



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais
Multiferróicos Magnetoelétricos.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Novembro/2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais
Multiferróicos Magnetoelétricos.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

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

Maringá, Novembro/2011.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação.

A Prof. Dra. Ducinei Garcia pelas valiosas discussões e pelo apoio na estadia em São Carlos.

A Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica pela enorme ajuda e apoio.

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCAR, em especial aos Profs. Dr. José Antonio Eiras e Dr. Michel Venet, aos pós-doutorandos Dr. Fábio Zabotto e Dra. Bárbara Fraygola, aos técnicos José Francisco Picon e Natália Zanardi e a todos os demais alunos.

Ao Dr. Adelino A. Coelho pelas medidas magnéticas.

A Profa. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza pelas medidas de Mössbauer.

A minha namorada Luciana pelo amor, carinho e paciência.

A todos os colegas de laboratório.

A todos os amigos e colegas que estiveram presentes durante essa jornada.

Resumo

Multiferróicos magnetoelétricos são materiais com ordenamento elétrico e magnético na mesma fase. Esses materiais são de grande interesse devido à possibilidade do controle mútuo das propriedades ferroelétricas através da aplicação de campos magnéticos e vice – versa. Poucos desses materiais existem na natureza ou foram sintetizados em laboratório, uma vez que, em geral, os elétrons da camada d de metais de transição, os quais são essenciais para o magnetismo, reduzem a tendência à distorção ferroelétrica em perovskitas ABO_3 . Portanto, outros mecanismos para a ocorrência da distorção ferroelétrica devem existir para que ocorra a coexistência da ferroeletricidade e do magnetismo em uma mesma fase.

Nessa tese foram estudados três diferentes grupos de materiais multiferróicos cada um com um mecanismo responsável pelo surgimento da ferroeletricidade. Esses mecanismos são: i) – Ferroeletricidade devido à formação de pares isolados de elétrons, os quais podem, ou não, participarem em ligações químicas utilizando estados hibridizados, como no caso do $BiFeO_3$. ii) – Ferroeletricidade que se origina de um ordenamento em espiral dos spins, onde o surgimento da ferroeletricidade é acompanhado por uma transição magnética. Esse mecanismo foi observado pela primeira vez no $TbMnO_3$, um material em que a ferroeletricidade e o magnetismo estão fortemente acoplados. iii) – Uma frustração na rede cristalográfica causa uma redistribuição das cargas, as quais se ordenam de maneira que cria um dipolo elétrico permanente. O primeiro material em que a ferroeletricidade foi associada a um ordenamento de carga foi o material com valência mista $LuFe_2O_4$. Os resultados obtidos mostram que esses mecanismos influenciam diretamente na maneira pela qual se dá o acoplamento magnetoelétrico nos materiais estudados.

Abstract

Multiferroics magnetolectrics are compounds with ferroelectric and magnetic orderings in the same phase. They are of great interest due to the possibility of mutual control of electric properties by magnetic fields and vice versa. Very few exist in nature or have been synthesized in the laboratory, once that, in general, the transition metal d electrons, which are essential for magnetism, reduces the tendency for off-center ferroelectric distortion in ABO_3 type perovskites. Thus, others mechanism for the occurrence of an off-center distortion should exist to support the coexistence of magnetism and ferroelectricity in the same phase.

In this thesis were studied three different groups of multiferroic materials each one with a mechanism responsible for the development of the ferroelectricity. These mechanisms are: i) - Ferroelectricity due to a formation of lone pairs, which could have, or not, participated in chemical bonds using (sp)-hybridized states, as in the case of $BiFeO_3$. ii) – Ferroelectricity arising from the ordering of the spin in a spiral form, in which the appearance of the ferroelectricity is accompanied by a magnetic transition. This mechanism was first observed in $TbMnO_3$, a material where the ferroelectric and magnetic properties are strongly coupled. iii) – A frustration in the crystallographic lattice causes a redistribution of the charges, which ordering in a way which creates a permanent electric dipole. The first material where a charge ordering was attributed to be responsible for the ferroelectricity was the mix valence material $LuFe_2O_4$. The obtained results show that this mechanisms influence directly the way that occurs the magnetoelectric coupling in the studies materials.

Sumário

1 Introdução	1
1.1 Objetivos	6
1.2 Organização da Tese	7
1.3 Referências Bibliográficas	7
2 Materiais Magnéticos e Ferroelétricos	9
2.1 Estrutura Perovskita	9
2.2 Materiais Magnéticos	12
2.2.1 Origem dos Momentos Magnéticos Atômicos	12
2.2.2 Teorias do Magnetismo	13
2.2.2.1 Teoria de Weiss do Campo Molecular	14
2.2.2.2 Forças de Troca	14
2.2.2.3 A Teoria de Bandas de Stoner	17
2.2.3 Ordenamentos Magnéticos e Magnetização	19
2.2.4 Interação de Supertroca	21
2.2.5 Espirais Magnéticas	24
2.2.6 Vidros de Spin	25
2.3 Materiais Ferroelétricos	25
2.3.1 Polarização e Relaxação Elétrica	26
2.3.2 Ferroeletricidade	29
2.3.3 Domínios Ferroelétricos	30
2.3.4 Fundamentos da Ferroeletricidade	31
2.4 Conclusões	34
2.5 Referências Bibliográficas	35
3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos	37

3.1 História	37
3.2 Efeito Magnetoelétrico	39
3.3 Incompatibilidade Entre Ferroeletricidade e Magnetismo	41
3.4 Mecanismos para a Coexistência de Ferroeletricidade e Magnetismo	44
3.4.1 Ferroeletricidade devido a um par de elétrons isolado “Lone Pair”	45
3.4.2 Ferroeletricidade Induzida pelo Ordenamento de Spins	49
3.4.2.1 – Interação Dzyalonsinskii-Morya	49
3.4.2.2 Ferroeletricidade Induzida por uma Estrutura Cicloidal de Spins	50
3.4.3 Ferroeletricidade devido a um Ordenamento de Cargas “Charge Ordering”	56
3.4.3.1 Como um Ordenamento de Carga pode Induzir a Ferroeletricidade ?	57
3.4.3.2 Frustração e Ordenamento de Carga no LuFe_2O_4	59
3.5 Conclusões	60
3.6 Referências Bibliográficas	62
4 Descrição Experimental	65
4.1 Moagem em Altas Energias	65
4.2 Difratomia de raio X	67
4.3 Microscopia eletrônica de Varredura	70
4.4 Caracterização Magnética dos Materiais	71
4.5 Caracterizações de Natureza Elétrica	72
4.5.1 Determinação da Curva de Histerese Ferroelétrica	72
5 O Sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$	78
5.1 Preparação das Amostras	80

5.2 Caracterização Estrutural	83
5.3 Caracterização Ferroelétrica	93
5.4 Caracterização Magnética	97
5.4.1 Curvas Histerese Magnética	97
5.4.2 Espectroscopia Mössbauer	102
5.5 Conclusões	109
5.6 Referências Bibliográficas	110
6 A Manganita $TbMnO_3$	112
6.1 Preparação das Amostras	113
6.2 Caracterização Estrutural	121
6.3 Caracterização Magnética	122
6.4 Caracterizações Elétricas	127
6.5 Conclusões	132
6.6 Referências Bibliográfica	133
7 A Ferrita $LuFe_2O_4$	134
7.1 Preparação das Amostras	136
7.2 Caracterização Estrutural	137
7.3 Caracterização Elétrica	138
7.4 Caracterização Magnética	140
7.5 Espectroscopia Mössbauer	142
7.6 Conclusões	143
7.7 Referências Bibliográficas	144
8 Conclusões Finais	145

1.1 Introdução

Materiais magnéticos e ferroelétricos estão presentes em quase todos os aspectos da tecnologia moderna. Como exemplo, pode-se citar a imensa quantidade de dados gerada ao se utilizar produtos eletrônicos. Esses dados são geralmente armazenados em materiais magnéticos que possuem magnetização espontânea, \vec{M} , reversível mediante a aplicação de um campo magnético externo, \vec{H} , formando regiões de magnetização oposta, onde um "bit" seria caracterizado pelo estado de spin "up" ou "down". Por sua vez, os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea, \vec{P} , que pode ser reorientada com a aplicação de um campo elétrico externo, \vec{E} , o que faz com que também sejam utilizados para o armazenamento de dados. Muitos ferroelétricos, principalmente as perovskitas, são também ferroelásticos, isto é, uma mudança de sua polarização elétrica é acompanhada por uma mudança na sua forma. Como resultado, esses materiais são utilizados para converter ondas sonoras, energia mecânica, em sinais elétricos para sonares e impulsos elétricos em vibrações mecânicas. Esse acoplamento entre as propriedades ferroelásticas e ferroelétricas é conhecido como efeito piezoelétrico e devido ao fato de combinarem mais de uma propriedade ferróica na mesma fase, tais materiais são conhecidos como materiais multiferróicos [1].

A busca pela miniaturização de dispositivos assim como a necessidade de elementos de armazenamentos de dados mais densos e rápidos levou a um aumento significativo no interesse pelos materiais multiferróicos, já que um único dispositivo pode realizar mais de uma tarefa. Materiais com propriedades magnéticas e ferroelétricas na mesma fase são particularmente interessantes não somente por apresentarem as possibilidades de aplicações das duas propriedades no mesmo material, mas também porque, assim como nos materiais piezoelétricos, em alguns desses materiais essas propriedades podem estar acopladas. Um exemplo desse acoplamento é o efeito magnetoelétrico, que é a indução de uma polarização elétrica devido a um campo magnético externo ou de uma magnetização devido à aplicação de um campo elétrico externo, como é ilustrado na figura 1.1 [1]. Os multiferróicos que apresentam propriedades (anti)ferromagnéticas e ferroelétricas foram chamados, segundo Schmid [2], de materiais multiferróicos magnetoelétricos.

O acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas abre um novo grau de liberdade no desenho de dispositivos, o que levou há um aumento nas pesquisas no campo dos materiais multiferróicos, uma vez que esses possuem um grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais. Tais aplicações incluem a habilidade de armazenar/ler dados magneticamente devido à aplicação de um campo elétrico [3], a criação de memórias de quatro estados (polarização “up” e “down” e magnetização “up” e “down”) [4], uma nova geração de sensores magnéticos [5] e muitas outras.

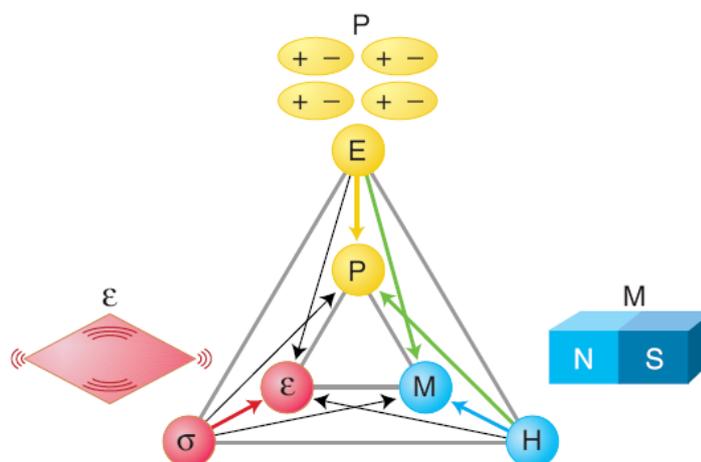


Figura 1.1 **Controle de fase em ferríticos e multiferríticos.** O campo elétrico E , o campo magnético H , e a tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização e a deformação elástica ϵ , respectivamente. Nos materiais ferríticos, P , M ou ϵ são formados espontaneamente para produzir o ferromagnetismo, a ferroeletricidade e a ferroelasticidade. Em um material multiferrítico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferrítico leva a interações adicionais. Nos materiais magnetoelétricos, um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização M . Adaptado de [1]

Embora a ferroeletricidade e o magnetismo sejam o foco da física da matéria condensada e ciência dos materiais desde as suas descobertas, muitos desafios surgem quando se trata de materiais multiferróicos, tanto no âmbito da física fundamental quanto das aplicações tecnológicas. Existem, a princípio, duas questões fundamentais no entendimento de materiais multiferróicos. A primeira é que a coexistência da ferroeletricidade e magnetismo na mesma fase é rara. A segunda é que um acoplamento eficiente entre as duas ordens em um sistema multiferrítico, que é mais importante do que a própria coexistência das duas ordens, uma vez que somente a coexistência das ordens não garante um acoplamento magnetoelétrico efetivo, é a base para potenciais aplicações em dispositivos multifuncionais. Para compreender como ocorre a coexistência dos ordenamentos magnéticos,

ferroelétricos e o acoplamento magnetoelétrico, é necessário entender os mecanismos microscópicos promotores da ferroeletricidade e do magnetismo, mecanismos esses que determinam as propriedades de cada material multiferróico.

A origem microscópica do magnetismo é basicamente a mesma para todos os materiais magnéticos, ou seja, a presença de íons de metais de transição ou terras raras com as camadas d ou f semi preenchidas, de modo a terem um momento magnético resultante [6,7]. Interações de troca entre momentos magnéticos de diferentes íons resultam no ordenamento magnético. Já para materiais ferroelétricos existem diferentes mecanismos microscópicos para que o ordenamento ferroelétrico ocorra. Os materiais ferroelétricos mais conhecidos e tecnologicamente mais importantes são provavelmente as perovskitas BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ e o PbTiO_3 . A ferroeletricidade nesses materiais, e assim como na maioria das perovskitas ferroelétricas, é causada por deslocamentos de íons do sítio B da cela unitária de perovskita (ABO_3), geralmente de metais de transição com a camada d vazia, como Ti^{4+} , Ta^{5+} e W^{6+} , para fora do centro de simetria devido à formação de fortes ligações covalentes com um ou três oxigênios, onde ocorre a transferência virtual de elétrons dos átomos de oxigênios preenchendo as camadas d vazias dos íons de metais de transição [6,7]. Assim tanto no ordenamento magnético como no ferroelétrico a forma como as camadas eletrônicas estão preenchidas é fundamental para que ocorra um estado ordenado. Contudo, as diferentes formas de se preencher essas camadas tornam esses dois ordenamentos mutuamente excludentes [7].

Ainda assim, existem alguns materiais, como o BiMnO_3 ou o BiFeO_3 , que apresentam os íons magnéticos Mn^{3+} e Fe^{3+} e também são ferroelétricos [8]. No entanto, a ferroeletricidade nesses materiais não se deve ao deslocamento de íons do sítio B da estrutura perovskita, mas é o íon de Bi, que com dois elétrons no orbital 6s, denominados de “lone pair”, que se desloca do seu centro de simetria [8]. Devido à ferroeletricidade e o magnetismo estarem associados com diferentes íons, o acoplamento entre eles é fraco e, tipicamente, a ferroeletricidade aparece em temperaturas mais altas que o magnetismo, apresentando uma polarização relativamente alta ($10 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [6]. Um exemplo é o BiFeO_3 , que possui uma temperatura de transição

ferroelétrica, $T_C \sim 1100$ K [9,10], e temperatura de transição magnética, $T_N \sim 643$ K [10,11], com uma polarização espontânea de até aproximadamente $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [7,10]. Outro exemplo de material no qual a ferroeletricidade e o magnetismo são oriundos de diferentes íons é o YMnO_3 , que possui temperatura de transição ferroelétrica, $T_C \sim 914$ K, e transição magnética, $T_N \sim 76$ K, apresentando uma polarização espontânea de aproximadamente $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [5,6]. Nesse material especificamente, a ferroeletricidade não está relacionada com a formação de um estado polar devido a instabilidades estruturais, como nos ferroelétricos citados até aqui os chamados ferroelétricos próprios, mas é causada pela inclinação das bi - pirâmides MnO_5 . Essa inclinação se deve a um maior empacotamento dos átomos da rede e, como resultado faz com que os íons de oxigênio se aproximem dos de Y, formando dipolos elétricos [5]. Esse mecanismo é conhecido como “ferroeletricidade geométrica”. Os ferroelétricos em que a polarização é o produto de mais complexas distorções da rede ou devido ao aparecimento de algum outro ordenamento são chamados de ferroelétricos impróprios [8]. A tabela 1.1 lista a classificação e o mecanismo por trás da ferroeletricidade em alguns materiais desses materiais.

