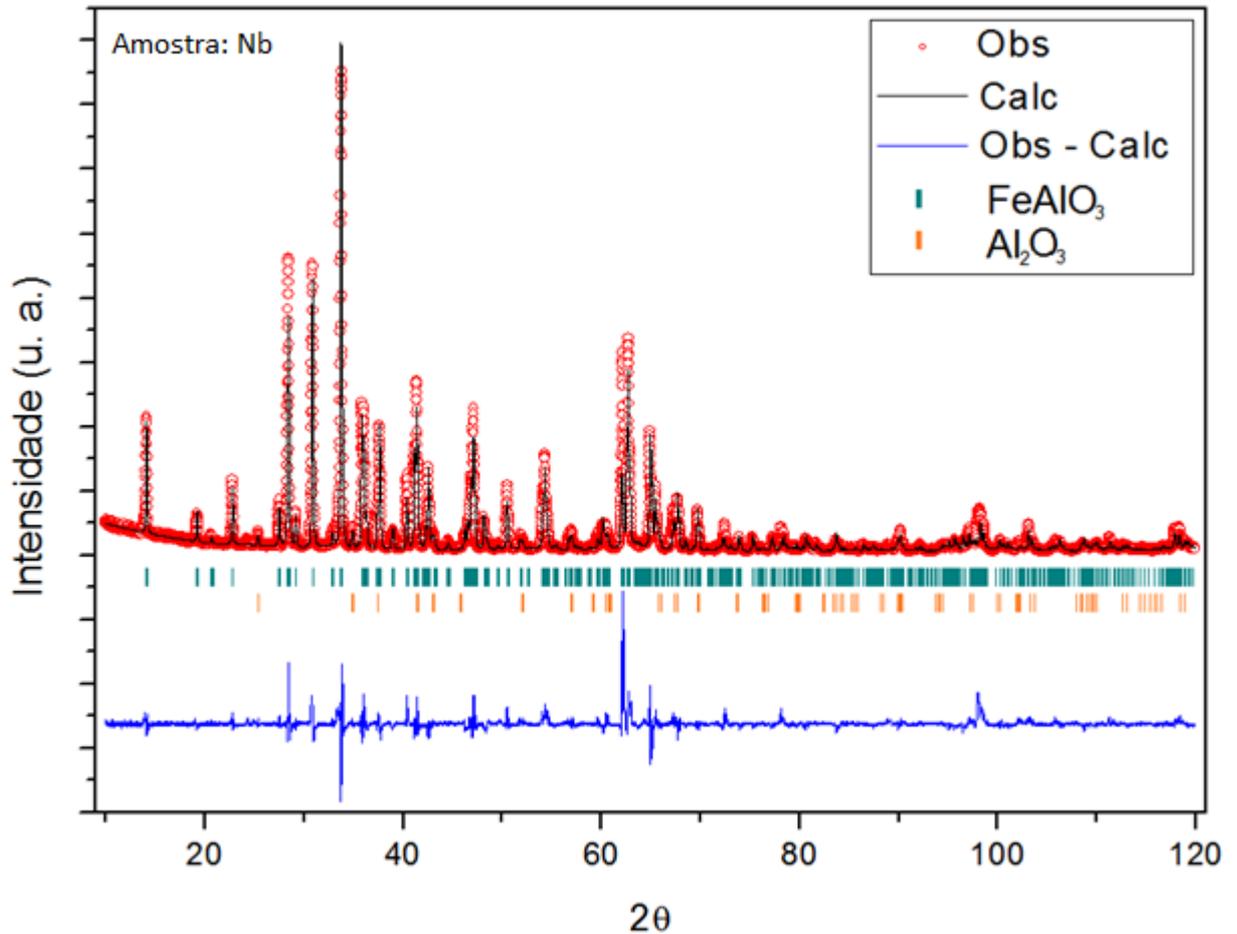
**Tabela 5.5** Parâmetros estruturais encontrados por Bouree et al. e os parâmetros encontrados para a amostra La (1450 °C por 6 h) refinado pelo método de Le Bail.

Ortorrômbica <i>Pna2<sub>1</sub></i>	Ficha Bouree et al. [4]	Pó
<i>a</i> (Å)	4,9839 (1)	4,9900(2)
<i>b</i> (Å)	8,5544 (2)	8,5763(3)
3 <i>c</i> (Å)	9,2413 (2)	27,7532(8)
<i>R</i> <sub>wp</sub> (%)		19,1
<i>R</i> <sub>exp</sub> (%)		11,4
$\chi^2$		2,81

Uma hipótese para os problemas de divergência no refinamento pelo método de Rietveld pode está relacionada ao tamanho do íon La<sup>+3</sup> ser praticamente o dobro do tamanho dos íons de Fe<sup>+3</sup> e Al<sup>+3</sup> (vide Tabela 5.1). Esta diferença nos tamanhos dos íons pode ter causado uma desordem estrutural, dificultando a convergência do nosso modelo e levando a melhores resultados somente quando um dos parâmetros da rede foi multiplicado por 3.

Como o método de Le Bail não considera o tamanho, quantidade e as posições dos átomos envolvidos somente os parâmetros da rede e o grupo espacial da amostra que entra na conta do refinamento, foi possível ter um ajuste muito bom com um  $\chi^2 = 2,81$  e não tendo muita mudança nos parâmetros da rede.

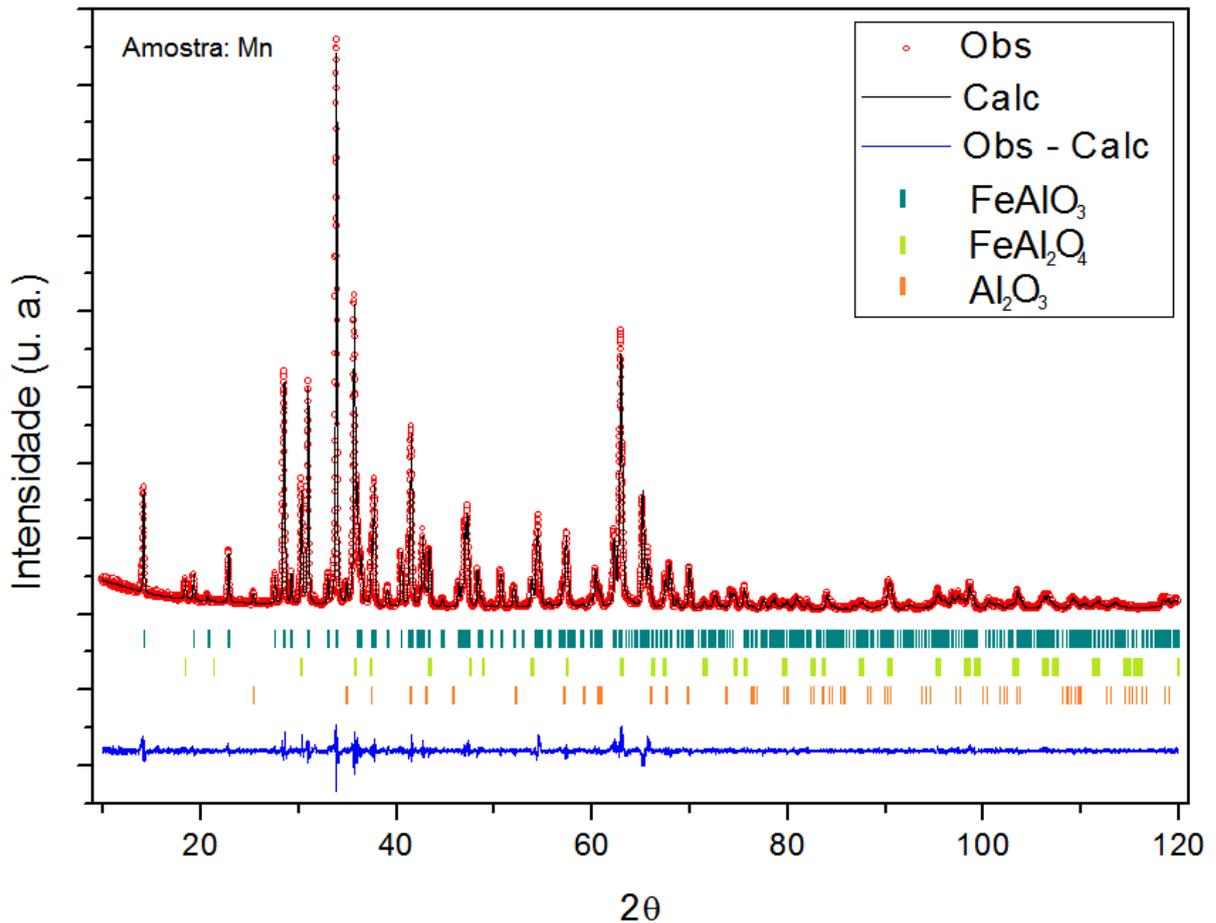
Para a amostra dopada com nióbio, podemos notar a presença de duas fases sendo a com maior porcentagem da fase FeAlO<sub>3</sub> e a outra fase possui estrutura do óxido de alumínio (Figura 5.4). Na Tabela 5.6 são mostrados os parâmetros refinados pelo método Rietveld. Não foi possível obter um ajuste muito bom se comparando com o resultado da amostra sem dopar, tendo um  $\chi^2 = 9,17$  e com pouca variação dos parâmetros de rede. O valor calculado *R*<sub>wp</sub> (%) = 27,3 foi muito maior do que o esperado *R*<sub>exp</sub> (%) = 9,03; como se pode observar na Figura 5.4 especialmente no intervalo de ângulo 2 $\Theta$  = 60° - 65°, onde o ajuste do observado e calculado foram muito divergente.



**Figura 5.4** Padrão de difração de raios X, refinado pelo método de Rietveld, para a amostra dopada com nióbio sinterizada a 1450 °C por 6h.

**Tabela 5.6** Parâmetros estruturais encontrados por Bouree et al. e os parâmetros encontrados para a amostra Nb (1450 °C por 6 h) refinado pelo método de Rietveld.

Ortorrômbica <i>Pna2<sub>1</sub></i>	Ficha Bouree et al. [4]	Pó
<i>a</i> (Å)	4,9839 (1)	4,9817(9)
<i>b</i> (Å)	8,5544 (2)	8,5461(2)
<i>c</i> (Å)	9,2413 (2)	9,2344(2)
<i>R<sub>wp</sub></i> (%)		27,3
<i>R<sub>exp</sub></i> (%)		9,03
$\chi^2$		9,17



**Figura 5.5** Padrão de difração de raios X, refinado pelo método de Rietveld, para a amostra dopada com manganês sinterizada a 1450 °C por 6h.

Das amostras dopadas a que apresentou melhor convergência com nosso modelo estrutural foram as com manganês. Esta amostra apresentou 62% da fase  $FeAlO_3$ , 35% da fase como a hercinita ( $FeAl_2O_4$ ) e somente 3% da fase óxido de alumínio. Podemos observar o padrão de difração na Figura 5.5 e os resultados do refinamento na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7** Parâmetros estruturais encontrados por Bouree et al. e os parâmetros encontrados para a amostra Mn (1450 °C por 6 h) refinado pelo método de Rietveld.

Ortorrômbica	Ficha	Pó
$Pna2_1$	Bouree et al. [4]	
$a$ (Å)	4,9839 (1)	4,9676(7)
$b$ (Å)	8,5544 (2)	8,5242(1)
$c$ (Å)	9,2413 (2)	9,2082(2)
$R_{wp}$ (%)		12,5
$R_{exp}$ (%)		8,85
$\chi^2$		2,03

Pelo fato de apresentar 62% da fase  $\text{FeAlO}_3$ , essa amostra foi a que apresentou uma maior variação nos parâmetros de rede, mas mesmo assim sendo variações muito baixas. O ajuste pelo refinamento pelo método de Rietveld deu um  $\chi^2 = 2,03$  o que mostra um ajuste muito bom e que pode ser observada na Figura 5.5 a linha de erro apresentando poucos picos e com baixa intensidade.

A produção deste composto em alto estado de pureza tem se mostrado complicado devido sempre a presença dos óxidos de ferro ou de alumínio no processo final, isso é algo que já observado por Devaux *et al.* [26], e Glasser *et al.* [25]. Mesmo Bhushan *et al.* [28] que tentou quatro diferentes métodos de se obter o  $\text{FeAlO}_3$  sempre no final havia uma pequena quantidade de fases indesejadas.