Outros grupos de materiais ferroelétricos impróprios são os ferroelétricos eletrônicos e os ferroelétricos magnéticos. Nesses materiais os valores de polarização espontânea são relativamente baixos, mas as propriedades magnéticas e ferroelétricas estão fortemente acopladas [6]. Nos ferroelétricos eletrônicos a ferroeletricidade se origina de fortes correlações eletrônicas, em que os portadores de carga se tornam localizáveis, formando uma estrutura periódica, “Charge Ordering” [12]. Um exemplo de material cuja ferroeletricidade é devido ao ordenamento de cargas é o multiferrítico LuFe_2O_4 . Nesse material existe igual distribuição de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no mesmo sítio cristalino, que funciona como um sistema de spins de Ising, o que causa uma frustração geométrica das cargas [13]. Acredita-se que essa frustração é o que faz com que aconteça o ordenamento dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , no qual os centros de cargas de ambos os íons não coincidem na cela unitária permitindo à presença de dipolos elétricos e, portanto, ao aparecimento da ferroeletricidade [13,14]. Essa forte correlação eletrônica faz com que o LuFe_2O_4 apresente um ótimo acoplamento magnetoelétrico, até mesmo quando baixos campos

magnéticos são aplicados. Um exemplo é uma mudança de 25 % na constante dielétrica, a temperatura ambiente, devido a aplicação de um campo magnético externo de 1 kOe [15].

Tabela1.1 – Classificação dos ferroelétricos.

	Mecanismo da Ferroeletricidade	Material
Próprios	Ligação covalente entre o íon Ti $3d^0$ e oxigênio.	BaTiO ₃
	Polarização do “lone pair” $6s^2$ dos íons de Bi ou Pb.	BiMnO ₃ , BiFeO ₃ , Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃
Impróprios	Transições estruturais “Ferroelétricos geométricos”	K ₂ SeO ₄ , Cs ₂ CdI ₄ , RMnO ₃ hexagonal
	Ordenamento de carga (Charge ordering) “Ferroelétricos eletrônicos”	LuFe ₂ O ₄
	Ordenamento magnético (Magnetic ordering) “Ferroelétricos magnéticos”	RMnO ₃ ortorrômbico, RMn ₂ O ₅

Os ferroelétricos magnéticos surgiram como uma nova classe de materiais multiferróicos com propriedades magnéticas e ferroelétricas fortemente acopladas. A ferroeletricidade nesses materiais somente existe quando há ordenamento magnético e é causada por um tipo particular de magnetismo [16]. Por exemplo, no TbMnO₃ um ordenamento magnético aparece em $T_{N1} = 41$ K, e a uma temperatura mais baixa, $T_{N2} = 28$ K, essa estrutura magnética sofre uma mudança [16]. É somente com essa mudança que a ferroeletricidade aparece. Essa propriedade, ferroeletricidade induzida por um ordenamento magnético, já faz desses materiais um dos mais promissores no desenvolvimento de dispositivos multifuncionais. Além disso, eles ainda apresentam uma mudança de 90° na direção de polarização quando aplicado um campo magnético crítico em uma determinada direção cristalográfica.

Pode-se observar então que os materiais multiferróicos discutidos aqui se classificam em três grupos, os quais se diferenciam de acordo com os mecanismos que originam sua ferroeletricidade e as características do acoplamento magnetoelétrico. O primeiro grupo seria o dos multiferróicos em que a ferroeletricidade se deve a polarização de um par de elétrons isolados “lone pair” do orbital $6s$ dos íons Bi e Pb, nos quais a polarização elétrica espontânea é geralmente alta, mas o acoplamento é fraco uma vez que a origem dos ordenamentos é diferente. Outro seria aquele em que a ferroeletricidade é devido a um ordenamento de cargas, “Charge Ordering”. Nesses multiferróicos a polarização é baixa, mas o acoplamento já é maior, e as propriedades elétricas apresentam uma variação significativa quando submetidas a um campo magnético externo. Por fim, quando a ferroeletricidade é devido a um ordenamento magnético, “Magnetic Ordering”, a polarização elétrica continua baixa, mas os ordenamentos elétricos e magnéticos estão diretamente acoplados, sendo que o ordenamento elétrico somente ocorre devido a um ordenamento magnético. Os mecanismos que originam a ferroeletricidade estão diretamente ligados com as características do acoplamento magnetoelétrico, desse modo, um estudo detalhado desses diferentes mecanismos é de fundamental importância para o entendimento da fenomenologia dos materiais multiferróicos magnetoelétricos e para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo central o estudo dos mecanismos que originam a ferroeletricidade em materiais multiferróicos. Serão investigados materiais de cada um dos grupos de multiferróicos citados acima. Para o estudo de multiferróicos nos quais a ferroeletricidade é induzida pela polarização de um par de elétrons não ligantes, “Lone Pair”, o sistema investigado é o $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, $0.9 \leq x \leq 0.3$. Ressalta-se que o processamento do BiFeO_3 com a perovskita BaTiO_3 ajuda na estabilidade da fase e provoca mudanças estruturais que alteram significativamente as propriedades físicas do BiFeO_3 . Na investigação dos ferroelétricos eletrônicos e

magnéticos, os sistemas multiferróicos investigados são o LuFe_2O_4 e o TbMnO_3 . Foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas e ferroelétricas para, a partir do entendimento da fenomenologia desses materiais, identificar possíveis aplicações e modificações a serem feitas nos mesmos para que aplicações tecnológicas sejam viáveis num futuro próximo.

1.3 Organização da tese

A tese está subdividida em 8 capítulos.

No capítulo 2 são apresentadas, de forma resumida, uma descrição da estrutura perovskita e as características e teorias dos materiais magnéticos e ferroelétricos.

No capítulo 3 é desenvolvida uma discussão a cerca dos mecanismos que originam a ferroeletricidade em cada um dos grupos de multiferróicos estudados.

Os conceitos básicos sobre as técnicas e métodos experimentais empregados são apresentados no capítulo 4.

A apresentação dos resultados e discussões são feitas nos capítulos 5, 6 e 7. Cada capítulo se destina a um grupo de multiferróicos, nos quais também é apresentada uma revisão bibliográfica a cerca de cada material e os métodos de preparação empregados.

No capítulo 8 é feita a conclusão geral do trabalho, assim como a apresentação de algumas idéias para a continuidade e complemento do trabalho.

1.4 Referências bibliográficas

-
- [1] Spaldin N A 2005 Science **309** 391.
 - [2] Schmid H 1994 Ferroelectrics **162** 317.
 - [3] Erenstein W, Mathur N D e Scott J F 2006 Nature **442** 759.
 - [4] Fiebig M 2005 J. Phys.D: Appl. Phys. **38** R123.
 - [5] Wang K F, Liu J –M, Ren Z F 2009 Adv. Phys. **58** 321.
 - [6] Khomskii D 2009 Physics **2** 20.

-
- [7] Hill N 2000 J. Phys. Chem. B. **104** 6694.
- [8] Cheong S W e Mostovoy M 2007 Nature **6** 13.
- [9] Teague J R, Gerson R e James W J 1970 Solid State Commun. **8** 1073.
- [10] Catalan G e J F Scott 2009 Adv. Mater. **21** 1.
- [11] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I e Szymanski M 1980 J. Phys. C **13** 1931.
- [12] Brink J e Khomskii D 2008 J. Phys.: Condens. Matter. **20** 434217.
- [13] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y e Kitô H 2005 Nature **436** 1136.
- [14] Yamada Y, Kitsuda K, Nohdo S e Ikeda N 2000 Phys. Rev. B **62** 12167.
- [15] Naka M, Nagamo A e Ishihara S 2008 Phys. Rev. B **77** 224441.
- [16] Kimura T, Goto T, Shinlani H, Ishizaka K, Arima T e Tokura Y 2003 Nature **426** 55.

2 Materiais Magnéticos e Ferroelétricos

O magnetismo e a ferroeletricidade são fundamentais para o desenvolvimento tecnológico atual. Os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização manifestada na forma de deslocamentos atômicos cooperativos, que pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Eles são amplamente utilizados como transdutores, atuadores, capacitores, sensores e como memórias não-voláteis. Os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea devido ao fenômeno quântico de troca “exchange”, que pode ser invertida com a aplicação de um campo magnético externo. As aplicações de materiais magnéticos são inúmeras e a descoberta de magnetoresistividade gigante e colossal, onde campos magnéticos causam a mudança de condutividade em até uma ordem de grandeza, têm sido particularmente significantes, sendo que sensores e memórias baseadas nesses materiais estão em pleno desenvolvimento.

Neste capítulo será discutido a estrutura perovskita, que é a estrutura dos materiais ferroelétricos mais utilizados em aplicações tecnológicas, como o BaTiO_3 , o PbTiO_2 e o PZT, e de grande parte dos materiais multiferróicos magnetoelétricos. Em seguida serão discutidas propriedades relevantes ao estudo de materiais magnéticos e ferroelétricos.

2.1 Estrutura Perovskita

As perovskitas são estruturas com formula química ABX_3 , que geralmente combinam elementos metálicos com elementos não metálicos e possuem um arranjo atômico particular. Os materiais com estrutura perovskita apresentam variadas propriedades físicas, tais como: supercondutividade ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_3$) [1], magnetoresistência colossal (SrRuO_3) [2], comportamento multiferróico (TbMnO_3) [3], ferroeletricidade (BaTiO_3) [4], ferromagnetismo (BiMnO_3) [5], piezoeletricidade ($\text{PbZ}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) [6], entre outras.

A estrutura perovskita ideal possui simetria cúbica, com grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Nessa estrutura o cátion A, geralmente o maior, e o anion formam uma rede FCC, com o cátion B ocupando o sítio octogonal, tendo apenas oxigênios

como primeiros vizinhos. A cela unitária típica de uma estrutura perovskita pode ser visualizada nas figuras 2.1 (a) e (b). Os sítios A são tipicamente preenchidos por átomos de Pb, Ba, Ca, Sr, e La, enquanto o sítio B é ocupado geralmente por átomos menores, tais como Ti, Nb, Mg, Ta, Fe e Zr.

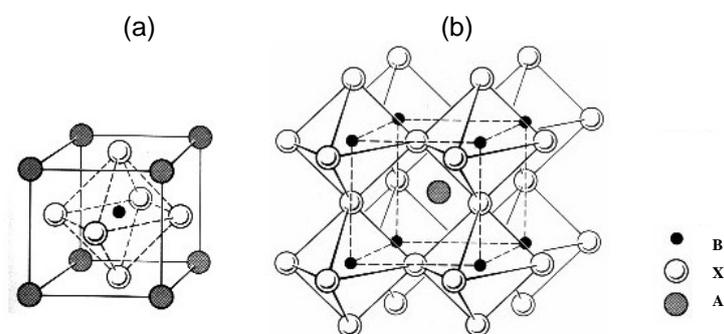


Figura 2.1 - Cela unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b). Adaptado de [1].

Às vezes é conveniente visualizar a estrutura do ponto de vista do cátion B, figura 2.1 (b), que ilustra as unidades dos octaedros (BX_6). Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da cela unitária e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional com uma cavidade na posição central entre esses octaedros. O cátion A, o maior dos cátions, ocupa esse sítio, que é coordenado por 12 anions numa coordenação dodecaédrica. Cada átomo B é coordenado por 6 anions e quatro cátions A.

A estabilidade das estruturas perovskitas é alcançada quando os átomos se arranjam de forma a obedecerem às regras de Pauli [7]. As regras de Pauli são baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de íons com diferentes tamanhos, combinados com argumentos de estabilidade eletrostática, constante de Madelung [7]. Sendo assim, o primeiro pré-requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo BX_6 estável. O segundo é que o cátion A tenha um tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Uma grande variedade de cátions A e B podem ser substituídos na estrutura. Com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita, Goldschmidt definiu o fator de tolerância para a estabilidade estrutural de estruturas perovskitas na forma:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}. \quad (2.1)$$

Sendo R_A , R_B , R_O os raios iônicos dos respectivos átomos. Devido a sua geometria, parâmetros de rede e ângulos iguais, a estrutura cúbica ideal possui $t = 1$. Assim, o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 < t < 1,0$ são consideradas cúbicas [8]. Os valores de t a pressões e temperaturas ambiente podem ser calculados a partir da soma dos raios iônicos empíricos. Porém, os comprimentos das ligações A-O e B-O têm compressibilidade e expansão térmica diferentes. Dessa forma, $t(T,P) = 1$ só pode ocorrer para uma dada temperatura e pressão. Distorções da estrutura cúbica ideal, para simetrias menores, ocorrem devido à variação da temperatura para que a estrutura atinja a estabilidade.

Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente são essas distorções que provocam o desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos. Uma dessas distorções é a transição do titanato de bário (BaTiO_3) de uma simetria cúbica, não ferroelétrica, para uma tetragonal, ferroelétrica, a 130°C , quando esse é resfriado a partir de altas temperaturas. Outras distorções ocorrem quando o cátion A é muito pequeno para ocupar o dodecaedro formado pelos octaedros de oxigênio, fig. 2.1 (b). Nesse caso ocorre uma rotação nesses octaedros reduzindo a simetria de forma a atingir a estabilidade. Essas distorções da simetria cúbica podem ocorrer também devido a substituições de um ou mais íons. Na maioria dos casos essas substituições acontecem nos sítios dos cátions e gera um grupo enorme de compostos conhecidos como perovskitas compostas, de fórmula química $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$, como, por exemplo, o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e o $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$.

Na estrutura perovskita uma simetria se difere das outras em relação às posições atômicas. Por exemplo, a simetria tetragonal é uma simetria cúbica com a distância entre os átomos ao longo do eixo c , parâmetro de rede c , alongada. Já em uma simetria romboédrica os parâmetros de rede são todos iguais, como na simetria cúbica, mas os ângulos entre os eixos são diferentes um dos outros e também diferentes de 90° . Outras simetrias usualmente

observadas em estruturas perovskitas são a ortorrômbica e a monoclínica. A figura 2.2 ilustra algumas dessas simetrias as relações entre os parâmetros de rede e os ângulos entre os eixos.

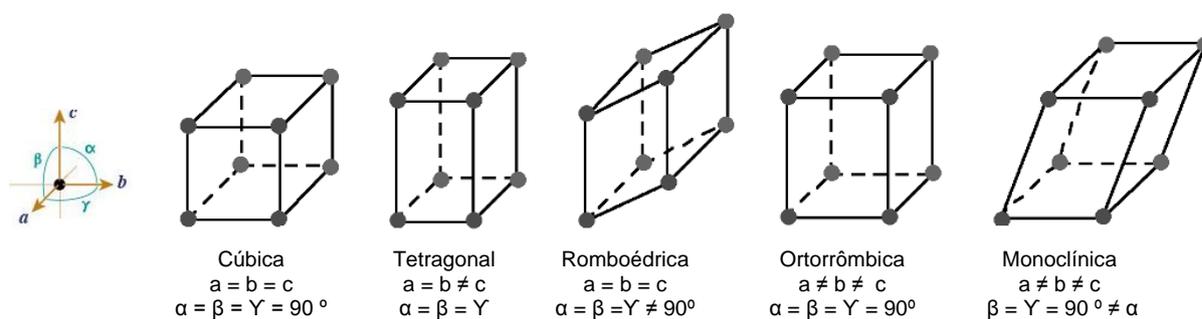


Figura 2.2 - Algumas simetrias da estrutura perovskita.

2.2 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos são aqueles cujos átomos apresentam um momento magnético. Esses materiais apresentam uma transição de fase de uma temperatura mais elevada, na qual esses momentos não possuem um alinhamento, para uma fase a temperatura mais baixa na qual ocorre o alinhamento desses momentos magnéticos. Esse alinhamento é criado por interações de troca quânticas, para as quais a energia magnética associada pode favorecer um alinhamento paralelo, antiparalelo ou algumas variações de um alinhamento antiparalelo [9].

2.2.1 Origem dos Momentos Magnéticos Atômicos

Elétrons se movimentando em torno dos núcleos atômicos possuem duas contribuições para o momento magnético total do átomo.

Uma contribuição que está associada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo. O elétron em movimento pode ser basicamente considerado como uma corrente passando por um fio condutor que coincide com a órbita do elétron. O momento magnético de um elétron devido a esse movimento depende do estado eletrônico ocupado pelo elétron, definido por seus números quânticos l , que é dado por [10]:

$$\mu_{orbital} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.2)$$

Sendo μ_B denominado de magneton de Bohr, que é uma quantidade fundamental de momento magnético, assim como a carga elétrica e é uma quantidade fundamental de carga elétrica.

A outra contribuição para o momento magnético total do átomo se deve ao fato de o elétron possuir um momento angular intrínseco, o momento de spin. O spin de um elétron é caracterizado pelo seu número quântico de spin s , que apresenta somente dois valores possíveis, $\pm \frac{1}{2}$. O momento angular de spin é associado com um momento magnético cuja magnitude é dada por [10]:

$$\mu_{spin} = \mu_B g \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.3)$$

Nessa expressão, g é a constante conhecida como fator giromagnético e possui um valor de aproximadamente 2 [10], para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z , seja aproximadamente $\pm \mu_B$.

Os momentos magnéticos orbitais e de spin são quantidades vetoriais. O momento magnético total do átomo é a soma vetorial desses momentos. Desse modo, existem duas possibilidades: Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de forma a se cancelarem, para que o átomo como um todo não apresente um momento magnético resultante. Ou o cancelamento é somente parcial e com isso o átomo apresenta um momento magnético resultante, no qual as forças de troca possibilitam um ordenamento magnético macroscópico do material.

2.2.2 Teorias do Magnetismo

Existem duas teorias fenomenológicas para o magnetismo que explicam satisfatoriamente várias das propriedades dos materiais magnéticos. A teoria do momento magnético localizado de Curie – Weiss e a teoria de bandas de energia de Stoner, também chamada de teoria dos elétrons itinerantes [9]. Em ambas as teorias as forças de troca são as principais responsáveis pelo alinhamento dos momentos magnéticos.

2.2.2.1 Teoria de Weiss do Campo Molecular

Em 1907, Weiss postulou que um campo molecular interno atua nos materiais ferromagnéticos no sentido de alinhar os seus momentos magnéticos paralelamente uns aos outros [9]. Abaixo de uma determinada temperatura o campo molecular é tão grande que o material fica magnetizado mesmo na ausência de um campo magnético externo. A temperaturas suficientemente altas a energia térmica, $k_b T$, é maior que a energia necessária para o alinhamento magnético devido ao campo molecular, o que impede o alinhamento dos momentos magnéticos. A teoria de Weiss do momento magnético localizado explica a lei de Curie – Weiss para o comportamento da susceptibilidade magnética, χ , observada em vários materiais magnéticos [9]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}. \quad (2.4)$$

Existe uma divergência na susceptibilidade na temperatura de Curie, T_c , quando os momentos magnéticos se alinham espontaneamente na ausência de um campo externo. Assim, essa temperatura é a temperatura de transição entre uma fase magneticamente ordenada e outra não ordenada.

No entanto, a teoria de Weiss do momento localizado não é capaz de explicar os valores medidos para o momento magnético por átomo em alguns materiais, particularmente em metais ferromagnéticos. São duas as discrepâncias mais significativas. Primeiro, de acordo com a teoria de Weiss, o momento magnético em cada átomo ou íon deve ser o mesmo tanto no estado ordenado quanto no estado não ordenado. Segundo, na teoria do momento localizado, os momentos magnéticos de cada átomo ou íon devem ser um número inteiro de elétrons. Esses fatos não são observados experimentalmente e para explicar esses resultados é necessária outra abordagem, como a da teoria de Bandas de Stoner [11].

2.2.2.2 Forças de Troca

A teoria de Weiss do campo molecular não diz nada sobre a origem desse campo molecular. Procurando por uma origem do campo molecular, a primeira idéia é que esse campo seja inteiramente devido a interações dos

dipolos magnéticos. Dois dipolos magnéticos, $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, separados por \vec{r} , possuem uma energia igual a [12]:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]. \quad (2.5)$$

Essa energia depende da distância de separação e do grau de alinhamento entre os dipolos. Pode-se estimar a ordem de grandeza dessa energia considerando dois momentos de dipolo magnético cada um com $\mu \approx \mu_B$ separados por $r \approx 1 \text{ \AA}$. Como aproximadamente, $\mu^2 / 4\pi r^3 \sim 10^{-23} \text{ J}$, o que é equivalente a energia de 1 K em temperatura. Como muitos materiais se ordenam magneticamente em temperaturas muito mais altas, a interação dos dipolos magnéticos é muito fraca para ser a responsável pelo ordenamento na maioria dos materiais magnéticos.

A origem física do campo molecular somente foi compreendida quando Heisenberg mostrou que ele é causado pelo fenômeno quântico denominado “Exchange Forces” ou forças de troca. Esse fenômeno foi utilizado para explicar porque dois átomos de hidrogênio se juntam para formar uma molécula. Cada átomo de hidrogênio consiste em um único elétron orbitando em torno de um núcleo, no caso com um único próton. Quando esses átomos de hidrogênio estão separados a certa distância, existem forças eletrostáticas atrativas, entre elétrons e prótons, e repulsivas, entre os dois elétrons e os dois prótons, as quais podem ser calculadas pela lei de Coulomb. Mas ainda há uma outra força que depende da orientação relativa dos spins dos dois elétrons. Essa é a força de troca. Se os spins estão alinhados antiparalelamente, a soma de todas as forças é atrativa e uma molécula é formada. A energia total do átomo é então menor para uma determinada distância de separação do que é para menores ou maiores distâncias. Se os spins são paralelos os dois átomos se repelem.

As forças de troca são uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Esse princípio diz que dois elétrons só podem ter a mesma energia se tiverem spins em estados diferentes [9]. Assim, dois átomos de hidrogênio podem se aproximar de forma que seus dois elétrons possuam velocidades muito próximas e ocupem aproximadamente a mesma região do espaço. O termo “Exchange”, ou troca, surge do fato que quando dois átomos estão muito

próximos considera-se o elétron 1 orbitando em torno do próton 1 e o elétron 2 orbitando em torno do próton 2. Mas elétrons são partículas indistinguíveis [9], portanto devemos considerar a possibilidade de os dois elétrons trocarem de lugar. Essa consideração introduz um termo adicional, a energia de troca, na expressão para a energia total de dois átomos.

A energia de troca é uma parte importante da energia total de muitas moléculas e da ligação covalente em muitos sólidos [9,10]. Heisenberg mostrou que no magnetismo a energia de troca também é de fundamental importância. Se dois átomos i e j possuem um momento angular de spin $S_i\hbar/2\pi$ e $S_j\hbar/2\pi$, respectivamente, então a energia de troca entre eles é dada por [9]:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_i S_j \cos\phi . \quad (2.6)$$

Sendo J_{ex} a integral de troca, que aparece no cálculo do efeito de troca, e ϕ é o ângulo entre os spins. Se J_{ex} for positiva, E_{ex} é mínima quando os spins forem paralelos ($\cos\phi = 1$) e é máxima quando eles forem antiparalelos ($\cos\phi = -1$). Se J_{ex} é negativa, a energia é mínima para um alinhamento antiparalelo dos spins. O ferromagnetismo é devido a um alinhamento dos momentos de spin de átomos adjacentes. Assim, um valor positivo para a integral de troca é condição necessária para que o ferromagnetismo ocorra [9,10].

O conhecimento de que as forças de troca são as responsáveis pelo ferromagnetismo e antiferromagnetismo levou a uma análise de porque alguns materiais são ferromagnéticos e outros não. Slater [10] mostrou que existe uma correlação entre a natureza da interação de troca, o sinal de J_{ex} , e a razão r_a/r_d , sendo que r_a representa a distância interatômica e r_d é o raio da camada incompleta d [10]. A curva da figura 2.3, geralmente chamada de curva de Bethe – Slater, ilustra a variação do valor da integral de troca em função da razão r_a/r_d . De acordo com essa curva, a interação de troca entre os momentos de dois átomos iguais muda quando eles se aproximam, sem que ocorra uma mudança no valor de r_d . Quando a razão r_a/r_d é grande, J_{ex} possui um valor pequeno e positivo. Com a diminuição dessa razão o valor de J_{ex} aumenta, favorecendo um alinhamento paralelo dos spins, passa por um valor máximo e então se torna negativo, favorecendo um alinhamento antiparalelo dos spins,

quando a razão r_a/r_d é pequena. Essa condição é chamada de antiferromagnetismo.

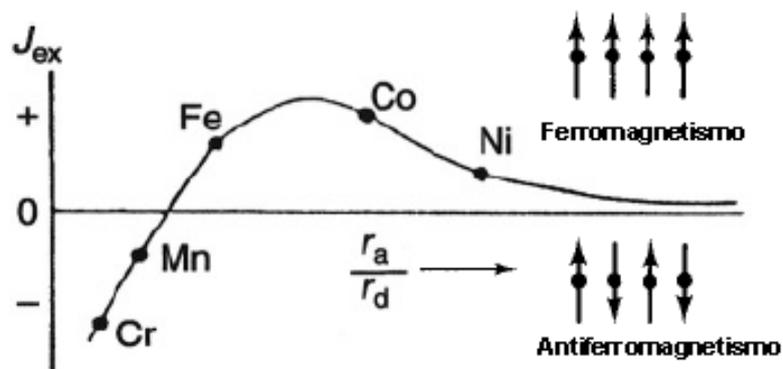


Figura 2.3 – Curva Bethe – Slater [9].

A curva Bethe – Slater têm tido sucesso em separar os materiais ferromagnéticos com a camada 3d parcialmente preenchida, como o Ni, Co e Fe, dos materiais antiferromagnéticos como o Mn e Cr. Essa curva também explica a existência de ligas ferromagnéticas constituídas por elementos que não possuem uma natureza ferromagnética, como a MnBi, a Cu_2MnSn e a Cu_2MnAl . Uma vez que, nessas ligas, os átomos de manganês estão mais longe uns dos outros do que em um material constituído somente por manganês, a razão r_a/r_d se torna grande o suficiente para fazer J_{ex} positivo e favorecer um alinhamento paralelo dos momentos de spin.

As forças de troca, além de favorecerem um determinado alinhamento no spin de átomos adjacentes, também influenciam no alinhamento dos spins dos elétrons. O que é a base da teoria de bandas de Stoner para o magnetismo.

2.2.2.3 A Teoria de Bandas de Stoner

A teoria de Stoner leva em conta o fato que quando átomos isolados são aproximados para formar um sólido os níveis de energia são alterados profundamente. Suponha que dois átomos de ferro, por exemplo, se aproximam. Quando a distância entre eles é muito grande, os seus níveis 1s,

cada um contendo dois elétrons, possuem a mesma energia. Quando eles se aproximam a uma distância tal que suas nuvens eletrônicas se superponham, o princípio de Pauli se aplica aos dois átomos prevenindo a formação de um nível 1s contendo quatro elétrons. Ao invés disso, o nível 1s se divide em dois níveis com dois elétrons cada com spins em estados diferentes. Da mesma forma, quando N átomos se aproximam para formar um sólido, cada nível de energia do átomo isolado se divide em N níveis, porque o princípio de Pauli se aplica aos N átomos, formando bandas de energia [9].

Nos metais de transição os elétrons mais distantes do núcleo estão nos níveis 3d e 4s. Esses níveis são os primeiros a se superporem uma vez que os átomos são aproximados. Quando a distância interatômica diminui para um dado valor de equilíbrio, os níveis 3d e 4s formam bandas de energia que se superpõem, como ilustra a figura 2.4. Como resultado dessa superposição entre as bandas 4s e 3d, os elétrons de valência, elétrons da última camada ocupada do átomo, ocupam parcialmente as bandas 3d e 4s. Por exemplo, o Ni, com 10 elétrons na camada de valência por átomo, possui 9.46 elétrons na banda 3d e 0.54 elétrons na banda 4s [9]. A banda 4s é larga, com uma baixa densidade de estados eletrônicos acessíveis. Já a banda 3d é estreita, mais com uma densidade de estados muito maior. Conseqüentemente, é energeticamente favorável que um elétron do nível 3d se transfira para o nível 4s ao invés de ocupar um estado vacante no nível 3d revertendo seu spin e assim aumentando a energia de troca.

Esse é o mecanismo responsável pelo preenchimento parcial das camadas 3d e 4s, nos metais de transição Fe, Ni e Co, o que permite o aparecimento de um momento magnético resultante nesses materiais. Já o nível de Fermi para o Cu e do Zn não está em uma região de superposição das bandas 3d e 4s, o que faz com que a energia necessária para o elétron saltar de banda seja maior do que do que o aumento da energia de troca e, com isso, a banda 3d é preenchida totalmente com um número de elétrons com spin “up” e “down” iguais, não permitindo o aparecimento de um momento magnético resultante [9,13].

Quando o material é formado por mais de um tipo de átomo a distribuição das bandas de energia muda completamente, e átomos que a

princípio não possuem um momento magnético resultante poderão vir a apresentá-lo.

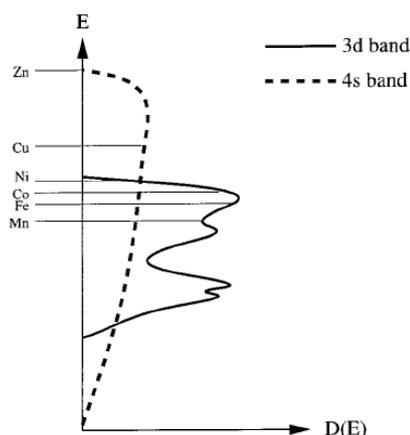


Figura 2.4 – Densidade de estados eletrônicos nas bandas de energia 3d e 4s. As linhas horizontais mostram as posições do nível de Fermi para o Zn, Cu, Co, Fe e Mn [13].

2.2.3 Ordenamentos Magnéticos e Magnetização

Inicialmente os momentos magnéticos, em materiais magnéticos, estão em um estado paramagnético, figura 2.5 (a), onde sua energia térmica é suficientemente alta para anular as interações de troca responsáveis pelo ferromagnetismo, no caso de J_{ex} ser positiva, favorecendo um alinhamento paralelo dos spins. Uma vez que o material atinge a temperatura de transição de fase, ou temperatura de Curie T_C , as interações de troca começam a dominar e ocorre o alinhamento ordenado dos momentos magnéticos, ou ferromagnetismo, figura 2.5 (b). Um material magnético divide-se em domínios com diferentes direções de magnetização, de modo a minimizar sua energia. A orientação desses domínios em uma mesma direção, ou magnetização, devido à aplicação de um campo magnético, \vec{H} , resulta em uma curva de histerese da magnetização em função do campo magnético aplicado, figura 2.6. O material magnético começa em um estado desmagnetizado e com o aumento do campo magnético a magnetização sai do zero até o seu valor de saturação, \vec{M}_s , quando o campo magnético é reduzido à zero. Depois da saturação a magnetização decai para \vec{M}_r , que é chamada magnetização remanescente. O

campo necessário para reduzir à magnetização a zero é chamado de campo coercitivo \vec{H}_c .

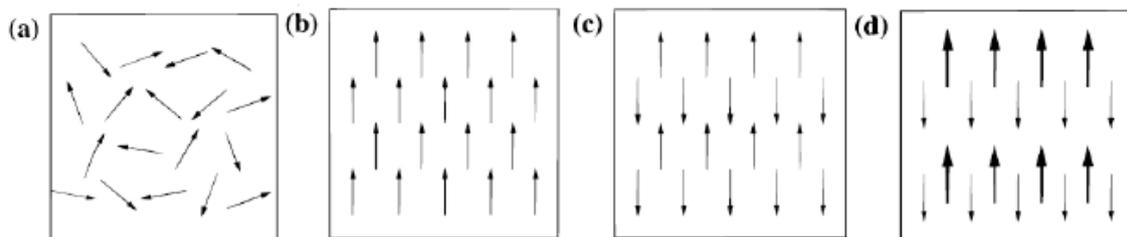


Figura 2.5 – Ordenamentos magnéticos (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético. [13]

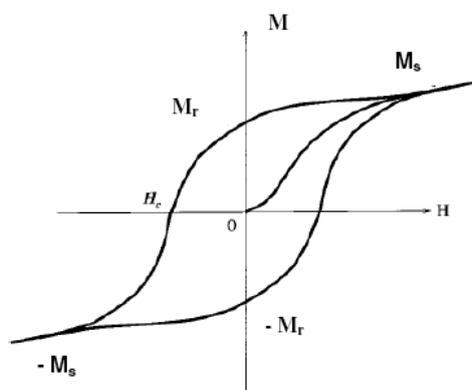


Figura 2.6 – Curva de histerese magnética para um material ferro ou ferrimagnético. [13]

Quando as interações de troca favorecem um alinhamento antiparalelo dos spins, ocorre o ordenamento antiferromagnético, figura 2.5 (c). Um material antiferromagnético pode ser visualizado como constituído de duas sub-redes magnéticas, A e B. No estado ordenado, os momentos magnéticos são paralelos na mesma sub-rede e antiparalelos quando pertencerem a sub-redes magnéticas diferentes. Desde que os momentos das duas sub-redes possuam a mesma magnitude e desde que sejam orientados em direções opostas, a magnetização total em um material antiferromagnético é nula. A temperatura de transição de fase antiferromagnética é chamada de temperatura de Néel, T_N .

Se a magnitude dos momentos magnéticos das sub-redes A e B não forem iguais, ocorrerá o ordenamento ferrimagnético, figura 2.5 (d). Os momentos magnéticos localizados nas sub-redes A e B, em um material ferrimagnético, possuem um ordenamento antiferromagnético. No entanto, os

sítios das sub-redes A e B são diferentes, o que resulta em um diferente número de átomos das sub-redes A e B por cela unitária ou em diferentes valores de momento magnético dessas sub-redes. Neste caso, o material possui uma magnetização resultante abaixo de T_N .