## 5.2 Cálculos de Densidade Relativa

Com os resultados dos refinamentos, obtivemos os parâmetros de rede das amostras (Tabelas 5.4 – 5.7) e através desses valores foi possível calcular a densidade teórica ( $\rho_T$ ) para cada amostra. Utilizando uma balança digital de precisão e um kit de densidade, via método de Arquimedes, pudemos encontrar a densidade aparente ( $\rho_A$ ) das mesmas – na seção 3.5 desta dissertação mostram como se realiza os cálculos para os dois tipos de densidade mencionada acima. Utilizando os resultados acima foram calculadas as densidades relativas ( $\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T}$ ) das cerâmicas para determinados tratamentos térmicos.

**Tabela 5.8** Porcentagem da densidade relativa de algumas cerâmicas.

	Sem dopagem	La	Nb	Mn
Temperatura 1400 °C 2 h	96%	95%	96%	94%
Temperatura 1450 °C 6 h	91%	81%	94%	97%
Temperatura 1450 °C 10 h	90%	83%	93%	90%

Podemos observar que para todas as amostras, com exceção da amostra Mn, houve uma queda na densidade com o aumento da temperatura de sinterização. Para a amostra Mn, houve um aumento para a sinterização de 6 horas, mas com o aumento da temperatura caiu à densidade como nas outras amostras.

### 5.3 Caracterização Magnética do composto $FeAlO_3$

Nas Figuras 5.6 até 5.13 são mostradas os resultados obtidos pelas medidas de magnetização por SQUID e susceptibilidade magnética AC para as amostras sem e com dopagem sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por  $6\text{ h}$ . As únicas fases secundárias encontradas nas amostras estudadas foram o óxido de alumínio e a hercinita. A hercinita apresenta uma transição paramagnética-antiferromagnética em  $13\text{ K}$  [51] e o óxido de alumínio não apresenta ordenamento magnético na faixa de temperatura estudada. Desta forma, podemos associar os efeitos magnéticos observados neste trabalho acima de  $15\text{ K}$  somente ao  $FeAlO_3$ .

É possível observar que todas as amostras apresentaram diferentes temperaturas de transição, sendo para a amostra sem dopagem  $T_C = 199\text{ K}$  e as dopadas com lantânio  $T_C = 278\text{ K}$ , com nióbio  $T_C = 193\text{ K}$  e com manganês  $T_C = 154\text{ K}$ . Os valores das transições foram obtidos pela derivada da curva ZFC mostrada nas inserções das Figuras 5.6, 5.8, 5.10 e 5.12. Uma explicação para as mudanças nas temperaturas de transição das outras amostras está associada à dopagem e aos diferentes dopantes e aos seus diferentes efeitos.

Na Tabela 5.9 são apresentadas as temperaturas de transição, distâncias entre os sítios catiônicos e os ângulos maiores que  $115^\circ$  entre os metais – ânions – metais para as amostras sem dopagem, Nb, Mn e para a publicada por Bouree *et al.* [4]. A amostra La não consta na tabela devido ao fato da inviabilidade de fazer o refinamento pelo método de Rietveld, pois pelo método utilizado, por Le Bail, não é utilizado às posições atômicas e não tendo feito o refinamento desses parâmetros não é possível calcular as distâncias entre os sítios e os ângulos entre eles.

Observando os ângulos fica evidenciado que realmente há duas sub-redes, sendo uma ocupada pelos sítios Fe1 e Al1 e a outra ocupada pelos sítios Fe2 e Al2, pois os ângulos próximos a  $180^\circ$  a força do acoplamento dos *spins* tende a ser fortemente antiparalelo entre os metais [52] de ferro envolvidos na ligação ( $Fe^{+3} - O - Fe^{+3}$ ).

**Tabela 5.9** Temperatura de transição ( $T_c$ ), distâncias entre os sítios catiônicos e alguns ângulos entre metal – ânion – metal das amostras sem dopagem, Nb, Mn além da publicada na literatura por Bouree *et al.* [4].

<b>Amostras →</b>	<b>s/ dopagem</b>	<b>Nb</b>	<b>Mn</b>	<b>Bouree</b>
$T_c$	199 K	193 K	154 K	280 K
<b>Distâncias entre os sítios catiônicos (Å)</b>				
<b>Fe1 – Fe1</b>	2,975 (3)	2,976 (4)	2,958 (4)	3,005 (5)
<b>Fe2 – Fe2</b>	4,449 (2)	4,467 (7)	4,474 (3)	4,466 (4)
<b>Al1 – Al1</b>	3,011 (5)	2,922 (4)	3,018 (6)	2,996 (9)
<b>Al2 – Al2</b>	2,918 (3)	2,902 (4)	2,915 (5)	2,929 (7)
<b>Ângulos entre metal – ânion – metal maiores que 115°</b>				
<b>Fe1 – O1 – Fe2</b>	165 (2)	162 (3)	167 (2)	166,4 (3)
<b>Fe1 – O1 – Al2</b>	164 (2)	172 (4)	166 (2)	164,3 (3)
<b>Fe1 – O5 – Fe2</b>	120 (1)	135 (3)	138 (2)	130,2 (3)
<b>Fe1 – O3 – Al2</b>	131 (7)	129 (1)	127 (8)	129,8 (4)
<b>Fe1 – O5 – Fe2</b>	135 (2)	129 (2)	121 (1)	125,4 (4)
<b>Al1 – O4 – Al2</b>	124 (1)	*	124 (2)	123,3 (4)
<b>Al1 – O6 – Fe2</b>	125 (1)	129 (4)	127 (1)	123,0 (4)
<b>Al1 – O6 – Fe2</b>	121 (2)	*	122 (2)	121,6 (4)
<b>Fe1 – O3 – Fe2</b>	121 (2)	122 (3)	122 (2)	121,6 (3)
<b>Al1 – O4 – Al2</b>	122 (2)	*	121 (1)	121,4 (4)
<b>Al1 – O2 – Fe2</b>	120 (2)	*	121 (2)	118,7 (3)
<b>Al1 – O2 – Al2</b>	117 (9)	123 (2)	117 (10)	117,9 (3)
<b>Fe1 – O2 – Al1</b>	*	118 (4)	*	115,2 (4)

\* ângulos menores que 115°

O íon  $Fe^{+3}$  é paramagnético com cinco elétrons 3d não-pareados no estado de *high-spin* enquanto o íon  $Al^{+3}$  é diamagnético, pois possui todas as camadas de valência completa. Como a fase  $FeAlO_3$  é derivado do óxido  $Fe_2O_3$  pela substituição de  $Fe^{+3}$  por  $Al^{+3}$  [36], esta troca enfraquece as interações  $Fe^{+3}$ -  $Fe^{+3}$  e diminui a temperatura de transição [34]. Villafuerte-Castrejón *et al.* [27] mostrou através de estudos de susceptibilidade magnética no composto  $Fe_{(2-x)}Al_xO_3$  que com o aumento da quantidade de alumínio no material a temperatura de transição do composto diminui.

A irreversibilidade das curvas ZFC-FC que ocorrem numa determinada temperatura  $T_{irr}$  e um máximo para as curvas ZFC presentes em todas as amostras são traços característicos do comportamento *spin glass*. Estudos recentes a baixo

campo magnético [53] indicam que as propriedades magnéticas do comportamento *spin glass* originam-se da anisotropia magnetocristalina (a simetria da estrutura cristalina afeta as interações de troca direta entre os *spins* de átomos vizinhos que os orientam paralelamente no grão magnético fazendo com que existam determinados eixos preferenciais de magnetização) [12].

Como observado por Devaux *et al.* [26] e Shieber *et al.* [33] o material  $FeAlO_3$  apresenta uma alta anisotropia e que podemos observar esta característica analisando o comportamento das curvas ZFC-FC. Para a curva ZFC, como não há campo magnético aplicado durante o resfriamento das amostras, os *spins* ficam presos em direções aleatórias, logo quando um campo magnético é aplicado, em baixa temperatura, longe da temperatura de transição, a magnitude da magnetização tem um valor baixo, pois sendo alta a anisotropia, um campo baixo (100 Oe) não é suficiente para rotacionar os *spins* na direção do campo aplicado. Para as curvas FC, as amostras foram resfriadas na presença de um campo, e em todas elas são observadas um aumento significativo da magnetização com o decréscimo da temperatura, típica característica de materiais com alta anisotropia [53].

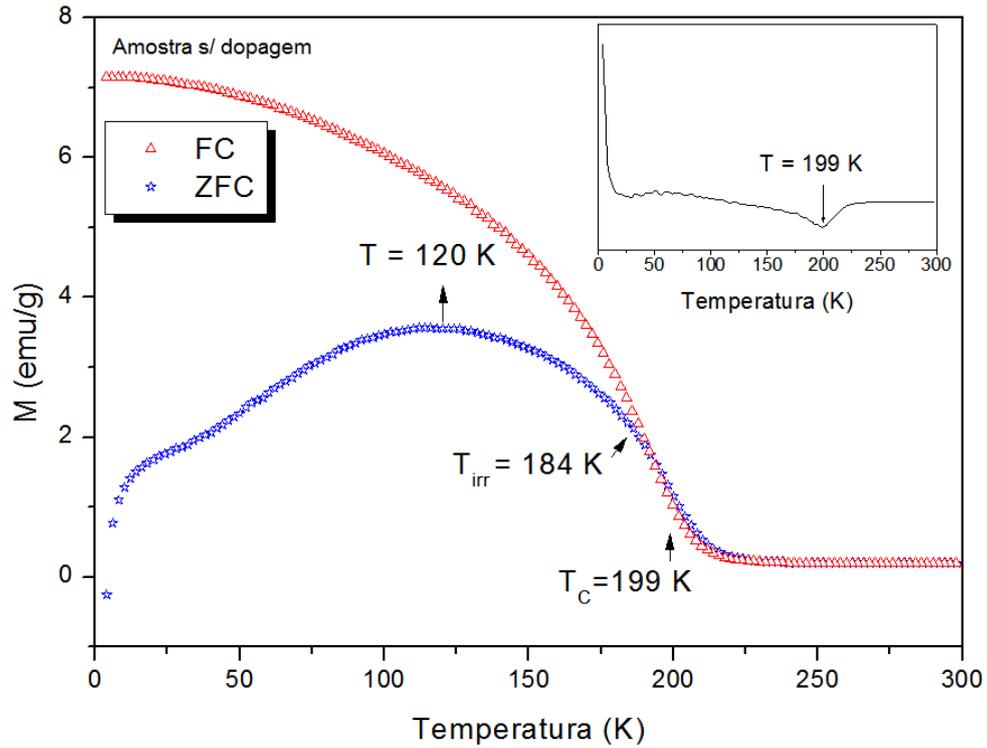
O íon de  $Mn^{+4}$  apesar de ser o único dopante que possui momento magnético, tendo sua configuração eletrônica  $[Ar] 3d^3$ , possuindo momento magnético  $3\mu_B$ , (pois o  $La^{+3}$  e  $Nb^{+5}$  apresentam a camada de valência completa logo não apresentando momentos magnéticos, característica de um diamagnético) mostrou o pior resultado para o mesmo. Uma hipótese para o que pode ter ocorrido é que ao invés do íon substituir o  $Al^{+3}$  que é diamagnético, pode ter entrado no lugar do  $Fe^{+3}$ .

Saha *et al.* [54] estudando o composto  $GaFeO_3$ , que possui uma estrutura similar ao  $FeAlO_3$  com uma transição de fase  $T_C = 210 K$ , observou que ao dopar este composto com íons de Cr ou Mn para que ocorra a substituição nos sítios de Fe (1,2) ou no Ga(1,2) mostrou diferenças marcantes nas propriedades magnéticas e nos parâmetros estruturais. Quando estes íons substituíam o Fe, a magnetização decaía juntamente com a temperatura de transição que sofreu uma redução de aproximadamente 40 K e 50 K respectivamente; quando substituíam o Ga (que também é diamagnético como o Al) a substituição com o Cr ( $[Ar] 3d^3$ ) a magnetização praticamente não mudou e houve aumento na temperatura de transição de 10 K, para o Mn ( $[Ar] 3d^4$ ) foi obtido uma magnetização um pouco maior e com uma temperatura de transição 10 K menor.