Nos materiais compostos por átomos magnéticos e não magnéticos, as interações que resultam em um alinhamento dos momentos magnéticos são feitas por meio de interações indiretas, as chamadas interações de supertroca, que ocorrem mediadas por átomos não magnéticos. Essas interações, geralmente, resultam em um alinhamento antiferromagnético. Contudo, dependendo de como os orbitais dos átomos magnéticos estão ocupados, podem resultar em uma interação ferromagnética.

2.2.4 Interação de Supertroca

As interações de troca nos óxidos são possíveis por meio do mecanismo de troca indireta, também chamado de supertroca [12]. Nesses materiais os íons de metais com carga positiva, os quais possuem momento magnético, estão muito longe uns dos outros para que as forças de troca diretas atuem. Ao invés disso, elas atuam indiretamente por meio de íons vizinhos. Por exemplo, dois íons Mn^{2+} são trazidos de uma distância muito grande para perto de um íon O^{2-} , como ilustra a figura 2.7 (a). Os momentos desses dois átomos em um primeiro momento não estão alinhados. Agora, quando um íon de manganês com spin no estado “up” se aproxima do íon de O^{2-} , que possui um elétron com spin no estado “up” e um no estado “down” resultando em um momento magnético resultante nulo, a parte de spin no estado “up” do íon de oxigênio será deslocada como na figura 2.7 (b), porque spins paralelos repelem uns aos outros. Se outro íon de manganês é trazido pela direita, ele é forçado a possuir o spin no estado “down” quando se aproxima do spin no estado “up” do íon de oxigênio, formado assim um alinhamento antiferromagnético [9].

As interações de supertroca possibilitam diversas formas de se arranjar os spins na rede de forma que exista um número igual de spins “up” e “down”, ou mesmo um alinhamento ferromagnético. A maneira como os spins irão se arranjar na rede depende de relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos.

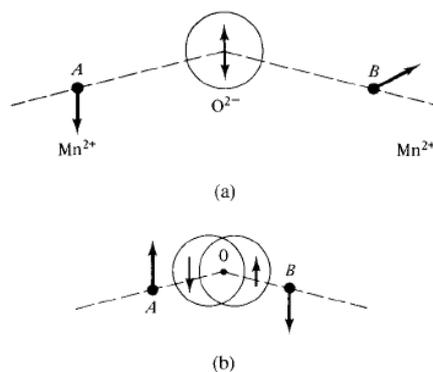


Figura 2.7 – Interação de Supertroca [9]

Como visto acima, se dois íons magnéticos com orbitais semi-preenchidos se acoplam por meio de um íon não magnético, as interações de troca resultam em um alinhamento antiferromagnético. Agora, em algumas circunstâncias, as interações de supertroca podem resultar em um alinhamento ferromagnético. Isso ocorre quando o acoplamento por meio do íon não magnético acontece entre um íon magnético com orbital ocupado e outro íon magnético com o orbital não ocupado [12]. Alguns possíveis ordenamentos antiferromagnéticos são ilustrados nas figuras 2.8 (a) – (d).

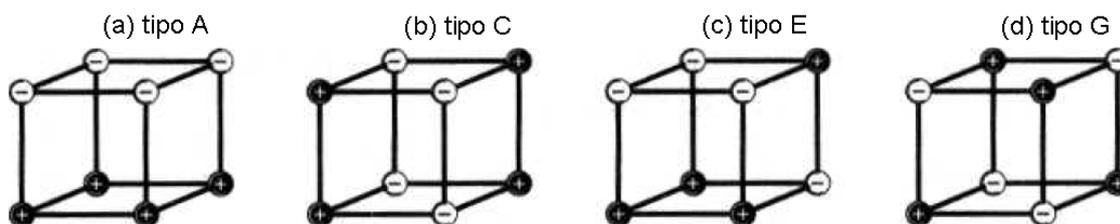


Figura 2.8 – Quatro tipos de ordenamentos antiferromagnéticos. Os dois possíveis estados de spin estão marcados com + e -.

Nas estruturas perovskita que possuem os átomos magnéticos arranjados em uma rede cúbica simples, o ordenamento tipo G, figura 2.8 (d), é muito comum, uma vez que as interações de supertroca fazem com que os primeiros vizinhos magnéticos se alinhem antiparalelamente. Esse é o caso para o ordenamento tipo G encontrado, por exemplo, no LaFeO_3 e no LaCrO_3 . A manganita LaMnO_3 apresenta um ordenamento antiferromagnético tipo A, figura 2.8 (a), com alinhamento ferromagnético alternado entre os planos (100). Isso ocorre devido às distorções de Jahn – Teller dos íons Mn^{3+} [12], que fazem com que as ligações Mn – O se alternem em longas e curtas. Os orbitais

de íons Mn^{3+} adjacentes são ocupados de modo diferente, e a interação de supertroca ocorre entre o íon com orbital ocupado e o não ocupado no plano (100). Desta forma, as interações dentro do plano (100) são ferromagnéticas, enquanto as interações entre íons fora do plano, devido a interação de supertroca convencional, são antiferromagnéticas.

A força do acoplamento antiparalelo entre íons metálicos depende, assim como a interação de troca direta, do ângulo da ligação $M - O - M$ e é geralmente maior quando o ângulo é 180° . Pequenos desvios de um acoplamento antiferromagnético ideal também existem. Em alguns materiais os spins de duas sub-redes não são totalmente antiparalelos, mais sim levemente inclinados, “canted”, como indicado na figura 2.9. O resultado é uma pequena magnetização em uma dada direção. De um certo ponto de vista pode-se dizer que esses materiais são ferromagnéticos; eles são compostos por domínios, que apresentam uma determinada magnetização, e também apresentam histerese magnética. Mas a curva de histerese não apresenta saturação, e quando são aplicados altos campos magnéticos externos a sua susceptibilidade magnética apresenta comportamento como a de um material antiferromagnético. Essa condição também é chamada de “weak ferromagnetism”, ou ferromagnetismo fraco [9,10,12].

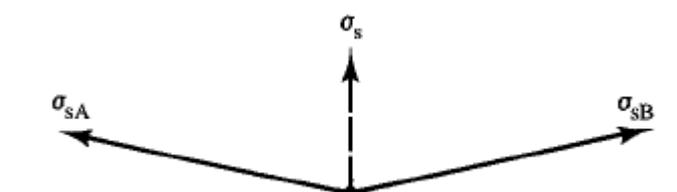


Figura 2.9 – Spins inclinados no “weak ferromagnetism” [9].

Além dos ordenamentos magnéticos, ou configurações de momentos magnéticos descritos até agora, existem muitos outros, principalmente, quando um mesmo material possui mais de um tipo de ordenamento magnético, frustração magnética [10,12], ou quando o tamanho das partículas do material possui forte influência, como no superparamagnetismo [10]. Em especial, duas outras configurações dos momentos magnéticos são de interesse neste trabalho. As espirais magnéticas e os vidros de spins.

2.2.5 Espirais Magnéticas

Nas estruturas chamadas ou caracterizadas como espirais magnéticas, os momentos magnéticos situados em um determinado plano sofrem uma variação periódica, em torno de um eixo, ao longo de uma direção arbitrária da rede cristalina [12,14]. As figuras 2.10 (a) – (e) ilustram algumas dessas estruturas magnéticas.

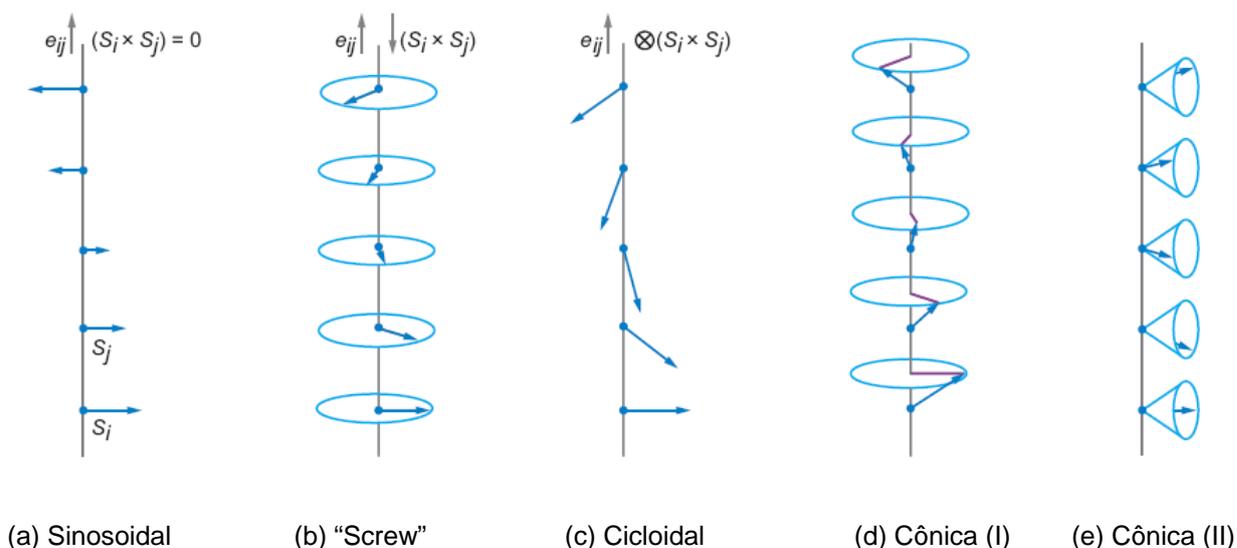


Figura 2.10 – Estruturas magnéticas espirais [14].

Na figura 2.10 e_{ij} é o vetor unitário que conecta os sítios vizinhos i e j , cuja direção de orientação é ao longo do vetor de propagação \vec{q} da estrutura espiral. O vetor de propagação \vec{q} é o vetor que liga um momento magnético localizado em um determinado ponto da rede até o próximo ponto da rede com um momento magnético de mesma orientação, como ilustra a figura 2.11.

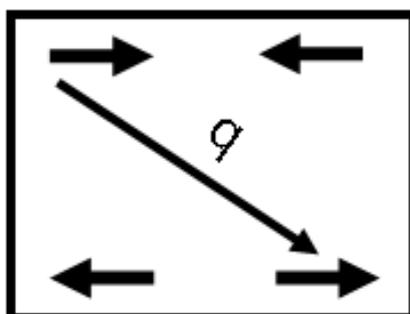


Figura 2.11 – Vetor de propagação $q = (1/2, 1/2, 0)$

O vetor $(\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ é paralelo ao eixo de rotação do momento magnético. Se o eixo de rotação dos momentos magnéticos for paralelo ao vetor de propagação, o arranjo dos momentos magnéticos se dá na forma de uma espiral “screw” ou parafuso, figura 2.10 (b). Quando o eixo de rotação dos momentos magnéticos for perpendicular ao vetor de propagação da espiral, o arranjo dos momentos magnéticos é da forma de uma espiral cicloidial, figura 2.10 (c). Um arranjo mais complicado é o da espiral cônica, a qual consiste em uma componente ferromagnética, um momento de spin fixo em uma posição, com um arranjo espiral na forma de parafuso, “screw” figura 2.10 (d), ou espiral cicloidial, figura 2.10 (e). Essas estruturas cônicas também podem ser obtidas quando se aplica um pequeno campo magnético externo nas estruturas espiral em forma de parafuso ou na espiral cicloidial.

2.2.6 Vidros de Spin

Os vidros de spin são arranjos aleatórios dos momentos magnéticos onde interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas competem entre si. Eles são caracterizados por uma temperatura definida, T_f , denominada de temperatura de congelamento, abaixo da qual os momentos magnéticos congelam e não apresentam um comportamento usual para o ordenamento magnético de longo alcance [12].

2.3 Materiais Ferroelétricos

Um material ferroelétrico possui, geralmente, a forma monocristalina ou policristalina. Ele apresenta uma polarização espontânea reversível mediante a aplicação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura [15,16]. Esse fenômeno foi descoberto em 1921 [15], quando Joseph Valasek estudava as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. Valasek relacionou as propriedades dielétricas desse material com as propriedades ferromagnéticas do ferro. Ele observou uma histerese na curva de polarização em função do campo elétrico aplicado e uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, denominada, assim como nos materiais

ferromagnéticos, de temperatura de Curie. Esse fenômeno foi chamado de ferroeletricidade em analogia ao ferromagnetismo.

2.3.1 Polarização e Relaxação Elétrica

A polarização elétrica se refere ao fenômeno do deslocamento relativo de cargas positivas e negativas em átomos ou moléculas, formando momentos de dipolo elétricos [16]. A orientação dos dipolos, ou a separação de portadores de carga, é causada por um campo elétrico externo e ocorre na direção desse campo. Assim, a polarização elétrica também pode ser vista como uma redistribuição de cargas no material causada pelo campo elétrico externo. O trabalho realizado para a redistribuição de cargas é devido a perda de energia potencial envolvida nesse processo, uma vez que a energia potencial total do sistema é menor depois da polarização do que antes [16].

A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume [16]:

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

sendo \vec{p}_i o i -ésimo momento de dipolo e V o volume da região que está sendo polarizada. O momento de dipolo está relacionado com o campo externo por meio de uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade, dada por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i \quad (2.8)$$

com \vec{E}_i representando o campo elétrico local na posição do átomo ou molécula. A polarização também pode ser relacionada ao campo elétrico por meio da equação:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.9)$$

na qual χ , chamada susceptibilidade elétrica, é uma propriedade do material que relaciona a facilidade com que esse material é polarizado na presença de um campo elétrico. A susceptibilidade elétrica é associada à permissividade por [16]:

$$\chi = \varepsilon - \varepsilon_0. \quad (2.10)$$

A permissividade elétrica de um material, geralmente chamada de constante dielétrica, relaciona como um meio é afetado pela presença de um campo elétrico. A constante dielétrica depende fortemente da frequência do campo elétrico aplicado e da estrutura química e imperfeições do material. Ela influencia outros fenômenos no meio como, por exemplo, a capacitância e a velocidade da luz.

A polarização depende dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de momentos de dipolo no material. Um material dielétrico é formado por átomos e moléculas que possuem um ou mais dos seguintes processos de polarização [16]:

- Polarização eletrônica: O campo elétrico causa uma deformação ou translação da distribuição original, simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas.
- Polarização atômica ou iônica: O campo elétrico faz com que átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados relativamente uns aos outros. Isso é essencialmente a distorção do modo normal de vibração da rede, e por isso às vezes é chamada de polarização vibracional.
- Polarização orientacional: Ocorre somente em materiais que consistem em moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. O campo elétrico causa uma reorientação dos dipolos na direção do campo.

As polarizações eletrônicas e atômicas ocorrem, majoritariamente, devido a distorções elásticas das nuvens eletrônicas e a vibrações de átomos e moléculas de uma determinada rede. Essas interações são fenômenos intramoleculares e as forças de restauração contra os deslocamentos são poucos dependentes da temperatura. No entanto, a polarização orientacional é um fenômeno ligado a rotação das moléculas, o que resulta em fricção

mecânica. A rotação de um dipolo em um material é como um corpo rotacionando em um fluido viscoso. Quando há uma força externa aplicada, campo elétrico, ele tende a mudar da posição de equilíbrio, e quando a força é removida ele relaxa e volta para a posição de origem. Esse processo é chamado de relaxação [15,16].

O mecanismo envolvido no processo de polarização orientacional envolve o movimento inelástico de partículas, e sua interação é um fenômeno intermolecular. Sendo assim, é extremamente afetado pela agitação térmica e pelo atrito com moléculas e átomos vizinhos [16].

Para altos campos, ou quando há um pouco de condutividade no material, ocorre uma polarização devido à migração de portadores de carga. Essa polarização é chamada de polarização espacial de cargas e pode ser dividida em polarização interfacial e polarização devido ao salto, “hopping”, de portadores de carga. A polarização interfacial é causada pela separação de cargas móveis positivas e negativas devido a um campo elétrico aplicado na interface de dois materiais. A polarização devido ao “hopping” acontece quando cargas localizadas saltam de um sítio para o sítio vizinho, superando uma barreira de potencial. Essa transição de cargas forma um momento de dipolo e, conseqüentemente, uma polarização [16].

Assim, a polarização total de um material é composta por quatro componentes :

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O + \vec{P}_D \quad (2.11)$$

sendo, \vec{P}_E , \vec{P}_I , \vec{P}_O e \vec{P}_D , respectivamente, as polarizações eletrônica, atômica, orientacional e de cargas espaciais. Para materiais ferroelétricos ocorre também a polarização espontânea, que é a presença de dipolos orientados na direção do campo elétrico após o mesmo ser removido.

Quando se aplica campos elétricos variáveis no tempo em meios dielétricos, a constante dielétrica se torna uma grandeza complexa, dada por [16]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.12)$$

Sendo ε' a permissividade dielétrica relativa e ε'' o fator de perda, relacionado com a dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos.

Geralmente, a perda dielétrica é determinada por meio de um parâmetro conhecido como tangente de perda, dado por [16]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.13)$$

sendo δ o ângulo de perda.

Os processos de polarização e despolarização eletrônica e atômica ocorrem em tempo muito curtos, 10^{-12} s [16]. Enquanto que o tempo necessário para a polarização e despolarização orientacional, de “hopping” e de cargas espaciais são um tanto mais longos e o intervalo de tempo em que esse processo ocorre é maior e dependente do meio dielétrico [15,16]. Esses processos são chamados de processos de relaxação, pois envolve tempos de relaxação, que é o tempo necessário para que uma força restauradora traga o sistema para sua posição de origem. A figura 2.12 ilustra o tempo necessário para que ocorra a polarização para diversos processos.

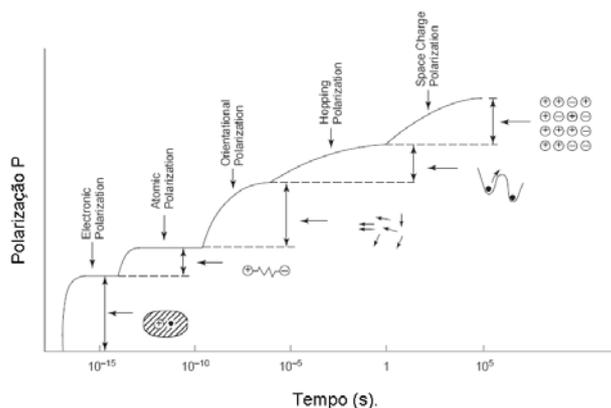


Figura 2.12 – Tempo de polarização e despolarização para diferentes processos [16].

2.3.2 Ferroeletricidade

Um cristal é ferroelétrico quando possui dois ou mais estados de polarização espontânea orientados, na ausência de um campo elétrico, que podem ser revertidos pela aplicação de um campo elétrico. Quaisquer dois estados orientados são idênticos na estrutura do cristal e diferem somente no sentido do vetor polarização [15].

A ferroeletricidade é caracterizada principalmente por meio da curva de histerese ferroelétrica, figura 2.13, da polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico externo oscilante (AC). Enquanto que em um material dielétrico a polarização cresce linearmente com o campo aplicado, de maneira que a permissividade não depende da intensidade do campo [16], os ferroelétricos, a partir de um determinado valor de campo aplicado, apresentam uma dependência não linear da polarização com o campo elétrico [15,16]. Com a aplicação de um campo elétrico os momentos de dipolo de um material ferroelétrico tendem a se orientar na direção desse campo, aumentando a polarização, até que o campo atinja uma determinada intensidade na qual todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção do campo, situação essa chamada de polarização de saturação, P_s . Uma vez que o campo elétrico é removido, muitos dipolos permanecem na orientação imposta a eles, fazendo com que haja uma polarização remanescente, P_r . Para que haja a reorientação desses dipolos em outra direção é necessário reverter o sentido do campo elétrico, com uma intensidade suficiente para que a polarização se torne nula novamente. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercitivo, E_c . Com o aumento contínuo do campo elétrico a situação de polarização de saturação é alcançada e o ciclo de histerese pode ser completado, revertendo novamente o campo elétrico.

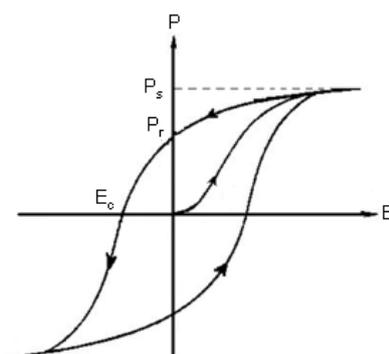


Figura 2.13 – Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal

2.3.3 Domínios Ferroelétricos

Ao se considerar um determinado volume de um cristal e não somente a cela unitária de um material ferroelétrico, percebe-se que esse volume está dividido em diversas regiões, cada qual polarizada em uma direção de forma a

minimizar a energia do cristal, sendo que a resultante dessa polarização é zero. Essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos [15,17]. Para polarizar esse volume, fazer com que todos os domínios se alinhem na mesma direção, é necessário aplicar um campo elétrico para forçar os domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo. Após a remoção deste, uma polarização remanescente é mantida no material, como ilustrado na figura 2.14.

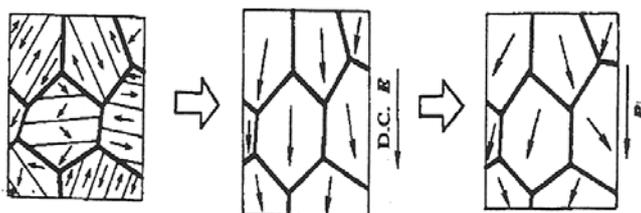


Figura 2.14 – Polarização de domínios ferroelétricos [17].

2.3.4 Fundamentos da Ferroeletricidade

A ferroeletricidade, em contraste com o magnetismo, possui diferentes mecanismos que levam ao ordenamento ferroelétrico e, portanto, diferentes tipos de ferroeletricidade.

Os primeiros trabalhos a cerca de materiais ferroelétricos focavam no sal de Rochelle, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Embora que os estudos do sal de Rochelle tenham sido essenciais para estabelecer as propriedades básicas dos materiais ferroelétricos, a sua estrutura complexa e o grande número de íons por cela unitária tornou difícil estabelecer uma teoria para a ferroeletricidade a partir de resultados experimentais obtidos com esse material [15]. Os ferroelétricos mais estudados e utilizados hoje em dia são os óxidos com estrutura perovskita, ABO_3 , os quais possuem como fase prototípica a estrutura cúbica ilustrada na figura 2.1 [4,6,15]. Abaixo da temperatura de Curie ocorre, nesses materiais, uma transição estrutural para uma fase menos simétrica, acompanhada por um deslocamento para fora do centro de simetria do cátion B [15,16]. A polarização espontânea, geralmente, é o resultado do dipolo elétrico formado por esse deslocamento [4,15]. A estrutura perovskita, relativamente simples se comparada à estrutura do sal de Rochelle, e seu baixo número de átomos por cela unitária, tornou possível um detalhado estudo teórico de

ferroelétricos com essa estrutura, o que resultou em um bom entendimento dos fundamentos da ferroeletricidade [15].

Em 1992, Cohen [4] usou cálculos de primeiros princípios para investigar a ferroeletricidade em dois ferroelétricos com estrutura perovskita, o BaTiO_3 e o PbTiO_3 . Ambos os materiais apresentam uma fase cúbica a altas temperaturas. O PbTiO_3 passa por uma transição de fase de cúbica, não ferroelétrica, para tetragonal, ferroelétrica, a aproximadamente $493\text{ }^\circ\text{C}$, com polarização ao longo da direção $[001]$, figura 2.15 (a). Já o BaTiO_3 sofre várias transições estruturais, de uma fase não ferroelétrica cúbica, para as fases ferroelétricas tetragonal, ortorrômbica e rhombohedral. Na fase rhombohedral a polarização é direcionada ao longo da direção $[111]$ da cela unitária, figura 2.15 (b). Cohen mostrou que, em ambos os casos, a hibridização entre os estados $\text{Ti } 3d$ e $\text{O } 2p$ é essencial para a estabilização da distorção ferroelétrica, uma vez que são formadas ligações covalentes com caráter direcional. No BaTiO_3 , as interações $\text{Ba} - \text{O}$ são majoritariamente de natureza iônica, enquanto que no PbTiO_3 ocorre uma hibridização entre os estados $\text{Pb } 6s$ e $\text{O } 2p$, resultando em uma alta polarização do íon Pb , que estabiliza a fase tetragonal ao invés da rhombohedral, como no BaTiO_3 .

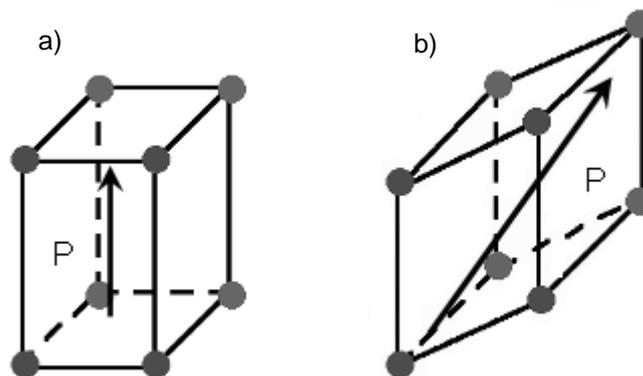


Figura 2.15 – Fases (a) Tetragonal polarizada na direção $[001]$ e (b) rhombohedral polarizada na direção $[111]$.

Antes dos trabalhos de Cohen [4,18] não havia uma compreensão da natureza da ferroeletricidade nas perovskitas e nem porque materiais com estruturas semelhantes, como o BaTiO_3 e o PbTiO_3 , apresentam propriedades ferroelétricas muito diferentes. Agora se entende que para as perovskitas ferroelétricas, em geral, a hibridização do cátion B com o oxigênio é essencial

para enfraquecer as repulsões de curto alcance e estabelecer a fase ferroelétrica. A maioria das perovskitas ferroelétricas possuem cátions B cujos primeiros estados desocupados são os da camada 3d, exemplos são o Ti^{4+} , o Nb^{5+} , o Zr^{4+} , etc., o que permite uma hibridização entre essas camadas e os íons de oxigênio. Assim, uma camada 3d desocupada é condição necessária para o surgimento da ferroeletricidade em grande parte das perovskitas ferroelétricas. Quando ocorre a hibridização do cátion A com os íons de oxigênio, as interações B – O são indiretamente modificadas [4]. Isso é o que difere a natureza da ferroeletricidade no $BaTiO_3$ e no $PbTiO_3$. Portanto, dependendo das características do cátion A, ele pode alterar significativamente a ferroeletricidade de um material, mesmo quando a polarização ferroelétrica for devido ao deslocamento do cátion B em relação aos oxigênios que o cercam.

A transição para uma fase ferroelétrica a outra paraelétrica pode ser descrita por duas fenomenologias complementares que caracterizam a ferroeletricidade como sendo ordem – desordem ou displaciva [15]. O cátion B em uma perovskita ferroelétrica deve sempre poder se deslocar ao longo de uma das direções da rede cristalográfica de modo a minimizar sua energia. Dessa maneira, a posição do cátion B entre os íons de oxigênio é caracterizada por um duplo poço, ou múltiplos poços de potencial, como ilustrado na figura 2.16.

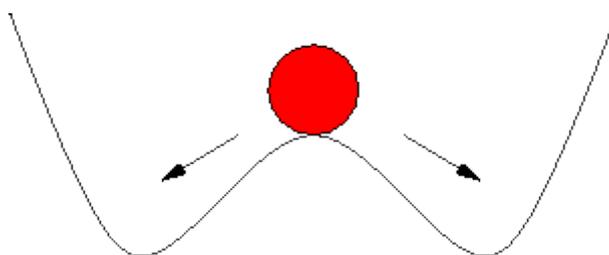


Figura 2.16 – Potencial característico de um poço duplo em função da posição do íon na direção da polarização espontânea.

No modelo ordem – desordem, o cátion B sempre é deslocado ao longo de uma das diagonais da estrutura perovskita cúbica, figura 2.1. A altas temperaturas, acima da temperatura de Curie, deslocamentos em todas as direções são permitidos [15], enquanto que em baixas temperaturas, abaixo da

temperatura de Curie, todos os deslocamentos na rede se dão na mesma orientação, se a simetria for rhomboedral, ou em duas ou três orientações preferenciais, se as simetrias forem a tetragonal ou ortorrômbica, respectivamente [15].

Nos materiais ferroelétricos displacivos pode-se descrever a transição ferroelétrica pelo modelo de “soft-mode”, ou modo “soft” [15]. Nesse modelo o deslocamento do cátion B só ocorre a baixas temperaturas. Acima da temperatura de Curie, existem forças restauradoras que tendem a manter os cátions B nos centros de simetria se esses forem deslocados. Com a redução da temperatura, os fônons associados com essas forças restauradoras, o chamado “soft-mode phonon”, enfraquece, até que na temperatura de Curie a sua frequência seja zero e o deslocamento do cátion B para fora do centro de simetria, formando um dipolo elétrico, ocorre espontaneamente [15].

Desse modo pode-se dizer que nos ferroelétricos displacivos os dipolos elétricos somem na fase paraelétrica, enquanto que nos ferroelétricos de ordem – desordem ainda há dipolos elétricos na fase paraelétrica, entretanto, na média esses dipolos se cancelam [15].

2.4 Conclusões

Apesar de existirem diferentes tipos de ordenamentos magnéticos, há duas teorias que são capazes de explicar a origem do magnetismo. A teoria do momento magnético localizado e a teoria de bandas, ou dos elétrons itinerantes. Em ambas as teorias uma condição necessária é que de alguma forma as camadas d, ou f para os elementos terras raras, estejam semi-preenchidas, de modo que haja um momento magnético resultante. Sendo que os diferentes ordenamentos magnéticos irão depender dos elementos que constituem o material, da sua estrutura e das interações entre primeiros e próximos vizinhos.

Os materiais ferroelétricos tecnologicamente mais importantes são, geralmente, óxidos com estrutura perovskita, os quais contêm íons de metais de transição, como o Ti^{4+} , o Ta^{5+} , e o W^{6+} , no sítio B da estrutura perovskita, figura 2.1. Esses íons possuem a camada d desocupada, que permite a

formação de ligações covalentes de caráter direcional com os íons de oxigênio. Assim, uma camada d desocupada parece ser um pré requisito para a ferroeletricidade nesses materiais, embora não signifique que toda perovskita com camada d desocupada seja ferroelétrica.

Desse modo parece haver certa incompatibilidade entre o magnetismo e a ferroeletricidade. Esse tema será discutido com mais detalhes no capítulo 3, onde serão discutidas também outras formas de ferroeletricidade que permitem que a ferroeletricidade e o magnetismo coexistam em uma mesma fase.

2.5 Referências Bibliográficas

-
- [1] King G e Woodward P M 2010 *J. Mater. Chem* **20** 5785.
- [2] Allen P B, Berger H, Chauvet O, Forro L, Jarlborg T, Junod A, Revaz B e Santi G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4393.
- [3] Kimura T, Goto T, Shinlani H, Ishizaka K, Arima T e Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55.
- [4] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136.
- [5] Atou T, Chiba H, Ohoyama K, Yamaguchi Y e Syono Y 1999 *J. Solid State Chem.* **145** 639.
- [6] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797.
- [7] Chiang Y, Birnie D III e Kingery W D 1997 *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons.
- [8] Bhalla A S, Guo R e Roy R 2000 *Mat. Res. Innovat.* **4** 3.
- [9] Cullity B D 1972 *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company.
- [10] Buschow K H J e Bôer F R 2004 *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* Kluwer Academic Publishers.
- [11] Stoner E C 1933 *Philos. Mag.* **15** 1080.
- [12] Blundell S 2001 *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press.
- [13] Hill N 2000 *J. Phys. Chem. B.* **104** 6694.
- [14] Kimura T 2007 *Annu. Ver. Mater. Res* **37** 413.
- [15] Lines M E e Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press Oxford.
- [16] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press.

[17] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials*, North – Holland.

[18] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416.

3 Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

Materiais multiferroics são definidos como aqueles que apresentam mais de uma propriedade ferróica na mesma fase, ou seja: ferromagnetismo, e/ou ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade [1]. A definição de materiais multiferróicos pode ser expandida para incluir materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [1,2]. Este capítulo será focado nos materiais multiferróicos que apresentam propriedades ferroelétricas e magnéticas, os denominados multiferróicos magnetoelétricos, que a partir de agora serão chamados somente de multiferróicos. Será feita uma breve discussão a cerca da história desses materiais, condições de coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo e do efeito magnetoelétrico. E por fim, serão discutidos três mecanismos responsáveis pela ferroeletricidade: par isolado de elétrons, “Lone Pair”, ordenamento de carga e ferroeletricidade induzida por ordenamento magnético.