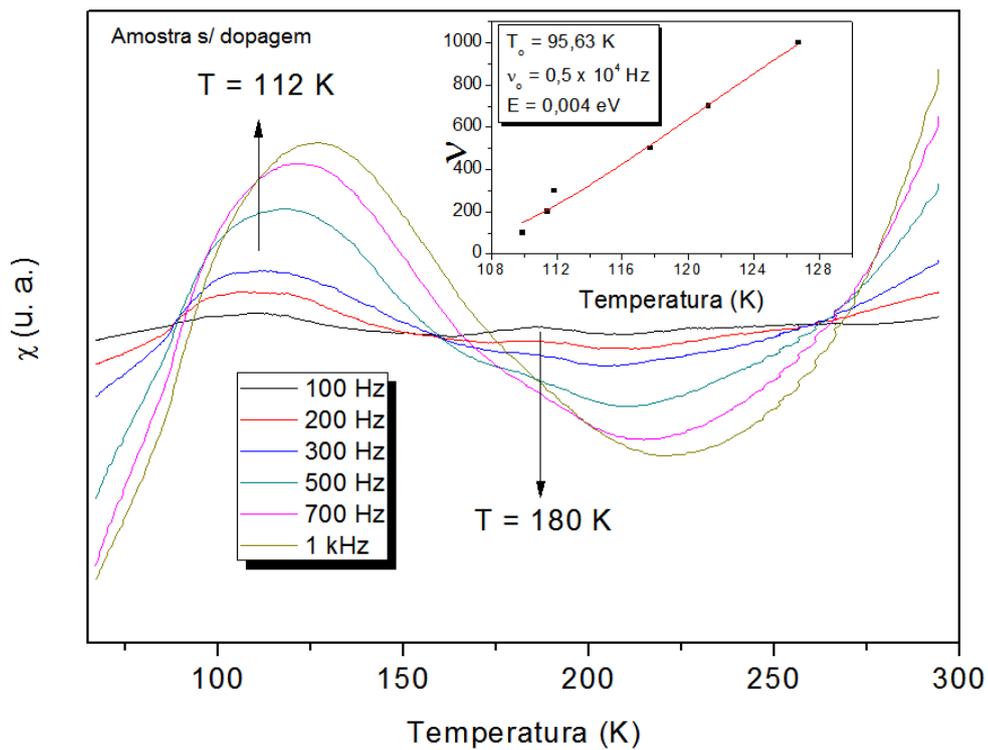
Observando as Tabelas 5.1 e 5.9 podemos observar que o íon  $Mn^{+4}$  é menor que o íon de  $Fe^{+3}$  e que houve uma diminuição nas distâncias catiônicas dos sítios Fe1 para essa amostra, o que podemos explicar pela ocupação do íon de  $Mn^{+4}$  no lugar do íon de ferro.

Nas medidas de susceptibilidade AC é possível observar nos resultados (Figuras 5.7, 5.9, 5.11 e 5.13) picos presentes na faixa de temperatura de máximo para as curvas ZFC, indicando a temperatura de transição do estado ferrimagnético para o estado paramagnético e a existência de pelo menos um pico com comportamento *spin glass*.

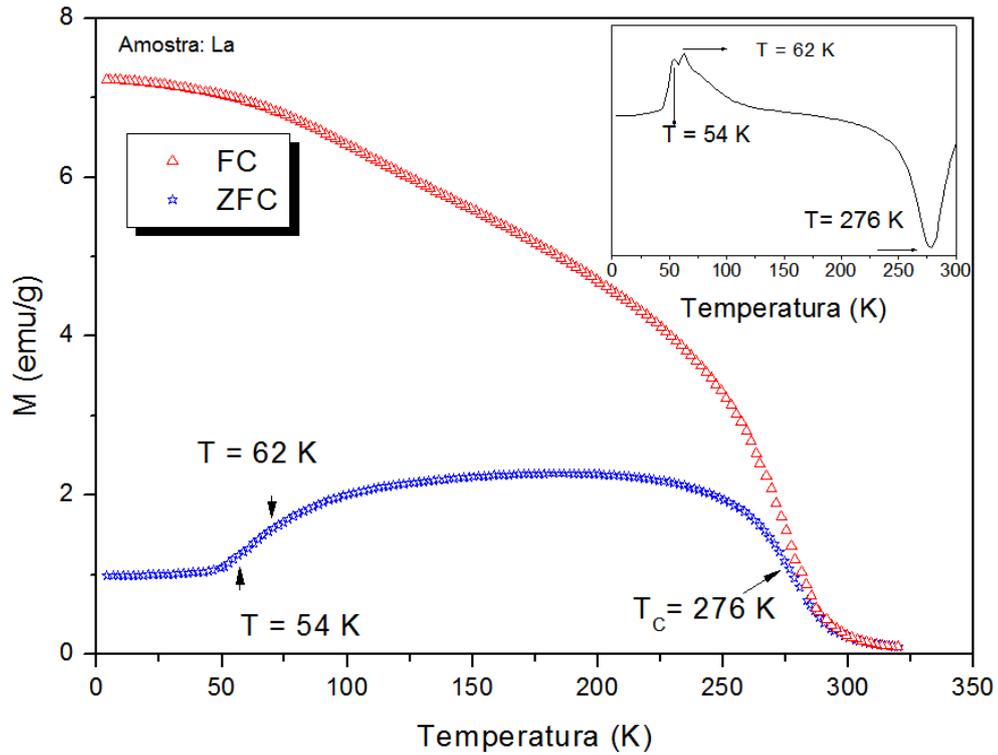
Das medidas realizadas, somente a amostra dopada com manganês foi possível estudar os picos que estão por volta da temperatura de 114 K, apresentando um comportamento Vogel-Fulcher, com temperatura de *freezing*  $T_0 = 107$  K, frequência característica  $\nu_0 = 0,12 \times 10^5$  Hz, energia de ativação igual a  $E = 0,003$  eV. As outras amostras utilizando os ajustes de Arrhenius ou Vogel-Fulcher não ficaram muito bem ajustadas. Portanto são necessários estudos mais detalhados para se encontrar de forma mais precisa o comportamento magnético dinâmico nestas transições.



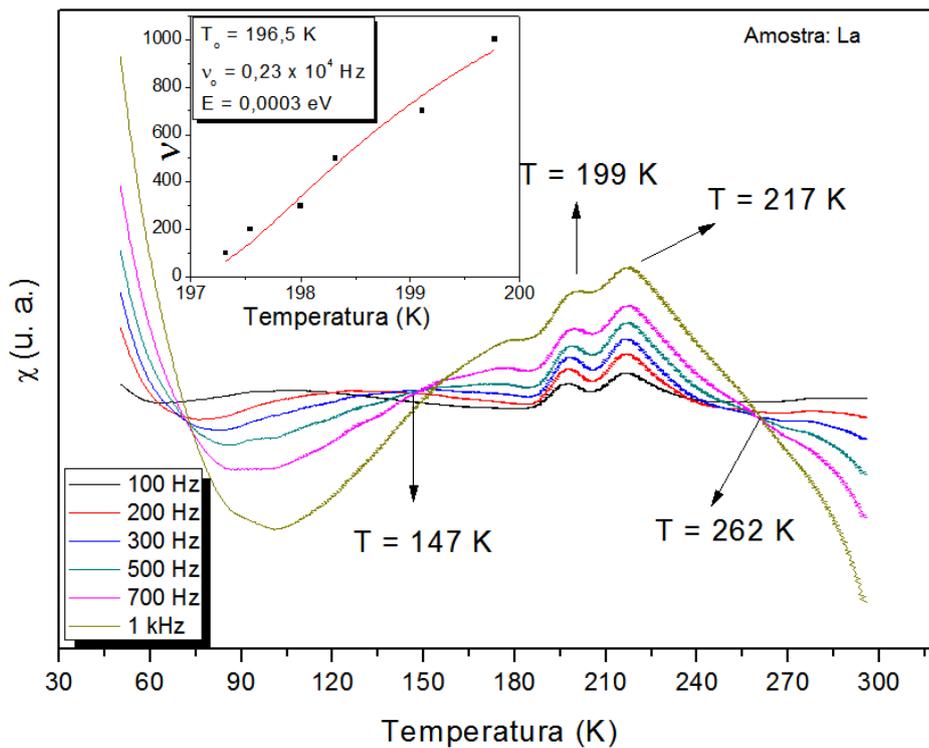
**Figura 5.6** Magnetização dependente da temperatura da amostra pura (1450 °C por 6 h) sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC). Inset: Derivada da curva ZFC.



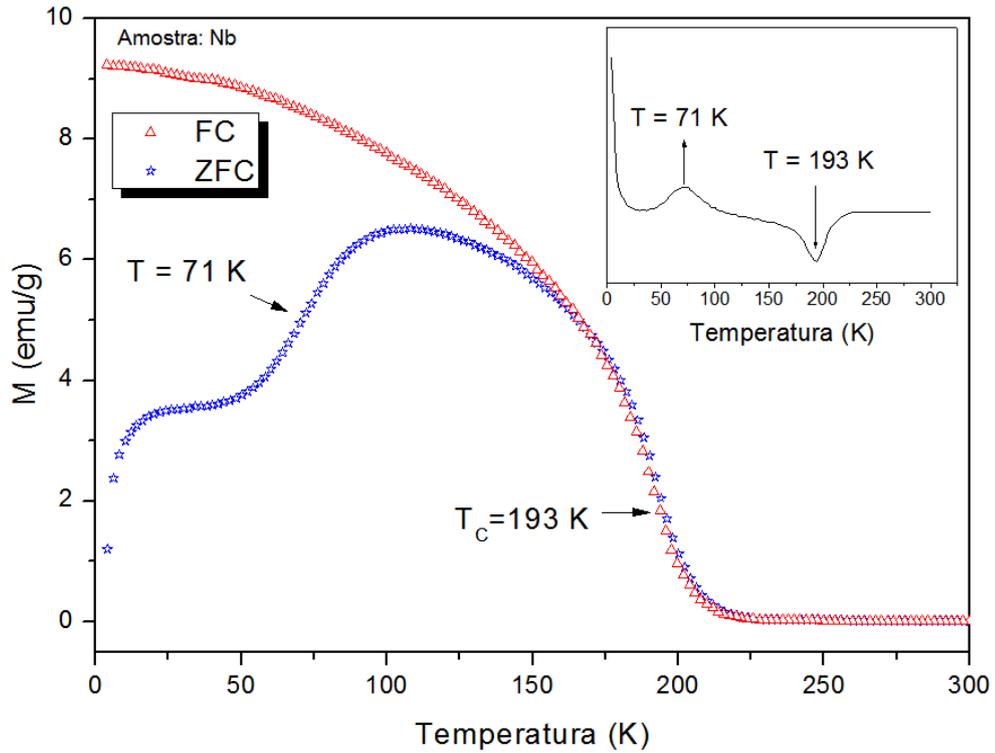
**Figura 5.7** Susceptibilidade magnética AC da amostra sem dopagem em função da temperatura e da frequência.



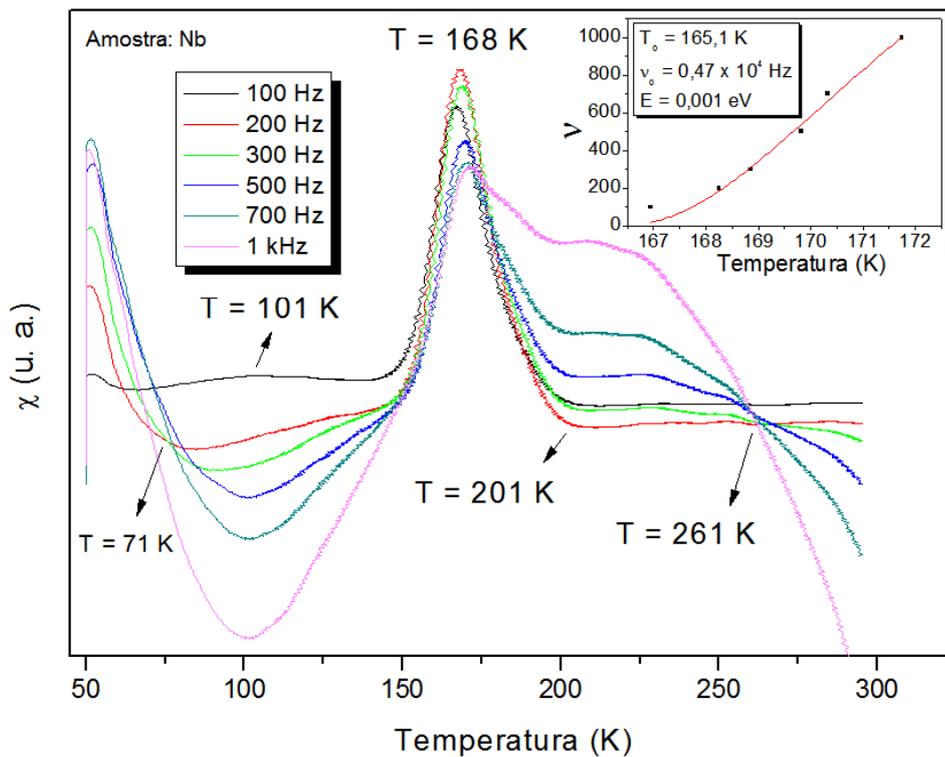
**Figura 5.8** Magnetização dependente da temperatura da amostra dopada com óxido de lantânio (1450 °C por 6 h) sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC). Inset: Derivada da curva ZFC.