3.1 História

Em 1865, James Clerk Maxwell propôs quatro equações que governam a dinâmica de campos elétricos, campos magnéticos e cargas elétricas. Essas equações são conhecidas como as equações de Maxwell. Elas mostram que as interações magnéticas e o movimento de cargas estão intrinsecamente ligados. No entanto, ordenamentos elétricos e magnéticos em sólidos eram considerados separadamente, uma vez que, como visto no capítulo anterior, cargas elétricas e íons são os responsáveis pelas propriedades elétricas, enquanto que os spins controlam as propriedades magnéticas. A idéia que cristais poderiam apresentar simultaneamente propriedades magnéticas e elétricas se originou provavelmente com Pierre Curie em 1894 [3], mas nada havia sido observado experimentalmente. Depois da descoberta da ferroeletricidade por Valasek em 1921 [4], várias supostas descobertas de propriedades magnetoelétricas foram feitas por Perrier [5], mas em materiais como o Ni e o Fe, o que se sabe hoje ser impossível. As primeiras evidências

concretas de propriedades magnetoelétricas surgiram com Landau e Lifshitz em 1957 quando eles propuseram, em um volume do seu curso de física teórica cujo título é “Electrodynamics of the Continuum Media” [6], que um acoplamento entre um campo elétrico e magnético em um meio poderia causar, por exemplo, uma magnetização proporcional a um campo elétrico, sendo que esse fenômeno só poderia ocorrer para certas simetrias cristalinas. Dzyaloshinskii, em 1959 [7], compreendeu o fenômeno descrito por Landau e Lifshitz como um termo linear na energia livre de Gibbs, ou seja:

$$G(P, M, T) = \alpha_{ij} P_i M_j. \quad (3.1)$$

Na equação (3.1) P_i é a polarização, M_j a magnetização e α_{ij} foi chamado de coeficiente magnetoelétrico linear. Dzyaloshinski também previu esse efeito para o Cr_2O_3 , o que foi observado experimentalmente por Astrov [8], e conhecido hoje como efeito magnetoelétrico.

A observação de Astrov foi seguida pela descoberta do efeito magnetoelétrico em diversos materiais e pela classificação de grupos de simetria que permitem esse efeito. No entanto, os materiais descobertos até então eram impraticáveis para aplicações, pois, em sua maioria, possuíam propriedades elétricas e magnéticas muito fracas, como o Cr_2O_3 , ou apresentavam o efeito em temperaturas extremamente baixas, como as boracitas estudadas por Schmid [9]. Enquanto isso, o grupo de Smolenskii, em Leningrado, estudava a ferrita de bismuto, BiFeO_3 , que apesar de apresentar propriedades elétricas e magnéticas a temperatura ambiente, também era impraticável para aplicações, uma vez que na época não foi possível crescer monocristais e as cerâmicas apresentavam uma condutividade elétrica muito alta [10]. A falta de materiais com potencialidades para aplicações fez com que o estudo desses materiais diminuísse nos anos setenta, o que só foi retomado no final dos anos noventa em diante principalmente devido a três eventos. Um deles foi que o problema de o porquê da coexistência entre magnetismo e ferroeletricidade ser um fenômeno tão raro começou a ser estudado teoricamente [11]. Os outros dois foram descobertas experimentais em dois sistemas multiferróicos diferentes.

Em 2003 o grupo de Ramesh conseguiu crescer filmes finos de BiFeO_3 , que apresentaram propriedades multiferróicas muito superiores às das

cerâmicas [12]. A segunda descoberta experimental que impulsionou os estudos dos materiais multiferróicos, que também ocorreu em 2003, foi à descoberta de uma nova classe de multiferróicos nos quais o magnetismo e a ferroeletricidade não apenas coexistem, mas o magnetismo faz com que apareça a ferroeletricidade. Tokura e Kimura descobriram esse fenômeno no TbMnO_3 [13] e Cheong achou um efeito similar no TbMn_2O_5 [14]. Outra descoberta importante foi, em 2007, quando monocristais de BiFeO_3 foram crescidos na França [15], o que permitiu confirmar as propriedades multiferróicas observadas nos filmes finos e mostrar que são propriedades intrínsecas do BiFeO_3 . Essas descobertas foram um grande estímulo para a retomada nas pesquisas, tanto na área da física fundamental como para aplicações tecnológicas, e fizeram com que hoje o campo de multiferróicos seja uma área da física do estado sólido estudada amplamente e com grandes possibilidades para aplicações práticas.

3.2 Efeito Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico (ME), na sua definição mais geral, denomina o acoplamento entre o campo magnético e o campo elétrico na matéria [1,5,11,16,17]. O efeito magnetoelétrico é tradicionalmente descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos do campo magnético aplicado, \vec{H} , e do campo elétrico aplicado, \vec{E} [16].

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i \\
 & - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

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

Os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} representam o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico quadrático.

Pode-se estabelecer o efeito magnetoelétrico na forma de $P_i(H_j)$ ou $M_i(E_j)$ diferenciando a equação (3.2) em relação à E_i e em seguida fazendo $E_i = 0$. Para obter:

$$P_i(\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \quad (3.3)$$

Ou então diferenciar a equação (3.2) em relação a H_i e em seguida fazendo $H_i = 0$, obtendo:

$$M_i(\vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (3.4)$$

As equações (3.3) e (3.4) são as equações básicas para o efeito magnetoelétrico linear e quadrático, pois nelas estão todos os coeficientes magnetoelétricos e, a menos de uma constante, a polarização depende somente do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende somente do campo elétrico.

Um multiferróico que seja ferromagnético e ferroelétrico é um ótimo candidato a apresentar um alto coeficiente magnetoelétrico linear. Isso acontece porque geralmente materiais ferroelétricos e ferromagnéticos possuem altas permissividades elétricas e permeabilidades magnéticas, e o coeficiente magnetoelétrico, α_{ij} , está ligado com ϵ_{ii} e μ_{jj} por meio da equação [16,17]:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (3.5)$$

A maioria dos materiais magnetoelétricos possui valores pequenos de ϵ_{ii} ou μ_{jj} , ou mesmo de ambas. Em função disso, o efeito magnetoelétrico linear também será pequeno, equação (3.5). No entanto, essa restrição não se aplica para o acoplamento de maiores ordens, como o efeito magnetoelétrico quadrático descrito pelos tensores β_{ijk} e γ_{ijk} . Altos coeficientes magnetoelétricos são obtidos em materiais com uma fase magnética e outra elétrica, os chamados compósitos, que podem ser laminados ou granulares

[16]. Nesses materiais o acoplamento magnetoelétrico é se dá por meio da magnetostricção ou piezomagnetismo e eletrostricção ou piezoeletricidade [16]. A intensidade desse acoplamento não está restrita pela equação (3.5), e os materiais compósitos têm apresentado uma magnitude no efeito magnetoelétrico superiores a dos materiais monofásicos.

O efeito magnetoelétrico pode ser observado indiretamente e/ou diretamente. Indiretamente ele é observado quando ocorre alguma mudança ou anomalia na magnetização perto da temperatura de transição ferroelétrica ou na permissividade perto da transição de fase magnética [17]. Para observá-lo diretamente é necessário obter uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético aplicado. Essa resposta elétrica pode ser medida em termos de corrente ou tensão elétrica.

3.3 Incompatibilidade entre Ferroeletricidade e Magnetismo

Existe uma grande diferença entre propriedades elétricas e magnéticas em um cristal, o que é resultado do diferente comportamento das cargas e correntes com respeito à inversão temporal e espacial. Sendo assim, se $\rho(x, y, z)$ e $j(x, y, z)$ forem às densidades de carga e de corrente em qualquer ponto de um cristal, ou seja, as funções que definem a estrutura eletrônica e a magnética de um cristal, respectivamente. Quando t é substituído por $-t$, j muda de sinal, se com isso não for percebida nenhuma mudança, segue que $j=0$ e, portanto não só a densidade de corrente, mas também o campo magnético e o momento magnético no cristal são nulos. Cristais nos quais isso acontece não possuem uma estrutura magnética [6].

A densidade de carga ρ , por outro lado, é invariante na mudança de $t \rightarrow -t$ e, portanto não há razão para que ρ seja nulo e sempre haverá uma estrutura eletrônica no cristal [6]. Agora para uma inversão espacial, $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, a densidade de corrente j é invariante, enquanto a densidade de carga ρ muda.

Pode-se pensar no momento magnético \vec{m} representado classicamente como sendo devido a uma carga que traça uma órbita circular, como ilustrado na figura 3.1 (a). Uma inversão espacial não produz mudança, mas uma inversão temporal muda o sentido da órbita da carga e, portanto, muda o sentido de \vec{m} . O momento de dipolo elétrico \vec{p} pode ser representado como devido a uma carga pontual positiva que se encontra assimetricamente dentro de uma cela unitária cristalográfica. Nesse caso, a inversão temporal é invariante enquanto uma inversão espacial muda o sentido de \vec{p} , com ilustrado na figura 3.1 (b).

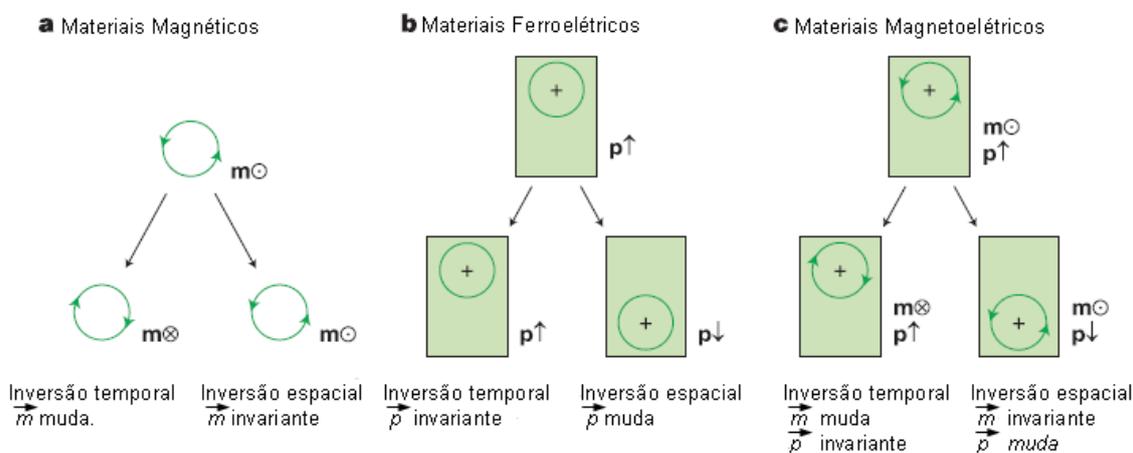


Figura 3.1 – Inversão de simetria espacial e temporal em materiais ferrícos [17].

Desse modo, a primeira incompatibilidade entre a ferroeletricidade e o magnetismo está relacionada com a simetria. Para que ocorra a ferroeletricidade é necessário que a inversão espacial não seja uma operação invariante, mas um inversão temporal pode ser. Uma polarização espontânea não irá ocorrer a menos que uma distorção estrutural, da fase simétrica paraelétrica, quebre a inversão de simetria espacial. Já uma quebra de simetria na inversão temporal é pré-requisito para o magnetismo e para o ordenamento dos spins, enquanto que uma inversão de simetria espacial se aplica a maioria dos materiais magnéticos, mas não é um pré-requisito. Assim, para um material possuir ambas as propriedades, este deve ser assimétrico segundo inversões temporais e espaciais, figura 3.1 (c). Dentro dos 122 grupos pontuais magnéticos de Subnikov, apenas 13 grupos, ou seja: 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6 e 6m'm', permitem o aparecimento simultâneo de

polarização e magnetização espontâneas [5,11]. Essa restrição na simetria cristalográfica contribui para o fato de que multiferróicos são raros na natureza. Além disso, é conhecido que mesmo alguns materiais que pertencem a um dos 13 grupos citados acima não são multiferróicos. Portanto, há outros fatores para a incompatibilidade entre ferroeletricidade e magnetismo, além da simetria cristalina.

Outra incompatibilidade entre materiais ferroelétricos e magnéticos se deve a origem dessas duas propriedades, sendo que grande parte dos materiais ferroelétricos, como visto no capítulo anterior, possuem estrutura perovskita, ABO_3 , com metais de transição com o orbital d vazio ocupando o sítio B. A hibridização desses íons com os íons de oxigênio é que permite a ferroeletricidade. Nos óxidos magnéticos, com estrutura perovskita, os íons de metais de transição no sítio B são parcialmente preenchidos, como no Cr^{3+} , no Mn^{3+} e no Fe^{3+} . A diferença em como se preenche a camada d dos íons de metais de transição, o que é fator necessário para o surgimento tanto da ferroeletricidade como do magnetismo, também faz com que esses dois ordenamentos sejam mutuamente excludentes.

Essas incompatibilidades, simetria e ocupação da camada d, fazem com que os materiais multiferróicos sejam raros. Na verdade, muitos poucos existem na natureza ou foram sintetizados em laboratório. Além dessas duas incompatibilidades, outro fator que dificulta o estudo desses materiais é que os materiais ferroelétricos devem ser isolantes, ou um campo elétrico aplicado na amostra iria induzir uma corrente elétrica em vez de uma polarização. Já os materiais magnéticos geralmente são condutivos, e desse modo ainda há o problema de sintetizar materiais multiferróicos que sejam isolantes para que o estudo de ambas as propriedades e do acoplamento magnetoelétrico seja possível.

Apesar das incompatibilidades e das dificuldades no estudo dos materiais multiferróicos, muitas teorias e resultados experimentais indicam essa coexistência. Um exemplo, já citado, são as equações de Maxwell, as quais governam a dinâmica de campos elétricos, magnéticos e das cargas elétricas, que dizem que mesmo sendo fenômenos independentes, campos elétricos e magnéticos estão intrinsecamente acoplados entre si. De forma que, um campo magnético variável produz uma corrente elétrica, e uma corrente elétrica

produz um campo magnético. Ocorre também uma equivalência entre as equações que governam a eletrostática e magnetoestática em um meio polarizável, o que explica as similaridades na física dos materiais ferroelétricos e magnéticos, como o comportamento de histerese devido a um campo externo, anomalias nas temperaturas críticas e a estrutura de domínios. Esses fenômenos e similaridades indicam a possibilidade da integração da ferroeletricidade e do magnetismo em uma mesma fase. Como será visto adiante, para que essa coexistência ocorra são necessários outros mecanismos, ou configurações, além da camada d desocupada de íons de metais de transição no sítio B de estruturas perovskitas, para que ocorra a ferroeletricidade.

3.4 Mecanismos para a Coexistência de Ferroeletricidade e Magnetismo

Como mencionado anteriormente, perovskitas oxidas ferroelétricas necessitam que o íon de metal de transição do sítio B possua um orbital d vazio para que possa ocorrer a hibridização com os íons de oxigênio. Essa forma de estrutura eletrônica exclui o magnetismo. A forma mais simples para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo seria sintetizar materiais que contenham separadamente as duas propriedades. Geralmente, se misturam materiais não centro simétricos, que possuam fortes respostas dielétricas e ferroelétricas, com íons magnéticos. Como exemplo de multiferróico dessa forma pode-se citar o $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, o qual contém grupos ferroelétricos BO_3 e íons magnéticos Fe^{3+} [18]. Para a obtenção de perovskitas multiferróicas, misturou-se, no sítio B da estrutura perovskita, íons de metais de transição magnéticos com íons de metais de transição com a camada d vazia, ou seja, substituindo parcialmente íons com a configuração d^0 por íons magnéticos mantendo a estrutura perovskita estabilizada, de forma que os íons magnéticos e os íons com configuração d^0 favoreçam, separadamente, um ordenamento magnético e um ferroelétrico. Um típico, e provavelmente o mais estudado, multiferróico dessa forma é o $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ (PFN), no qual os íons Nb^{5+} são ferroeletricamente ativos, enquanto os íons Fe^{3+} são magnéticos. O PFN

possui uma temperatura de Curie de ~ 385 K [19] e uma temperatura de Néel de ~ 143 K [20], e apresenta ainda excelentes propriedades ferroelétricas, tais como uma polarização de saturação de aproximadamente ~ 65 C/cm² para filmes finos [21]. No entanto, as temperaturas de transição ferroelétrica e magnética estão longe uma da outra, uma vez que os dois ordenamentos se originam de diferentes íons, o que resulta em um fraco acoplamento entre esses dois ordenamentos [16,21].

Outras perovskitas multiferróicas são aquelas onde o sítio A é usualmente ocupado por cátion com configuração $(ns)^2$, como o Bi^{3+} e o Pb^{2+} , os quais favorecem a estabilidade de estruturas ferroelétricas [1,17], e ao mesmo tempo o sítio B é ocupado por íons magnéticos, os quais originam o magnetismo. Multiferróicos dessa forma evitam a regra de exclusão da ferroeletricidade e magnetismo, uma vez que a ferroeletricidade provém de íons no sítio A, enquanto o magnetismo provém de íons no sítio B. No entanto, da mesma forma que para o PFN, o acoplamento entre os dois ordenamentos é fraco porque os mecanismos microscópicos que originam a ferroeletricidade e o magnetismo são fisicamente muito diferentes. Uma eventual solução para esse problema seria encontrar uma forma de ferroeletricidade que seja originada intrinsecamente por um ordenamento especial de spins. O que tornaria possível não somente uma efetiva combinação entre os dois ordenamentos, mas também o controle mútuo desses dois ordenamentos. Felizmente, nos últimos anos, alguns novos multiferróicos, nos quais a ferroeletricidade é induzida por uma distorção geométrica e um ordenamento helicoidal/cônico dos spins, ou por uma estrutura com ordenamento de carga “Charge Ordering”, foram sintetizados. Nesta seção serão discutidos esses dois mecanismos que originam a ferroeletricidade nesses materiais multiferróicos, assim como a ferroeletricidade devido a ocupação do sítio A de estruturas perovskitas com íons de configuração $(ns)^2$, ou ferroeletricidade devido ao “Lone Pair”.