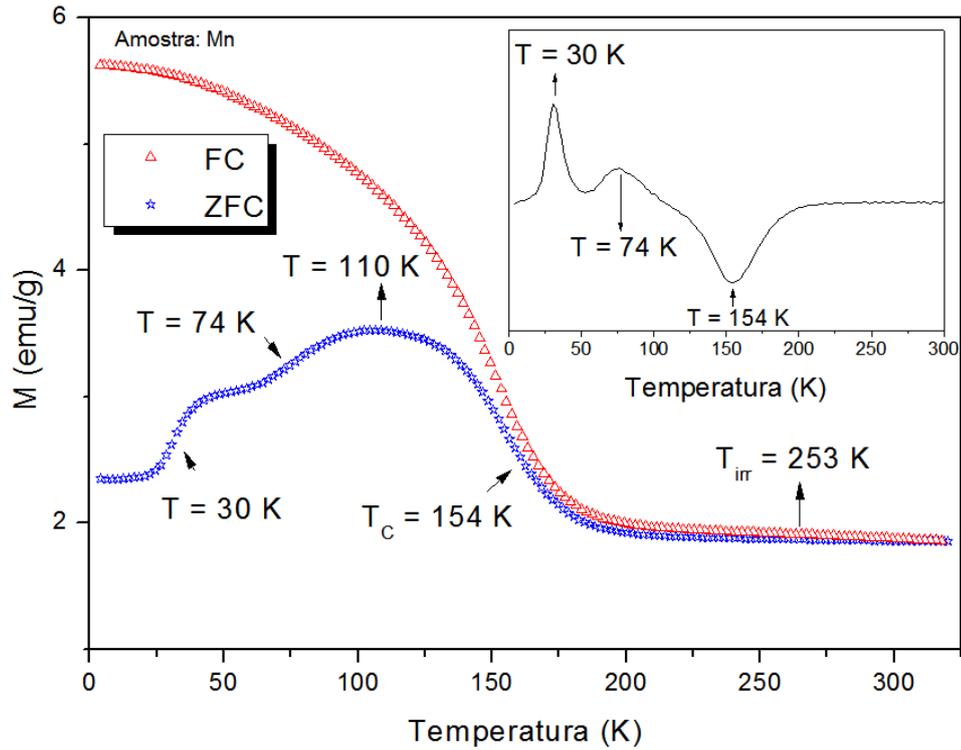
**Figura 5.9** Susceptibilidade magnética AC da amostra dopada com lantânio em função da temperatura e da frequência.



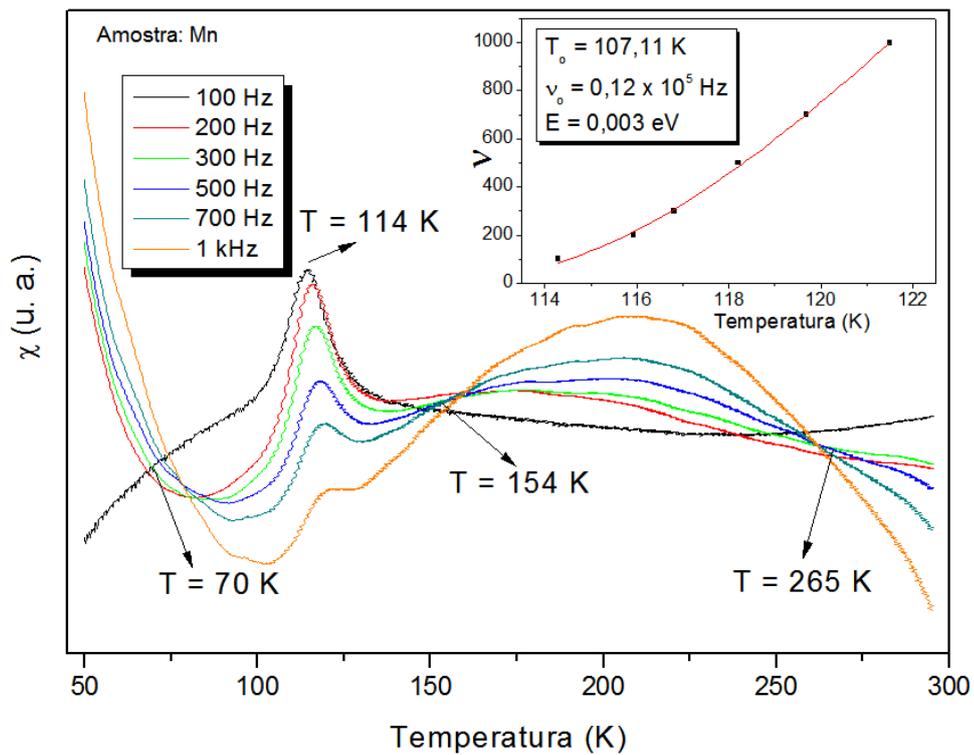
**Figura 5.10** Magnetização dependente da temperatura da amostra dopada com óxido de Nióbio (1450 °C por 6 h) sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC). Inset: Derivada da curva ZFC.



**Figura 5.11** Susceptibilidade magnética AC da amostra dopada com nióbio em função da temperatura e da frequência.



**Figura 5.12** Magnetização dependente da temperatura da amostra dopada com óxido de manganês (1450 °C por 6 h) sob as condições de resfriamento com campo (FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC). Inset: Derivada da curva ZFC.

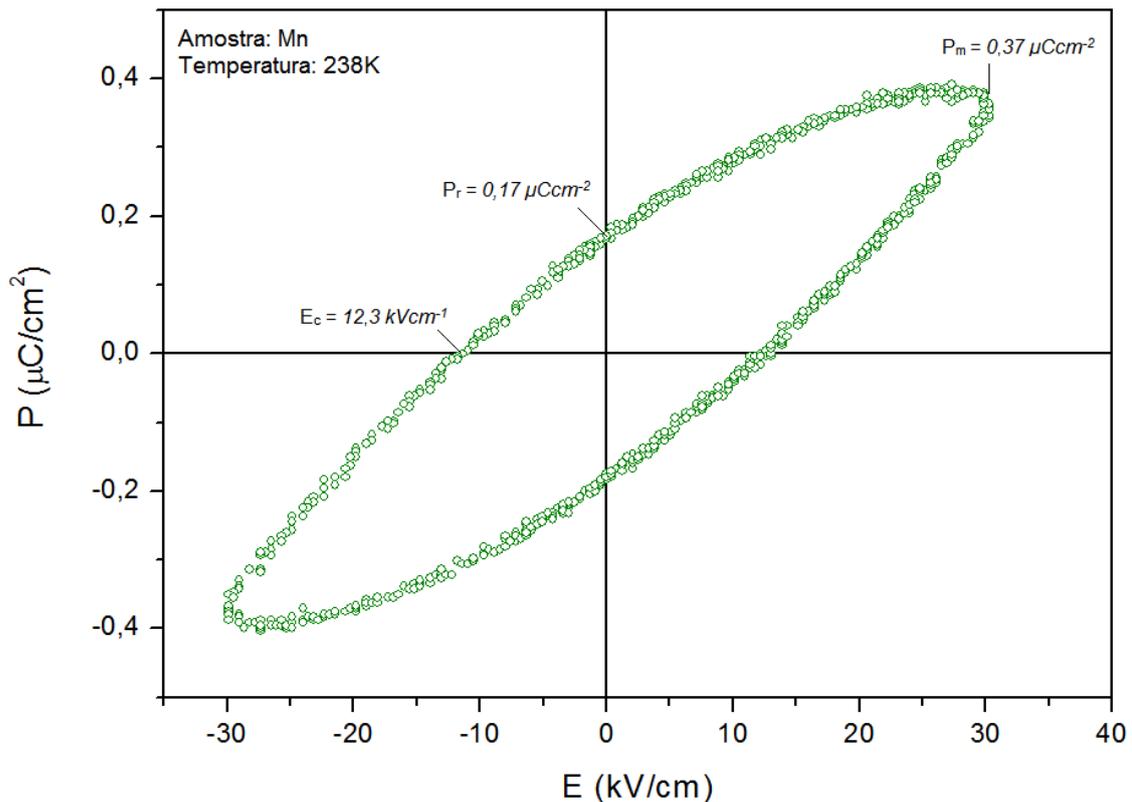


**Figura 5.13** Susceptibilidade magnética AC da amostra dopada com manganês em função da temperatura e da frequência. Inset: Comportamento Vogel-Fulcher.

## 5.4 Caracterização Ferroelétrica

As medidas ferroelétricas foram feitas utilizando o circuito Sawyer-Tower como foi descrito na seção 3.7 deste trabalho. Devido às amostras apresentarem alta condutividade, não foi possível obter uma curva de histerese saturada em nenhuma medida realizada neste trabalho.

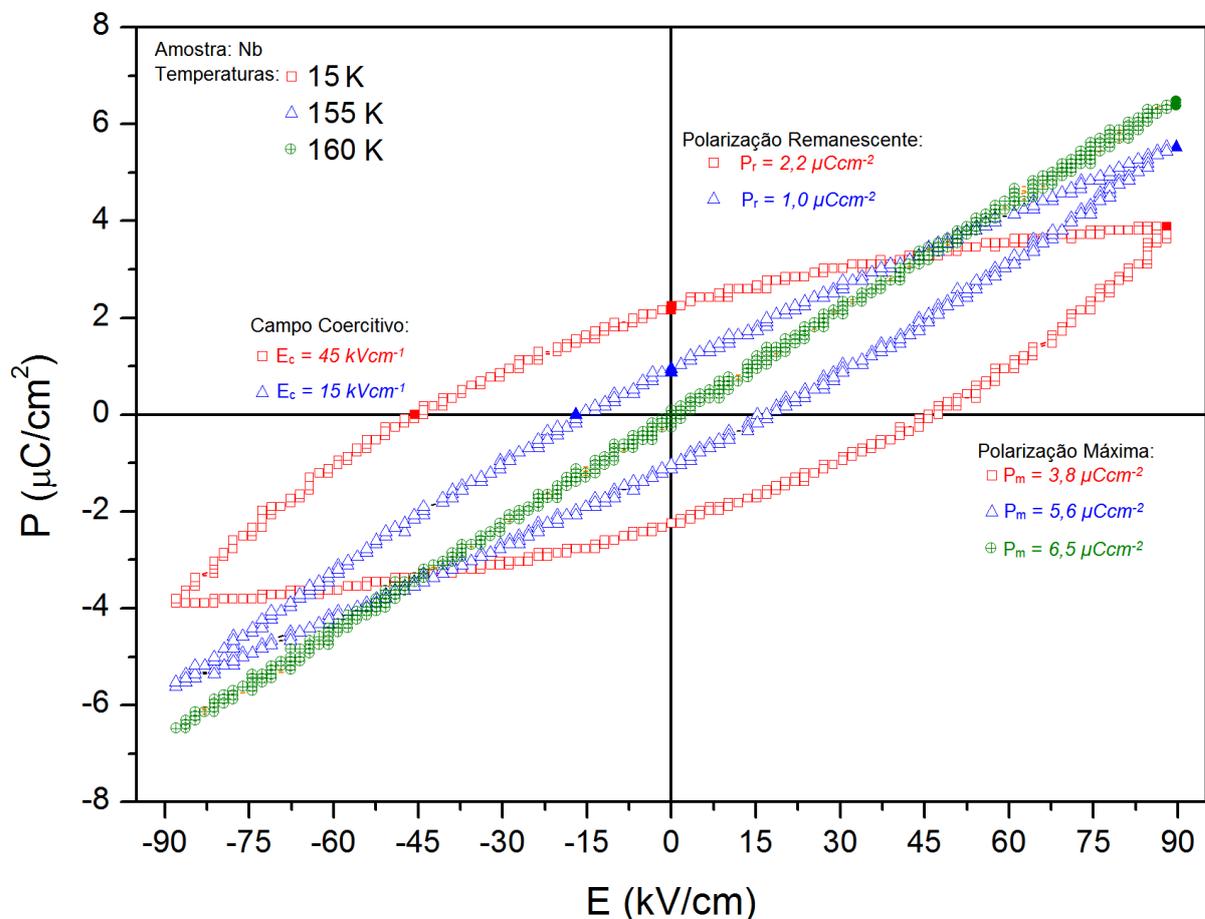
A medida ferroelétrica feita na amostra dopada de manganês, sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $6\text{ h}$  é mostrada na Figura 5.14. Esta medida foi realizada numa temperatura de  $238\text{ K}$  e frequência de  $1\text{ kHz}$ . Foi possível obter uma polarização remanescente de  $P_r = 0,17\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$ , uma polarização máxima (mas não saturada) de  $P_m = 0,37\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$  e campo coercitivo de  $E_c = 12,3\text{ kVcm}^{-1}$ . Mesmo apresentado um comportamento condutivo, obtivemos um resultado um pouco mais expressivo do que a histerese ferroelétrica publicada por Shireen *et al.* [36] que também teve problemas de condutividade das amostras e não obtendo uma curva de histerese saturada.