3.4.1 Ferroeletricidade devido a um par de elétrons isolado “Lone Pair”.

Além da hibridização dos íons de metais de transição que ocupam o sítio B de estruturas perovskitas, com os oxigênios vizinhos, a presença de íons no sítio A com configuração $(ns)^2$, ou seja, dois elétrons na camada de valência,

pode favorecer a quebra de simetria de inversão espacial, e assim estabilizar o ordenamento ferroelétrico. Em geral, esses íons com dois elétrons na camada de valência participam de ligações químicas usando estados hibridizados (sp) tais como sp^2 e sp^3 , como no caso do $PbTiO_3$ [22]. No entanto, essa tendência não é sempre verdadeira e, em alguns materiais, esses dois elétrons da camada de valência não participam de nenhuma ligação [23,24]. Esses elétrons são chamados de elétrons isolados ou “Lone Pair”. Os íons Bi^{+3} e Pb^{+2} são conhecidos por apresentarem esse par de elétrons isolados, que de um ponto de vista fenomenológico resulta em uma alta polarizabilidade desses íons, resultando ou aumentando a distorção para fora do centro de simetria, e portanto, estabilizando a fase ferroelétrica [22,23]. De um ponto de vista microscópico, pode-se dizer que a orientação particular desse par de elétrons isolados, ou quando eles fazem ligações sp, forma dipolos elétricos locais que podem se ordenar ferroelectricamente.

Os íons que possuem pares isolados, como o Bi^{+3} e o Pb^{+2} , devido ao seu raio iônico, sempre ocupam o sítio A de estruturas perovskitas ABO_3 . Isso permite que íons de metais de transição magnéticos ocupem o sítio B, de forma que a incompatibilidade dos metais de transição para induzir tanto a ferroeletricidade quanto o magnetismo é evitada. A ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) e a manganita de bismuto ($BiMnO_3$) são exemplos típicos de materiais nos quais isso acontece, sendo que os íons no sítio B contribuem para o magnetismo e os íons no sítio A, por meio do mecanismo de par de elétrons isolados, contribui para o surgimento da ferroeletricidade. Mas novamente, como o magnetismo e a ferroeletricidade provêm de íons diferentes, é esperado um acoplamento magnetoelétrico fraco nesses materiais. No entanto, não é o que acontece para o $BiFeO_3$, o qual apresenta um forte acoplamento magnetoelétrico como, por exemplo, o controle mútuo de domínios ferroelétricos e antiferromagnético [25].

No $BiFeO_3$, os íons Bi^{+3} com dois elétrons no orbital 6s, se deslocam da posição de simetria em relação aos oxigênios vizinhos, favorecendo assim a ferroeletricidade [11,21,23,26]. O magnetismo é devido à presença de Fe^{3+} no sítio B. As temperaturas de transição de fase ferroelétrica e magnética são respectivamente, $T_C \sim 1103$ K [27] e $T_N \sim 643$ K [28,29], o que faz com que ele seja um dos únicos multiferróicos a temperatura ambiente. O $BiFeO_3$ possui

uma estrutura perovskita distorcida com simetria rhombohedral e parâmetros de rede $a = b = c \sim 5,633 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \beta = \gamma \sim 59,4^\circ$ e grupo espacial $R3c$ [10,25,30], a temperatura ambiente. Devido ao deslocamento dos íons de Bi na direção [111] e da distorção do octaedro FeO_6 , como ilustra a figura 3.2(a), a polarização elétrica se alinha também na direção [111]. O alto valor para a temperatura de Curie usualmente é associado com uma alta polarização, uma vez que outros materiais ferroelétricos com temperaturas de Curie com valores parecidos possuem polarizações de aproximadamente $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [21]. Cálculos teóricos, por meio de primeiros princípios [11], sugerem uma polarização com esse valor. No BiFeO_3 medidas realizadas em monocristais e filmes finos também demonstram que a polarização no BiFeO_3 pode chegar a esse valor [21]. No entanto, para amostras policristalinas, os valores encontrados para a polarização são bem menores, devido possivelmente, a alta condutividade e a presença de fases secundárias. No entanto, novos métodos de preparação que evitam a volatilização de Bi têm fornecido amostras com uma boa polarização e boas propriedades elétricas [31,32].

Como citado anteriormente, a ferroeletricidade e o magnetismo no BiFeO_3 provém de íons diferentes e, sendo assim, é esperado apenas um acoplamento fraco entre as propriedades, mas esse não é o caso para BiFeO_3 . Isso se deve a sua complexa estrutura magnética. Os íons Fe^{3+} se ordenam em um antiferromagnetismo tipo G, no qual os seus momentos magnéticos constituem um ciclóide com período de aproximadamente 62 nm [33,34], como ilustrado na fig. 3.2 (b). O vetor de propagação, \vec{q} , da estrutura cicloidal de spins, aponta na direção [10-1], enquanto que a polarização ocorre na direção [111]. Essas duas direções definem o plano (-12-1) no qual acontece a rotação dos spins, como ilustrado na figura 3.2 (c). A polarização na direção [111] permite oito direções equivalentes nas quatro diagonais do cubo, figura 3.2 (a). Com a aplicação de um campo elétrico apropriado a direção de polarização muda para uma dessas posições equivalentes. Foi observado, por meio de difração de nêutrons [25], que quando ocorre à mudança na direção de polarização, o plano de rotação dos spins também se altera. Assim, mudando a direção para a polarização de [111] para [1-11], ou seja, rotacionando em 71° , a polarização resulta em uma mudança do plano de fácil magnetização, induzindo uma

inversão das sub-redes antiferromagnéticas, como ilustrado na figura 3.2 (c). Esses fatos demonstram o acoplamento em nível atômico entre \vec{M} e \vec{P} no BiFeO_3 . Porém, não ocorre um efeito magnetoeletrico linear, uma vez que a magnetização resultante é nula devido à estrutura cicloidal dos spins [26]. Para ser mais preciso, se o BiFeO_3 fosse paraelétrico, centrossimétrico, o ordenamento magnético seria o antiferromagnetismo tipo G sem momento magnético macroscópico resultante. No entanto, a polarização ferroelétrica quebra o centro de simetria e induz uma pequena inclinação dos spins por meio da interação Dzyaloshinskii – Moriya [21]. No caso especial do BiFeO_3 , Além dessa inclinação dos spins, a ferroeletricidade induz a formação de uma estrutura cicloidal desses spins, que faz com que a magnetização devido a sua inclinação seja nula.

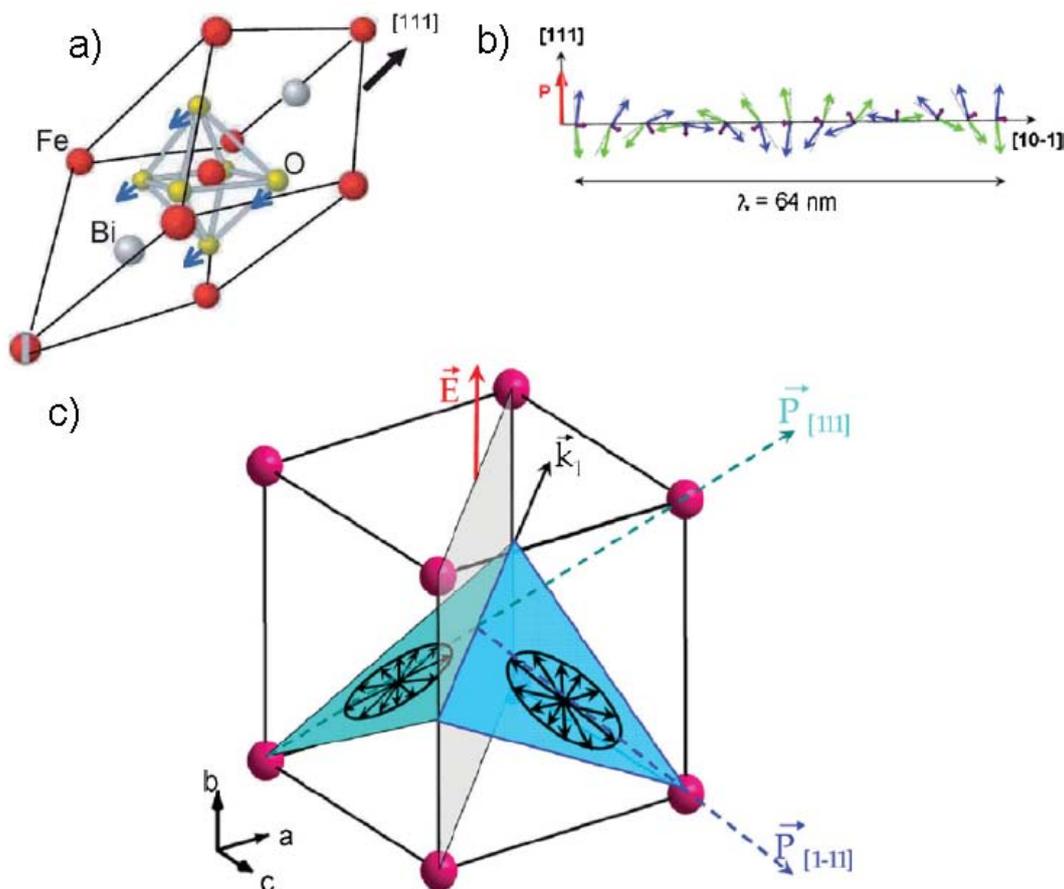


Figura 3.2 – (a) Estrutura do BiFeO_3 que ilustre o deslocamento do íon de Bi na direção $[111]$. (b) Representação esquemática da estrutura cicloidal de spin. Os spin inclinados antiferromagneticamente, flechas azuis e verdes, dão origem a um momento magnético, flechas violetas, os quais, apresentam um momento macroscópico nulo devido a estrutura cicloidal. (c) Relação entre o plano de rotação dos spins, ou plano de fácil magnetização, e a polarização e o vetor de propagação da estrutura cicloidal, cujas direções formam esse plano. [21]

A ferroeletricidade devido a inclinação ou a um ordenamento especial dos spins não acontece somente para o BiFeO_3 . Na próxima seção será discutida com mais detalhes essa relação entre ordenamento dos spins e a ferroeletricidade.

3.4.2 Ferroeletricidade Induzida pelo Ordenamento de Spins

Nos materiais multiferróicos apresentados e discutidos até esse ponto da tese, o ordenamento magnético e ferroelétrico se deve a íons diferentes, o que acarreta em um pequeno acoplamento entre as duas propriedades, uma exceção a isso é o BiFeO_3 , o qual apresenta um forte acoplamento entre as duas propriedades. Esse acoplamento se deve a interação Dzyalonskii – Morya, sendo que a mesma somente induz ao ferromagnetismo fraco na presença de uma polarização [35]. Desse modo, pode-se dizer que a polarização está induzindo uma magnetização. Assim, é de se esperar que um determinado ordenamento dos spins também resulte em uma polarização, fazendo com que os dois ordenamentos, ferroelétrico e magnético, estejam fortemente acoplados. Nesta seção será discutido como a interação Dzyalonskii-Morya induz ao ferromagnetismo fraco e como um determinado ordenamento dos spins é capaz de quebrar a simetria de inversão resultando em ferroeletricidade. Para tanto, será discutido o caso especial da perovskita TbMnO_3 .

3.4.2.1 – Interação Dzyalonskii-Morya

Dzyalonskii e Morya mostraram que quando se inclui o acoplamento spin – órbita na interação de supertroca aparece um termo adicional na energia de troca, que possui a forma [36,37]:

$$E_{ij}^{DM} = \vec{D} \cdot \left[\vec{S}_i \times \vec{S}_j \right], \quad (3.6)$$

sendo \vec{D} um vetor constante que depende da simetria do material. Em particular, se houver um centro de inversão no ponto médio entre os dois íons magnéticos, o valor de \vec{D} será nulo [35,37]. A forma da interação

Dzyalonshinskii-Morya é tal que para minimizar a energia o ângulo entre os spins dever ser 90° , em um plano perpendicular a \vec{D} , e em uma orientação que garanta que a energia seja negativa. Na prática, esse alinhamento de 90° dos spins não ocorre devido à presença da energia de troca de Heisenberg, equação 2.6, que geralmente é muito maior do que a interação Dzyalonshinskii-Morya, e favorece assim um alinhamento de 0° ou 180° . O que ocorre é uma inclinação dos spins como ilustrado na figura 3.3.

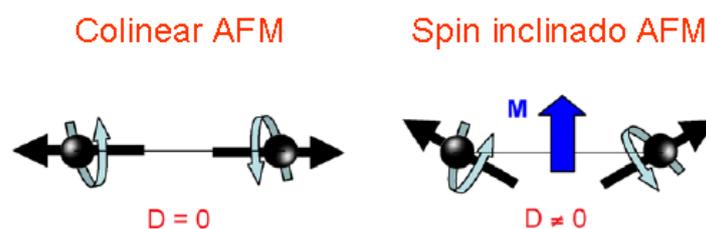


Figura 3.3 – A presença da interação Dzyalonshinskii-Morya induz uma inclinação dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização resultante.[35]

Grande parte dos sistemas ferroelétricos é caracterizada por uma distorção estrutural de uma fase simétrica, paraelétrica, para uma assimétrica, ferroelétrica. Essa distorção resulta em um momento de dipolo elétrico, que pode ser revertido com a aplicação de um campo elétrico. Dessa forma, se considerarmos um material que em sua fase paraelétrica o ponto médio entre dois íons magnéticos é um centro de inversão, então a distorção ferroelétrica quebra esse centro de inversão permitindo a presença da interação Dzyalonshinskii-Morya entre os dois íons magnéticos. Assim, pode-se dizer que ocorre uma magnetização induzida pelo surgimento da ferroeletricidade. Vale ressaltar que mesmo com a quebra do centro de inversão pode ainda haver outras operações de simetria que resultam em $\vec{D} = 0$, ou que fazem com que o sistema tenha uma magnetização macroscópica nula, como no caso do BiFeO_3 .

3.4.2.2 Ferroeletricidade Induzida por uma Estrutura Cicloidal de Spins

Para a coexistência da ferroeletricidade e do magnetismo em uma mesma fase é necessário que ocorra, simultaneamente, a quebra de simetria na inversão espacial e reversão temporal. Em materiais com estruturas espirais de

spins, figura 2.10, em especial as não colineares, spins de átomos adjacentes estão mutuamente inclinados, como ilustrado na figura 3.3, e faz com que a simetria de inversão seja quebrada, e que resulte em uma polarização na direção vertical aos spins. Uma situação semelhante acontece no multiferróico Cr_2O_3 , que possui um ordenamento antiferromagnético e, quando submetido a um campo magnético, \vec{H} , aplicado ortogonalmente a direção dos spins, direção c , um estado com spins inclinados aparece, assim como uma polarização na mesma direção do campo \vec{H} .

Quando os spins formam uma modulação espiral transversal, uma estrutura cicloidal de spin, ao longo de uma direção cristalográfica específica, cada spin, juntamente com seus primeiros vizinhos produz uma polarização \vec{P} unidirecional e, com isso, uma polarização macroscópica é gerada. Estudos teóricos recentes deduziram, a partir de condições de simetria, uma relação entre polarização e momentos magnéticos em sistemas com estrutura magnética espiral, que é descrita pela seguinte equação [38,39,40].

$$\vec{P} = a \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad (3.7)$$

Sendo \vec{e}_{ij} o vetor unitário que conecta os spins vizinhos S_i e S_j , e a constante a é determinada pelas interações spin – órbita e interações de troca. O sinal de \vec{P} depende, por sua vez, se a rotação dos spins ao longo do eixo de propagação é horária ou anti-horária.

Para explicar a quebra da simetria, e o aparecimento de uma polarização, devido a um ordenamento especial dos spins, alguns mecanismos microscópicos foram propostos, tomando como base a interação Dzyaloshinskii – Morya. Entre eles, pode-se destacar a interação Dzyaloshinskii - Morya inversa.