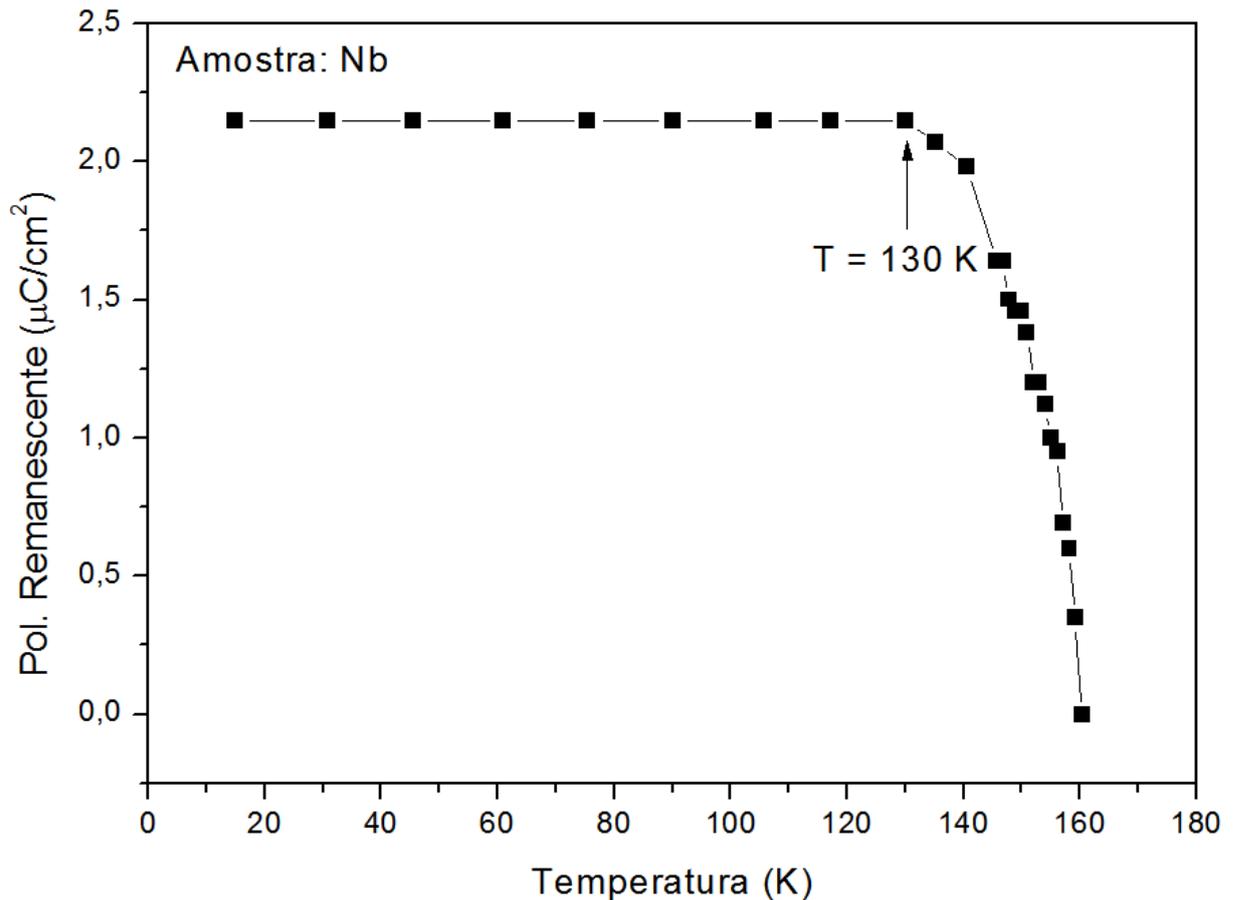
**Figura 5.14** Curva de histerese ferroelétrica da amostra dopada de manganês sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $6\text{ h}$ , medida numa temperatura de  $238\text{ K}$  ( $1\text{ kHz}$ ).

Outras curvas de histerese foram medidas na amostra dopada com nióbio sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $6\text{ h}$  como está apresentado na Figura 5.15. Nestas histereses pode-se observar certa melhora na polarização remanescente, mas novamente sem ocorrer à saturação. Foram realizadas medidas num intervalo de temperatura de  $15\text{ K}$  até  $160\text{ K}$ . Em  $160\text{ K}$  a curva já apresenta um caráter paraelétrico.

A Figura 5.16 mostra a polarização em função da temperatura. Para o intervalo de temperatura de  $15\text{ K}$  até  $130\text{ K}$  não foi observado nenhuma mudança na polarização remanescente, sendo esse valor de  $P_r = 2,2\text{ }\mu\text{Ccm}^{-2}$ . Acima dessa temperatura até chegar em  $160\text{ K}$  a polarização cai drasticamente até zero, mudando o caráter da curva de histerese de ferroelétrico para paraelétrico.



**Figura 5.15** Curvas de histerese ferroelétrica da amostra dopada de nióbio sinterizada a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $6\text{ h}$



**Figura 5.16** Polarização remanescente em função da temperatura da amostra dopada com nióbio sinterizada a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h.

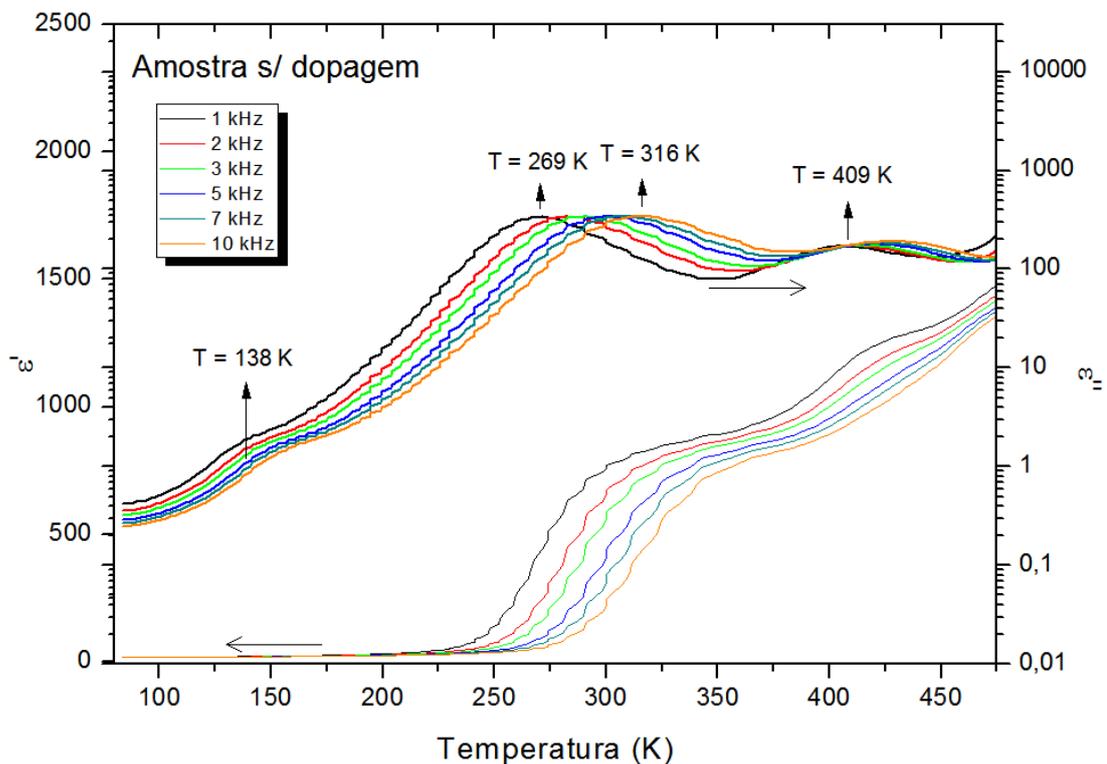
## 5.5 Caracterização Dielétrica

Medidas de permissividade elétrica e da tangente de perda em função da temperatura e da frequência foram realizadas nas amostras sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h.

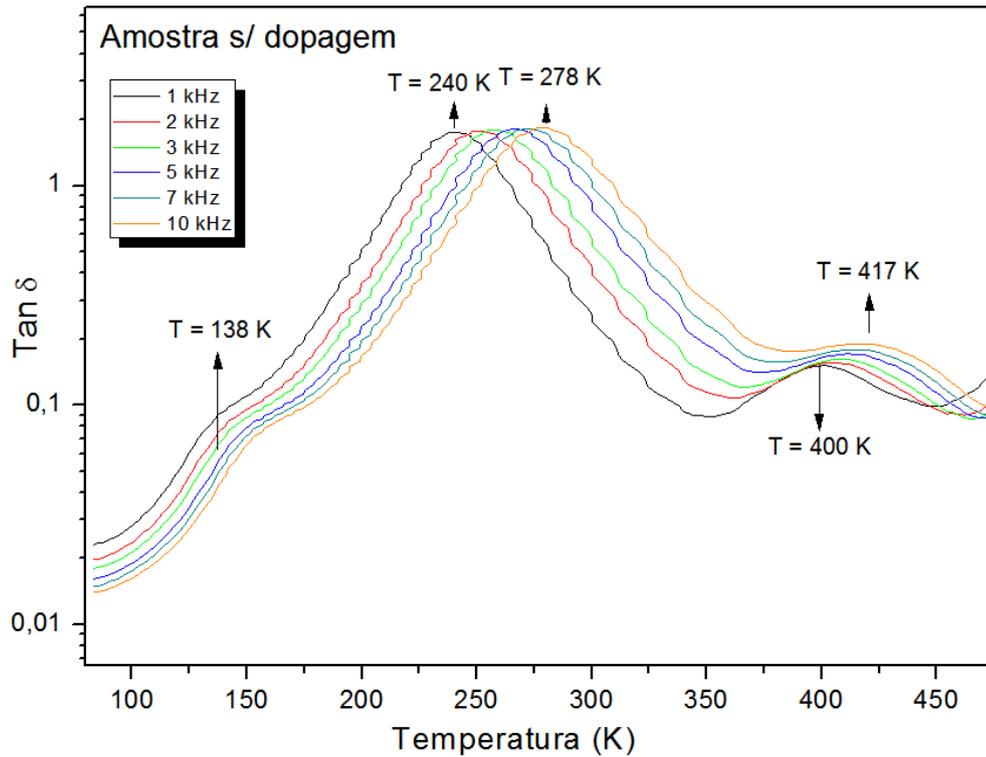
Na amostra sem dopagem, (Figuras 5.17 e 5.18) observa-se principalmente pela fase imaginária da permissividade que estão ocorrendo três tipos de relaxações. A primeira ocorre numa temperatura de  $138\text{ K}$ , mas devido aos picos da permissividade não serem muito expressivos não há como ter uma ideia exata da localização do ponto máximo para tentar modelar essa relaxação.

Na segunda relaxação que ocorre entre  $216\text{ K}$  até  $316\text{ K}$  (parte imaginária da curva da permissividade), observa-se que com o aumento da frequência, o pico da permissividade desloca-se para temperaturas mais altas, mas não ocorre a mudança do valor da amplitude. Essa relaxação se comporta como uma função de Arrhenius

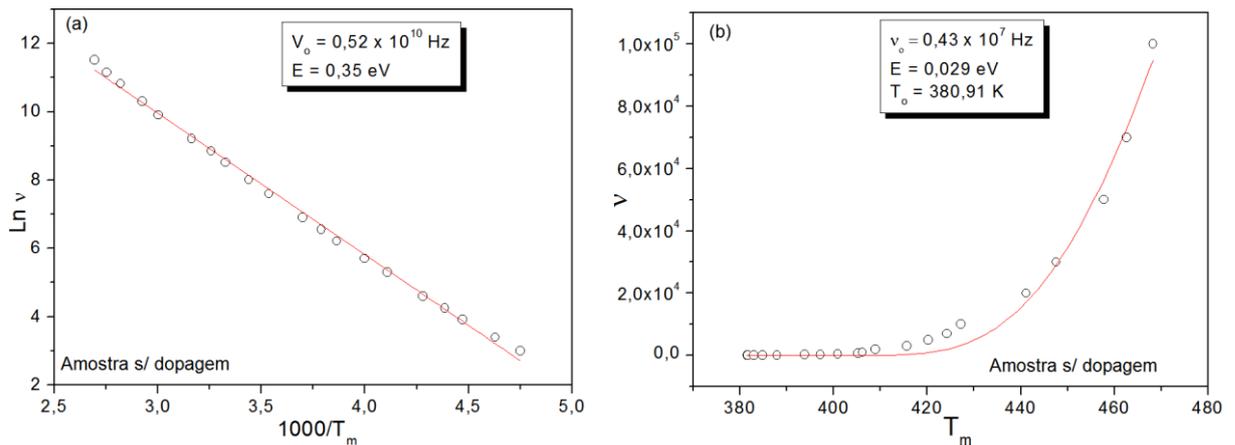
(Figura 5.19a) com uma frequência característica de valor  $\nu_o = 0,52 \times 10^{10} \text{ Hz}$  e uma energia de ativação igual a  $E = 0,35 \text{ eV}$ . Analisando a Figura 2.11 podemos dizer que nessa faixa de temperatura ocorre uma combinação da polarização orientacional com a atômica. Sendo a primeira devido à orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado, e a segunda é o resultado do deslocamento mútuo entre os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ . A terceira relaxação foi ajustada pela equação de Vogel-Fulcher, (Figura 5.19b) com frequência característica  $\nu_o = 0,43 \times 10^7 \text{ Hz}$ , energia de ativação igual a  $E = 0,029 \text{ eV}$  e temperatura de *freezing*  $T_o = 380,91 \text{ K}$ .



**Figura 5.17** Permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência da amostra sem dopagem

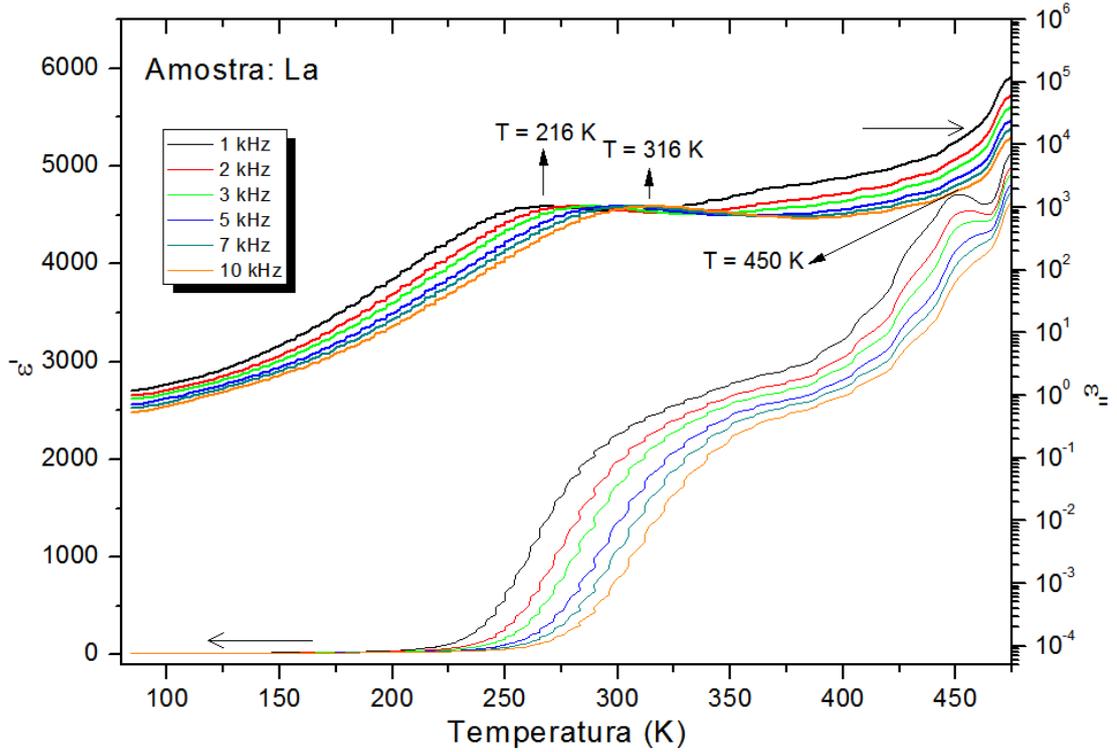


**Figura 5.18** Tangente de perda da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência da amostra sem dopagem.

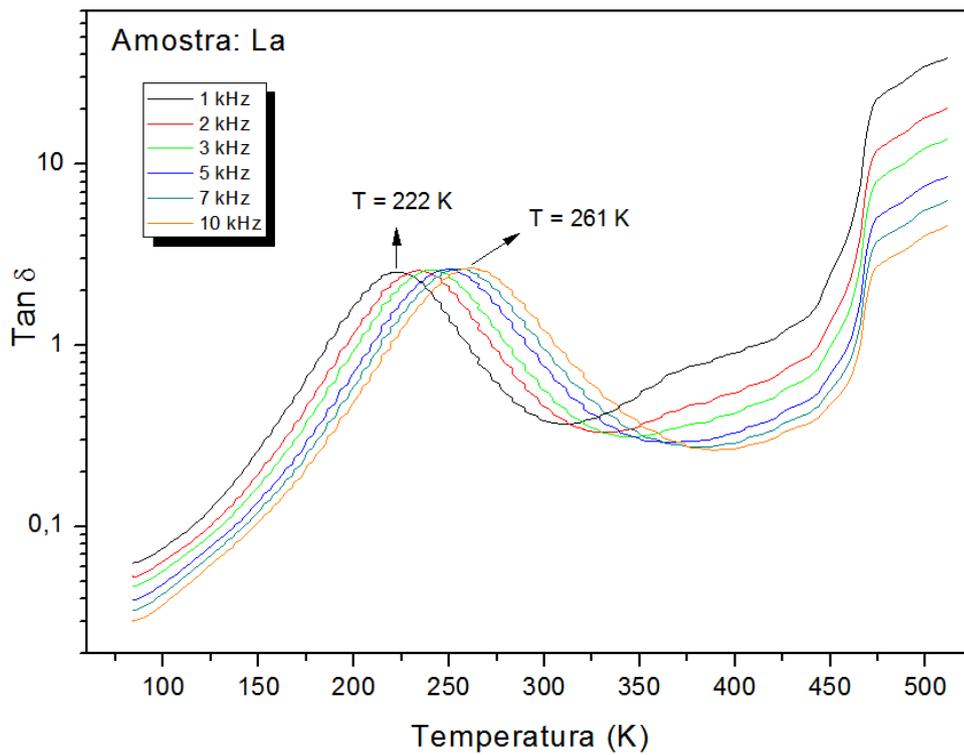


**Figura 5.19** (a) Comportamento tipo Arrhenius que ocorre na segunda relaxação da amostra pura, (b) ajuste utilizando a equação Vogel-Fulcher para última relaxação apresentada.

Para a amostra dopada com lantânio, as curvas de permissividade elétrica real e imaginária (Figura 5.20) e a perda elétrica (Figura 5.21) mostraram de forma nítida somente um processo de relaxação que ocorre entre 216 K e 316 K.

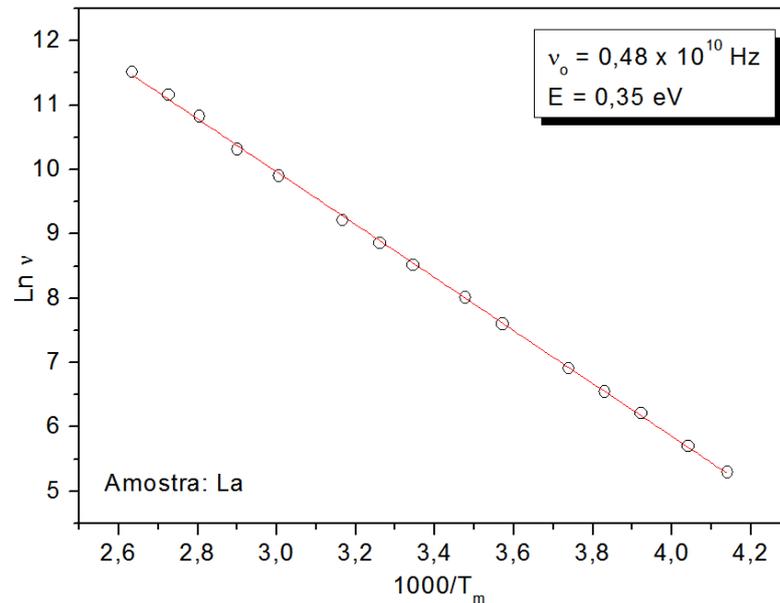


**Figura 5.20** Permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência da amostra dopada com lantânio.



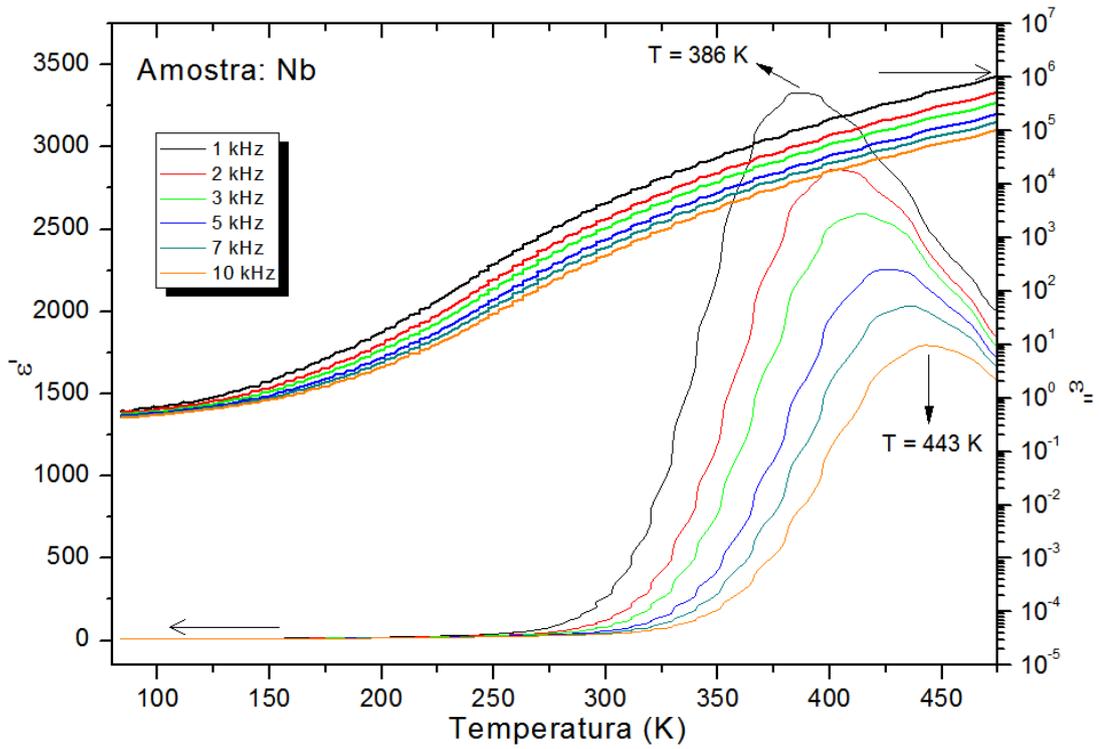
**Figura 5.21** Tangente de perda da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência da amostra dopada com lantânio.

Foi observado um comportamento típico de Arrhenius na relaxação sofrida por esta amostra, como está apresentado na Figura 5.22. Tendo uma frequência característica de valor  $\nu_0 = 0,48 \times 10^{10} \text{ Hz}$  e uma energia de ativação igual a  $E = 0,35 \text{ eV}$ . Da mesma forma que a amostra pura, esta frequência é característica de uma polarização do tipo orientacional e atômica.

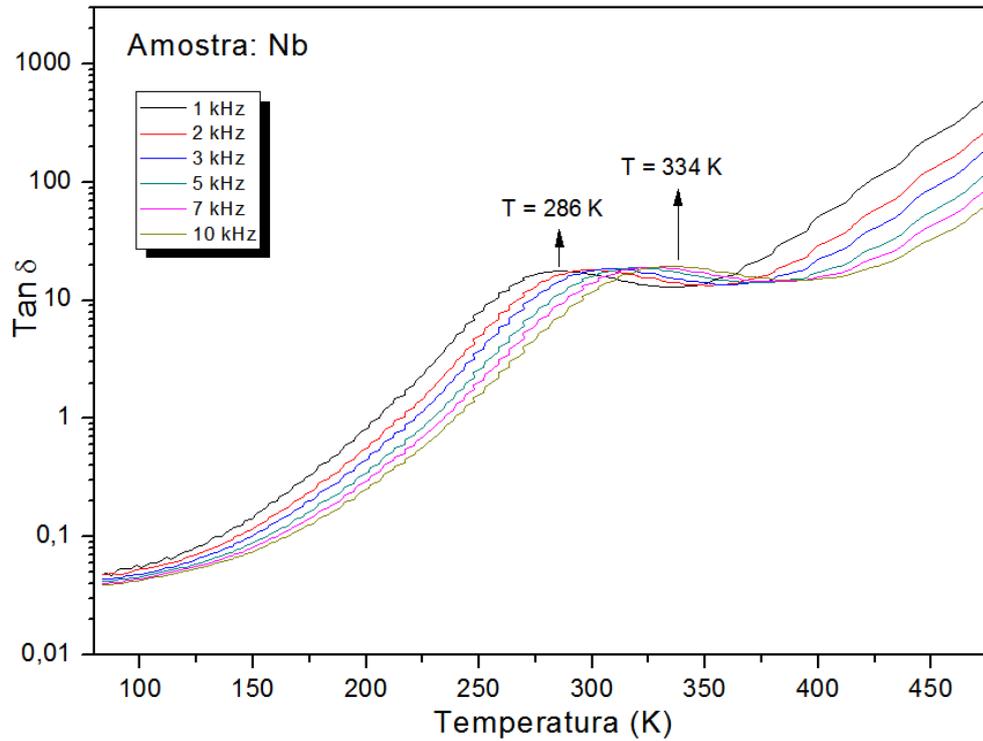


**Figura 5.22** Comportamento de Arrhenius para a amostra dopada com Lantânio.

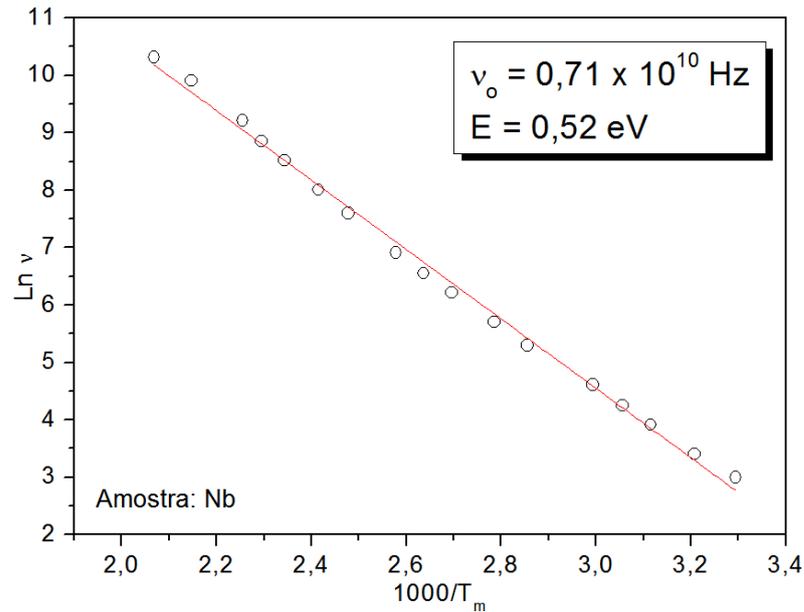
Para a amostra dopada com Nióbio foram medidas as curvas de permissividade elétrica real e imaginária (Figura 5.23) e a perda dielétrica (Figura 5.24). A parte real apresentou uma curva similar à apresentada por Cótica *et al.* [32] mostrada na Figura 2.16 deste trabalho. A curva obtida na parte imaginária é característica de uma amostra condutiva. Além disso, observou-se somente uma relaxação que apresentou um comportamento típico de Arrhenius, como se pode observar na Figura 5.25. O ajuste dos pontos de máximo mostrou uma frequência característica de valor  $\nu_0 = 0,71 \times 10^{10} \text{ Hz}$  e uma energia de ativação  $E = 0,52 \text{ eV}$ .



**Figura 5.23** Permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência da amostra dopada com nióbio.



**Figura 5.24** Tangente de perda da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência da amostra dopada com nióbio

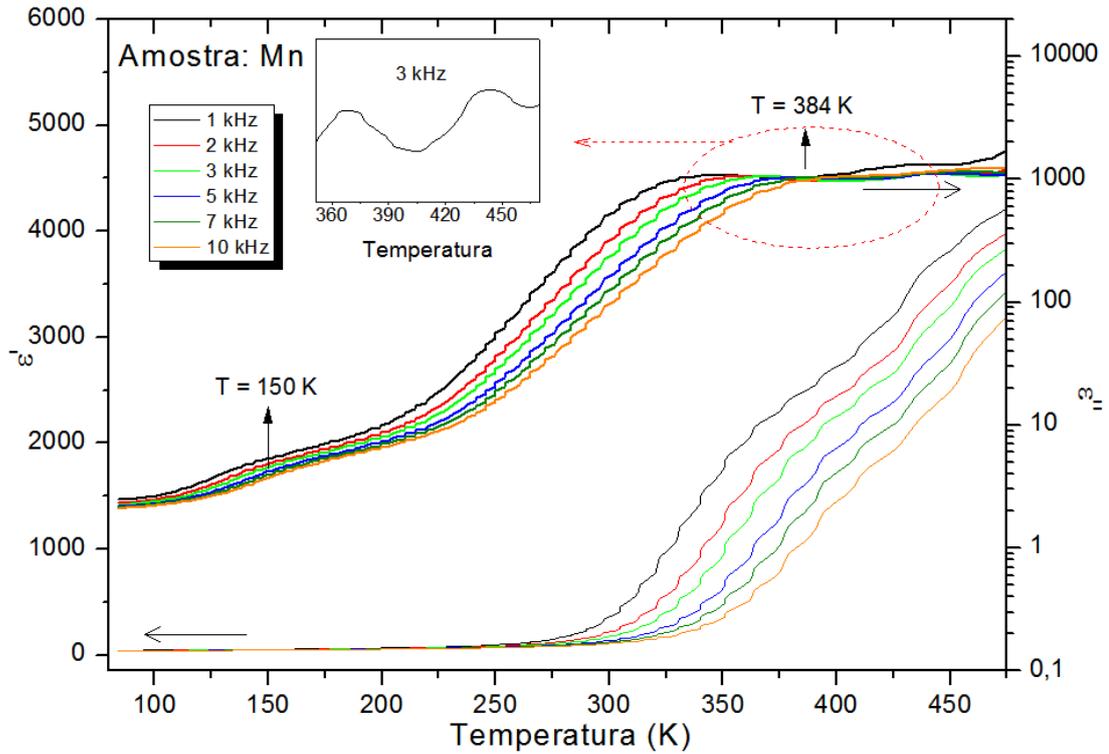


**Figura 5.25** Comportamento de Arrhenius da amostra dopada com Nióbio.

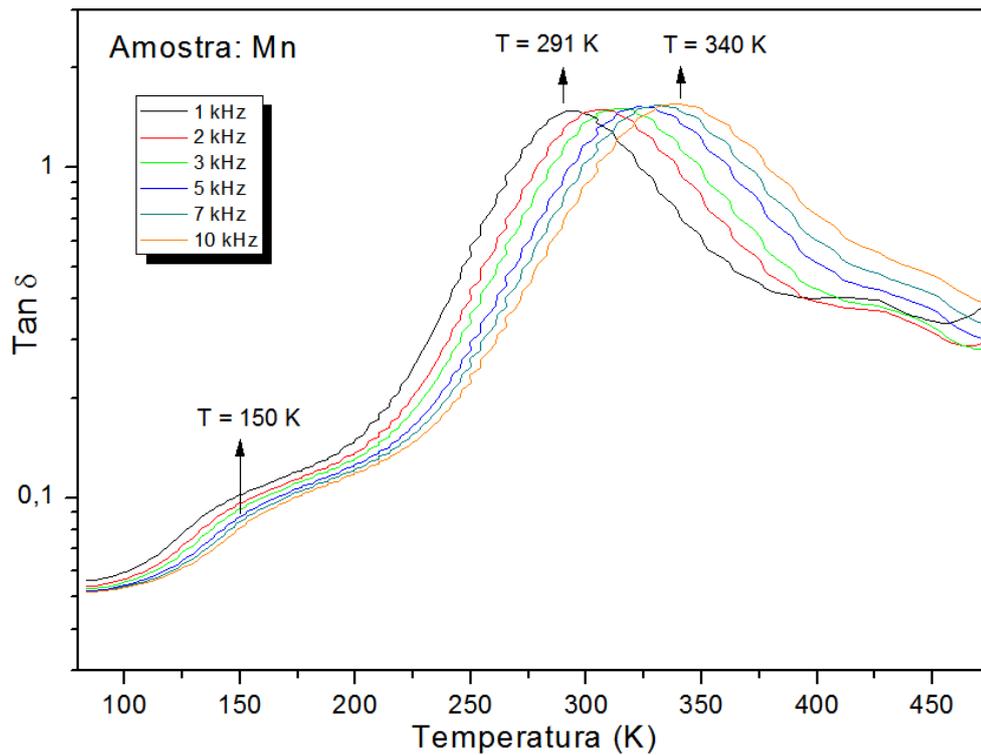
Para a amostra dopada com manganês, as curvas de permissividade elétrica real e imaginária (Figura 5.26) e a perda dielétrica (Figura 5.27) apresentaram, assim como na amostra sem dopagem, uma relaxação a baixa temperatura. Porém nesta amostra existem outras duas relaxações em temperaturas mais altas.

Assim como na amostra sem dopagem, não foi possível determinar a temperatura de relaxação em baixa temperatura devido aos picos não serem muito bem definidos. As outras duas relaxações são estudadas nos ajustes na Figura 5.28.

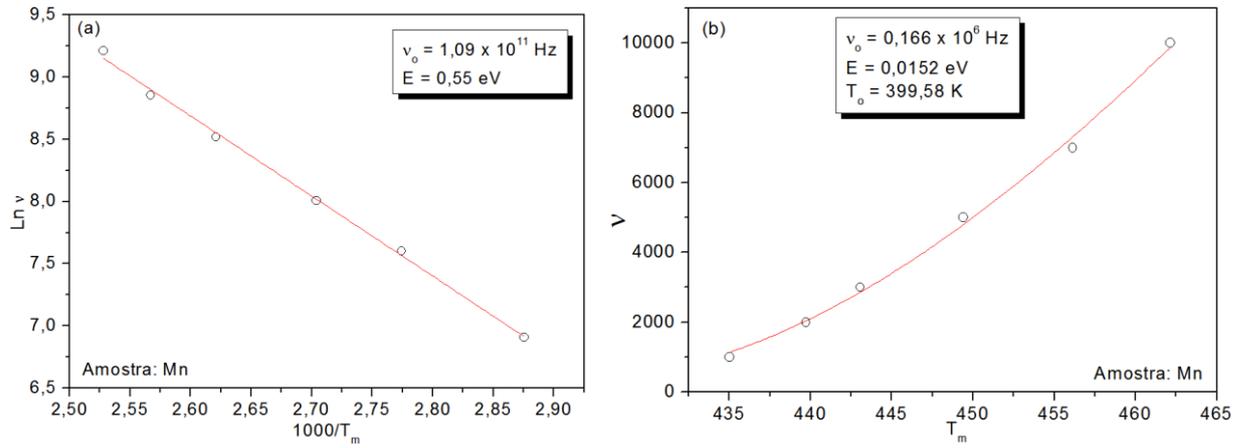
Uma relaxação que ocorre numa faixa de 347 K até 395 K apresenta um comportamento típico de Arrhenius com uma frequência característica de  $\nu_0 = 1,09 \times 10^{11}$  Hz e uma energia de ativação  $E = 0,55$  eV. Já a terceira relaxação, que ocorre de 435 K até 462 K, apresenta um comportamento do tipo Vogel-Fulcher com a frequência característica de  $\nu_0 = 0,166 \times 10^6$  Hz, uma energia de ativação  $E = 0,015$  eV e uma temperatura de *freezing*  $T_0 = 399,58$  K.



**Figura 5.26** Permissividade elétrica real e imaginária em função da temperatura e frequência da amostra dopada com manganês. Inset: Zoom da frequência 3 KHz no intervalo de 350 K até 460 K, mostrando as duas relaxações.



**Figura 5.27** Tangente de perda da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência da amostra manganês.



**Figura 5.28** (a) Comportamento tipo Arrhenius que ocorre na segunda relaxação da amostra dopada com manganês, (b) Ajuste utilizando a equação Vogel-Fulcher para última relaxação apresentada.

# Considerações Finais

A síntese para a obtenção da fase  $FeAlO_3$  foi realizada pelo método de moagem de altas energias e utilizando diferentes temperaturas e tempo na sinterização, sendo a que foi tratada a uma temperatura de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas em atmosfera de oxigênio a que apresentou maior quantidade da fase desejada.

Este composto mostrou ser muito sensível aos íons dopantes acrescentados ( $La^{+3}$ ,  $Nb^{+5}$  e  $Mn^{+4}$ ), sofrendo alterações desde estruturais, que podem ser notadas nos difratogramas, como nas caracterizações ferroicas.

Fazendo uma pequena comparação com os dados obtidos nas curvas magnéticas e da permissividade elétrica para as amostras estudadas temos para a amostra sem dopagem os picos que surgiram próximos a  $125\text{ K}$  e  $225\text{ K}$  na susceptibilidade magnética (Figura 5.7) são bastante próximo às relaxações que ocorreram nas temperaturas citadas para as curvas da permissividade elétrica (Figuras 5.17-18). Para a amostra La, os picos que coincidentes ocorreram próximos a  $217\text{ K}$ .

Na amostra Nb, o pico da susceptibilidade magnética que ocorreu em torno de  $168\text{ K}$  (Figura 5.11) coincide com a temperatura de transição dessa amostra na caracterização ferroelétrica, que deixou de ser ferroelétrico e passou a ser paraelétrico (Figura 5.15).

Já para a amostra Mn, a pequena relaxação que ocorreu nas curvas da permissividade elétrica por volta de  $150\text{ K}$  (Figura 5.26) está na mesma faixa de temperatura que ocorreu a transição de fase dessa amostra de ferrimagnética para paramagnética (Figura 5.12).

O composto  $FeAlO_3$  apresentou-se como um material com um alto grau de condutividade de forma que não foi possível obter as saturações nas medidas ferroelétricas para as amostras Nb e Mn. Este problema da condutividade também pode ser observado nas curvas dos gráficos da permissividade elétrica de cada amostra (Figuras 5.23-26), onde as curvas crescem e sem o aparecimento de picos.

Através dos dados das magnetizações, as temperaturas de transição foram próximas às reportadas na literatura, com exceção da dopada com manganês que ficou bem abaixo, provavelmente devido a esse íon ter substituído o íon de  $Fe^{+3}$  ao

invés do íon de  $Al^{+3}$ . Os máximos adicionais observados nas curvas ZFC são características de comportamento *spin glass* e que é reforçado pelos picos presentes na mesma faixa de temperatura nas medidas de susceptibilidade.

O material mostrou características de um ferroelétrico relaxor, que são observadas nas medidas dielétricas, sendo essas relaxações estudadas pelas equações de Arrhenius e Vogel-Fulcher e todas as amostras apresentaram uma combinação entre a polarização Atômica e Orientacional devido à frequência características obtidas.

Desta forma, o  $FeAlO_3$  se apresentou como um material promissor para o estudo de acoplamentos multiferroicos e de possíveis aplicações utilizando este acoplamento. Mas devido aos comportamentos magnético e dielétrico complexos, são necessários novos estudos em torno de cada transição observada, além de buscar aumentar a temperatura de transição para uma temperatura mais próxima da ambiente.

# Referências Bibliográficas:

1. SPALDIN, N. A.; RAMESH, R. Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films. **Nature Materials**, 6, 2007. 21-29.
2. HILL, N. A. Why are there so few Magnetic Ferroelectric? **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 2000. 6694-6709.
3. SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. **Science**, v. 309, Julho 2005.
4. BOUREE, F. et al. Crystal and Magnetic Structure of Piezoelectric, Ferrimagnetic and Magnetoelectric Aluminium Iron Oxide FeAlO<sub>3</sub> from Neutron Powder Diffraction. **Acta Crystallographica Section B**, 52, 1996. 217-222.
5. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. ISBN 1.
6. CALLISTER, W. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
7. AMOREIRA, J.; JESUS, M. **Apontamentos de Física do Estado Sólido**. Universidade da Beira Interior. Covilhã. 2002.
8. ASHCROFT, N. W. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
9. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Springer:LLC, 2009.
10. OLIVEIRA, I. S. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.
11. DIAS, G. S. **Mecanossíntese e Caracterização de Cerâmicas de Bi(1-x)LaxFeO<sub>3</sub> Obtidas por Diferentes Rotas de Sinterização**. Universidade Estadual de Maringá. Dissertação de Mestrado. 2010.
12. SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials. Fundamentals and Device Applications**. Cambridge: University Press, 2003.
13. MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. 2<sup>a</sup>. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2005.
14. WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. West Sussex: Wiley, 1984.

15. RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, Setembro 2000.
16. LIU, Y.; SELLMYER, D. D.; SHINDO, D. **Handbook of Advanced Magnetic Materials**. [S.I.]: Springer, v. 1, 2006.
17. KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. [S.I.]: Elsevier Academic Press, 2004.
18. ZAMBRANO, M. V. **Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de Materiais Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. 2007.
19. SANTOS, I. A. **Comportamento Relaxor e Transição de Fase Difusa em Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. 2001.
20. SILVEIRA, L. G. D. **Aplicação de Espectroscopia de impedância no Estudo de Blendas de Biodiesel/Diesel**. Universidade Estadual de Maringá. Dissertação de Mestrado. 2010.
21. CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de Impedância no Laboratório de Ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
22. SCOTT, J. F. Multiferroic Memories. **Nature Publishing Group**, v. 6, p. 256-257, Abril 2007.
23. FRAYGOLA, B. M. **Multiferroicos Monofásico a Base de  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ : Acoplamento Magnetoelétrico Intrínseco**. Universidade Federal de São Carlos. Tese de Doutorado. 2010.
24. VIANA, D. S. F. et al. Ferroic investigations in  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  Multiferroic Ceramics. **Journal of Applied Physics**, 110, 2011. 34108.
25. DAYAL, R. R.; GLASSER, F. P. Crystal Data on  $\text{FeAlO}_3$ . **Acta Crystallographica Section B**, 18, 1965. 574.
26. DEVOUX, X. et al.  $\text{FeAlO}_3$ : New Production Methods and Study of its Magnetization in Very High Intensity Pulsed Magnetic fields. **Journal of Materials Science Letters**, 9, 1990. 371-372.
27. VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E. et al. Synthesis and AC magnetic susceptibility measurements of  $\text{Fe}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_3$  Compounds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2004. 837-839.
28. BHUSHAN, B. et al. Low Temperature Route to the Multiferroic  $\text{FeAlO}_3$ : XRD and Mössbauer Characterizations. **Hyperfine Interact**, 187, 2008. 101-107.
29. SAHA, R. et al. Structure and Magnetic Properties of the  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{FeO}_3$  Family of

- Oxides: A Combined Experimental and Theoretical Study. **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 2011. 494-501.
30. CÓTICA, L. F. et al. Structural, Magnetic, and Dielectric Investigations of the FeAlO<sub>3</sub> Multiferroic Ceramics. **Ferroelectrics**, 338, 2006. 241-246.
  31. WE, J. H.; KIM, S. J.; KIM, C. S. Magnetic Properties on Ferromagnetic FeAlO<sub>3</sub>. **IEEE Transactions on Magnetics**, 42, n. 10, Outubro 2006.
  32. CÓTICA, L. F. et al. Dielectric and Magnetic Coupling in Lead-Free FeAlO<sub>3</sub> Magnetoelectric Compound. **Solid State Communications**, 147, 2008. 123-125.
  33. SCHIEBER, M. et al. High-Magnetic-Field Studies of Orthorhombic and Rhombohedral Al<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Compounds. **Journal of Applied Physics**, 38, n. 3, 1967. 1282-1283.
  34. CÓTICA, L. F. **Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submetido à Moagem de Alta Energia**. Universidade Estadual de Maringá. Tese de Doutorado. 2005.
  35. HAHN, T. **International Tables for Crystallography**. 5<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: Springer, v. A, 2005.
  36. SHIREEN, A. et al. Multiferroic and Magnetodielectric Properties of the Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Family of Oxides. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 2011. 57-59.
  37. TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo Perovskita para a geração de gás de síntese**. UFRJ. Tese de Doutorado. 2010.
  38. SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, 46, 2001. 1-184.
  39. BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**. [S.I.]: Hermes Science Europe Ltd, 2001.
  40. **Ciência dos Materiais Multimídia**. Disponível em: <[www.cienciadosmateriais.org](http://www.cienciadosmateriais.org)>. Acesso em: 20 Fevereiro 2012.
  41. CULLITY, B. C. **Elements of X-Ray Diffraction**. [S.I.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
  42. RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Physica B**, v. 192, p. 55-69, 1993.
  43. YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. **International Union of Crystallography**. [S.I.]: Oxford University, 1993.

44. KISI, E. H.; HOWARD, C. J. **Applications of Neutron Powder Diffraction**. [S.I.]: Oxford University Press, 2008.
45. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, R. J. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2005.
46. ANDRADE, L. A. et al. Sistema para Caracterização Ferroelétrica. **Cerâmica**, 42, n. 278, 1996. 792-795.
47. GUARANY, C. A. **Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT E PMNPT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância**. Universidade Estadual Paulista. Tese Doutorado. 2009.
48. ARAÚJO, A. E. P. **Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional**. Universidade Estadual de Pernambuco. Tese de Doutorado. 2002.
49. SOUZA, R. R. **Susceptômetro para Medidas Automáticas da Susceptibilidade Magnética AC**. Instituto de Física e Química de São Carlos. Dissertação de Mestrado. 1992.
50. SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Cryst**, v. A32, p. 751, 1976.
51. KLEMME, S.; MILTENBURG, J. C. V. Thermodynamic Properties of Hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Based on Adiabatic Calorimetry at Low Temperatures. **American Mineralogist**, 88, 2003. 68-72.
52. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: IEEE, 2009.
53. JOY, P. A.; KUMAR, P. S. A.; DATE, S. K. The Relationship Between Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Susceptibilities of some Ordered Magnetic Systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 10, 1998. 11049-11054.
54. SAHA, R. et al. Effect of Cr and Mn Ions on the Structure and Magnetic Properties of GaFeO<sub>3</sub>: Role of the Substitution Site. **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 2011. 2353-2359.