A interação Dzyaloshinskii – Morya convencional, figura 3.3, causa uma inclinação entre dois spins que estão interagindo. Quando essa inclinação ocorre por alguma outra razão como, por exemplo, por frustração magnética, o íon que liga os dois spins é deslocado de modo a gerar um vetor DM e, conseqüentemente, uma polarização local [21,39,41]. Em uma estrutura

cicloidal de spin a interação Dzyaloshinskii – Moriya inversa é capaz de produzir uma polarização como descrito pela equação 3.7. Ainda, nessa classe de multiferróicos com estrutura espiral de spins, a polarização pode ser facilmente controlada por um campo magnético aplicado em uma direção específica, o qual pode suprimir a polarização em uma determinada direção, ou fazer com que a polarização mude de direção cristalográfica [42]. Esse fenômeno é conhecido como efeito magnetoelétrico gigante [41,43].

Um típico material em que a ferroeletricidade surge devido a um ordenamento cicloidal dos spins é a perovskita TbMnO_3 . A temperatura ambiente esse material possui uma estrutura perovskita ortorrômbica distorcida, grupo espacial Pbnm , como ilustrado na figura 3.4 (a). A simetria cristalina possui um centro de inversão, e o sistema é não polar a temperatura ambiente [41,42]. À medida que o material é resfriado, sucessivas transições magnéticas ocorrem. As interações de super-troca no plano ab (J_1) são ferromagnéticas, enquanto que ao longo do eixo c as interações são antiferromagnéticas (J_2), como ilustrado na figura 3.4 (b). Essa configuração levaria a um ordenamento antiferromagnético do tipo A, similar ao apresentado no sistema LaMnO_3 [41]. No entanto, o raio iônico do íon Tb é relativamente menor do que o do íon La e, com isso, a distorção ortorrômbica é maior e, conseqüentemente, o ângulo entre as ligações Mn-O-Mn também são maiores. Dessa forma, a interação antiferromagnética (J_2) aumenta e passa a competir com a interação no plano ab (J_1).

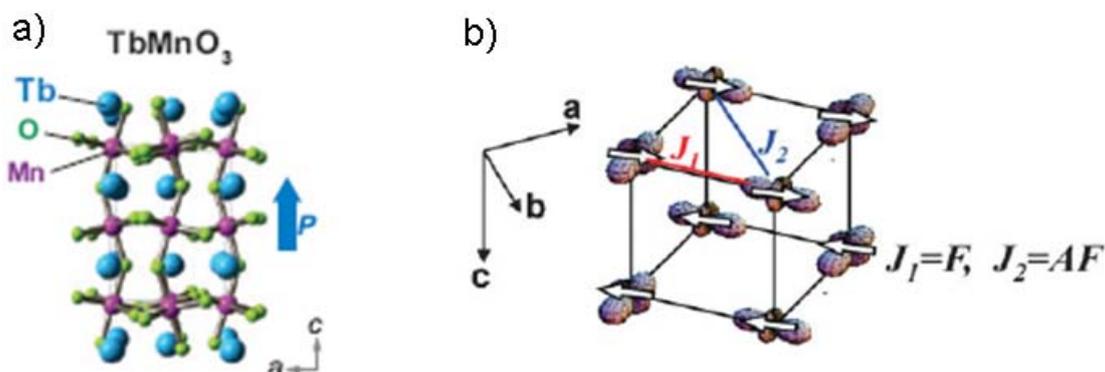


Figura 3.4 - a) Estrutura cristalina do TbMnO_3 e a direção de sua polarização elétrica. b) Interações de troca magnéticas para um ordenamento antiferromagnético do tipo A. J_1 Ferromagnética. J_2 Antiferromagnética. [41].

A consequência dessa competição entre as interações de super-troca J_1 e J_2 é uma frustração na rede que resulta em um ordenamento de longo alcance, que forma uma estrutura magnética incomensurável. A figura 3.5 (a) ilustra essa estrutura, na qual os momentos magnéticos dos íons Mn estão alinhados ao longo do eixo b e apresentam um ordenamento sinusoidal com vetor de propagação magnético $\vec{q} = (0, k_s, 0)$, sendo o número de onda, $k_s \approx 0.29$, incomensurável na temperatura de transição de fase antiferromagnética, T_N , k_s diminui com a redução da temperatura até se tornar praticamente constante, $k_s = 0.28$, em 28 K, que é a temperatura na qual ocorre uma transição de uma estrutura incomensurável para uma comensurável, juntamente com o aparecimento de um ordenamento cicloidal dos spins no plano bc, figura 3.5 (b), o que torna possível o surgimento de um ordenamento ferroelétrico.

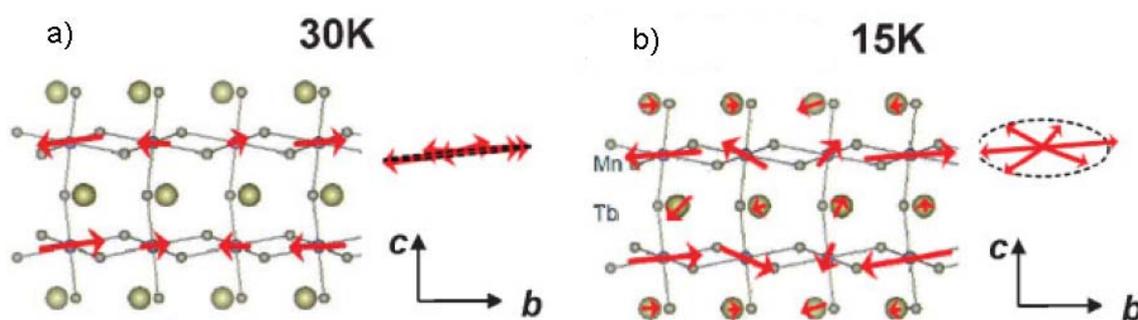


Figura 3.5 – a) Estrutura sinusoidal dos spins (Fase para elétrica). b) Estrutura cicloidal dos spins (Fase ferroelétrica) [41].

De acordo com experimentos de difração de nêutrons [44], a transição para um ordenamento antiferromagnético sinusoidal ocorre a $T_N = 41$ K, o que corresponde a uma anomalia na magnetização e no calor específico em monocristais de $TbMnO_3$ medidos em função da temperatura ao longo do eixo c, como ilustrado na figura 3.6 (a). A segunda anomalia, $T = 28$ K, corresponde à transição da estrutura incomensurável para a comensurável. Nessa temperatura ocorre o aparecimento de uma polarização ao longo do eixo c devido ao ordenamento cicloidal dos spins, como ilustrado na figura 3.6 (b). Com um decréscimo maior da temperatura uma terceira anomalia no calor específico é observada, em $T = 7$ K, a qual corresponde ao ordenamento dos íons Tb^{+3} . Aproximadamente nessa temperatura, a polarização elétrica também

apresenta um anomalia, o que sugere a conexão entre ferroeletricidade e magnetismo no TbMnO_3 .

Como pode ser observado na figura 3.6 (b) os valores de polarização para monocristais de TbMnO_3 são muito menores do que os das perovskitas ferroelétricas convencionais [21,41,43]. No entanto, o fato de uma fase ferroelétrica ser induzida por uma transição magnética faz com que a ferroeletricidade em monocristais de TbMnO_3 possa ser controlada por um campo magnético externo, \vec{H} . Kimura e col. [42] mostraram que a direção da polarização espontânea, em monocristais de TbMnO_3 , pode ser rotacionada em 90° mediante a aplicação de um campo magnético em uma determinada direção cristalográfica. As figuras 3.7 (a) e (b) ilustram esse fenômeno conhecido como efeito magnetoelétrico gigante. Como ilustrado na figura 3.7 (a), quando se mede a polarização no eixo c e aplica-se um campo magnético ao longo do eixo b, a polarização persiste até um campo aplicado de ~ 5 T, para medidas realizadas a 9 K, e ~ 7 T, para medidas realizadas a 15 K. Agora, quando se mede a polarização no eixo a, como o mesmo campo aplicado no eixo b, pode-se observar que não há polarização até que se atinja um campo de ~ 5 T, para medidas realizadas a 9 K, e de ~ 7 T para medidas realizadas a 15 K. Desse modo, a aplicação do campo magnético na direção b de monocristais de TbMnO_3 faz com que a polarização elétrica rotacione do eixo c para o eixo b.

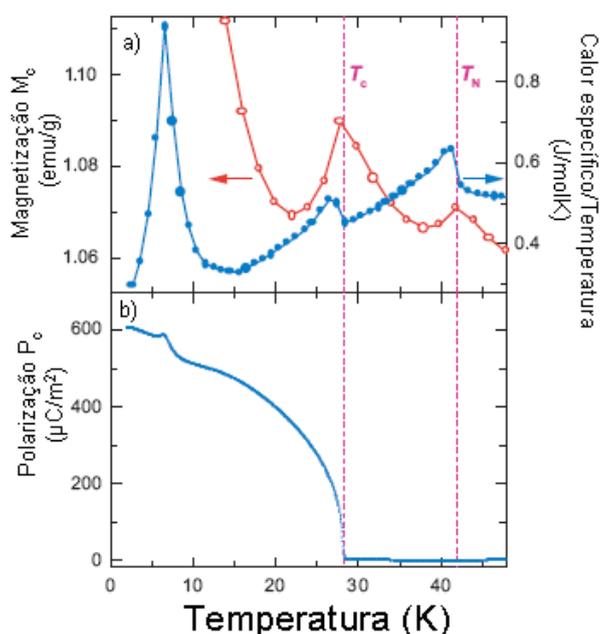


Figura 3.6 – Magnetização e Calor específico em função da temperatura ao longo do eixo c. b) Polarização em função da temperatura ao longo do eixo c. [43]

Resultado similar ocorre quando o campo magnético é aplicado na direção a. Em torno de 2 T ocorre uma mudança brusca no valores de polarização, medidos na direção c, e quando o campo atinge um valor de aproximadamente 10 T a polarização é suprimida totalmente [42]. Já um campo aplicado na direção c suprime a polarização em todas as direções [42,43].

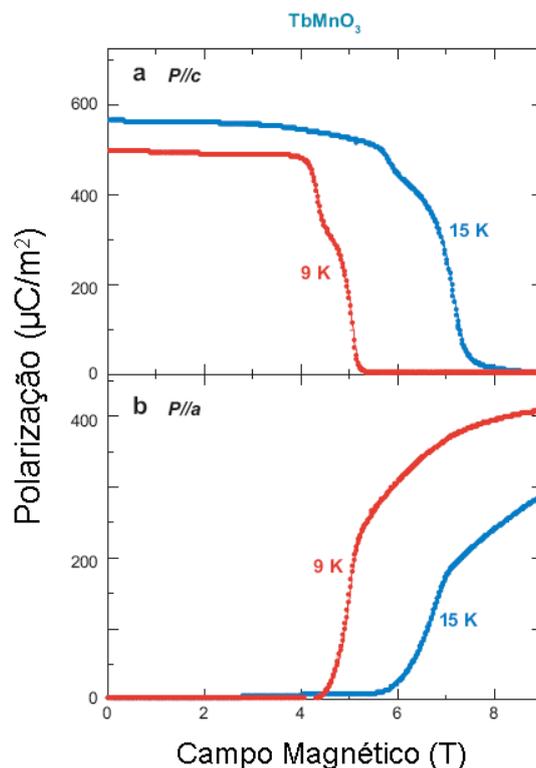


Figura 3.7 – Mudança do eixo de polarização do eixo c (a) para o eixo a (b) quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo b. [43]

Para explicar essa mudança de direção da polarização devido a aplicação de um campo magnético em uma direção específica, foi proposto um mecanismo baseado na equação 3.7. Sem campo magnético aplicado monocristais de TbMnO₃, abaixo da temperatura de transição ferroelétrica, possuem uma estrutura cicloidal com os seus vetores de propagação magnética ao longo do eixo b, com os spins rotacionando em torno do eixo a e formando um ciclóide no plano bc. Pela equação 3.7, para essa configuração, a polarização ocorre na direção c, figura 3.8 (a). Ainda, segundo a equação 3.7, para que se tenha uma polarização na direção a, com o vetor de propagação

na direção b , o eixo de rotação deve ser o eixo c formando um ciclóide no plano ab , figura 3.8 (b). O estado resultante, o ciclóide no plano ab , só é atingido com a aplicação de um campo magnético de 5 T ao longo do eixo b .

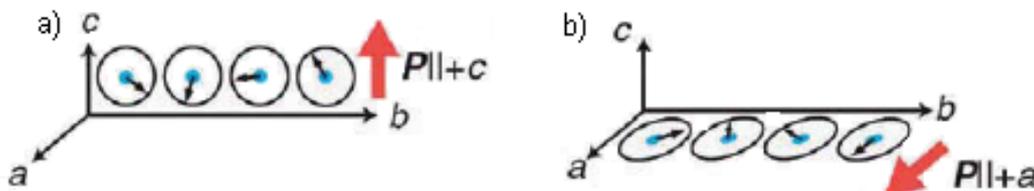


Figura 3.8 – a) Estrutura cicloidial de spins a) no plano bc com polarização na direção c e b) no plano ab com polarização na direção a . Adaptado de [21].

Foi discutida a ferroeletricidade induzida por uma estrutura cicloidial dos spins, mas é digno de nota, que outras estruturas magnéticas colineares e não colineares são capazes de induzir ferroeletricidade [41]. Alguns exemplos são as estruturas espirais cônicas, as quais podem ser obtidas aplicando um campo magnético em uma estrutura magnética espiral do tipo parafuso “screw”, ou em uma cicloidial. Esse é o caso de quando se aplica um campo magnético em uma direção entre o eixo a e c de monocristais de $TbMnO_3$, no qual surge uma estrutura cônica do tipo II, sendo que a ferroeletricidade é mantida. Ainda, algumas estruturas magnéticas apresentam somente uma polarização local que, devido à simetria e também pela equação 3.7, resulta em uma polarização macroscópica nula.

3.4.3 Ferroeletricidade devido a um Ordenamento de Cargas “Charge Ordering”

Em paralelo ao desenvolvimento de multiferróicos com um ordenamento espiral dos spins, outra classe de multiferróicos que também tem atraído grande interesse, é aquela dos multiferróicos relacionados a um ordenamento de cargas. Para todos os multiferróicos citados até agora a ferroeletricidade se originava de um deslocamento relativo entre cátions e ânions ou devido a alguma distorção da rede. Outro mecanismo, ferroeletricidade eletrônica, foi proposto recentemente [45], no qual os dipolos elétricos se originam de

correlações eletrônicas. Esse mecanismo oferece uma nova possibilidade para a ferroeletricidade, a qual poderia ser controlada pela carga ou spin.

Em muitos metais óxidos com fortes correlações eletrônicas, os portadores de carga podem se tornar localizados, a baixas temperaturas, e formarem uma estrutura periódica, isto é, um ordenamento de cargas. Os exemplos mais citados são a magnetita Fe_3O_4 , a qual passa por uma transição de metal para isolante a 125 K, a transição de Verwey [46,47], com um complexo ordenamento de cargas. É esperado que um ordenamento de cargas não simétrico possa induzir uma polarização elétrica. Outros exemplos são as manganitas (PrCaMnO_3) [48,], TbMn_2O_5 [14], LaMnO_3 e CaMnO_3 [47,49], e o sistema com frustração de carga LuFe_2O_4 [45,50].

3.4.3.1 Como um Ordenamento de Carga pode induzir a Ferroeletricidade ?

O mecanismo segundo o qual um ordenamento de carga induz o aparecimento da ferroeletricidade pode ser compreendido com o auxílio da figura 3.9. Na figura 3.9 (a) está ilustrado um cristal homogêneo, uma cadeia unidimensional de átomos com a mesma carga em cada sítio, zero nesse caso. Na figura 3.9 (b) têm-se a mesma cadeia depois de um ordenamento de cargas, no qual os sítios se tornam não equivalentes: um grupo de sítios possui carga $+e$ e outro $-e$, como no NaCl [47]. Esse processo não quebra a inversão de simetria espacial, de forma que o estado resultante não possui um momento de dipolo elétrico resultante. Isto é ilustrado explicitamente na figura 3.9 (b), na qual foi usado um espelho como operação de simetria para formar a estrutura com ordenamento de cargas.

Outro tipo de ordenamento de carga ocorre quando há dimerização do sistema, isto é, quando há momento de dipolo elétrico, mas os átomos se arranjam de tal forma para que o meio não seja polar, como é ilustrado na figura 3.9 (c). Essa dimerização pode ser de diferentes origens. Nesse caso os sítios continuam equivalentes, mas as ligações não o são, pois se alternam em fortes e fracas. Pode-se usar a terminologia ordenamento de carga centrada no sítio para a figura 3.9 (b) e ordenamento de carga centrado na ligação para a

figura 3.9 (c). Como que o ordenamento de carga centrado na ligação também é centrossimétrico e, portanto, não pode apresentar ferroeletricidade.

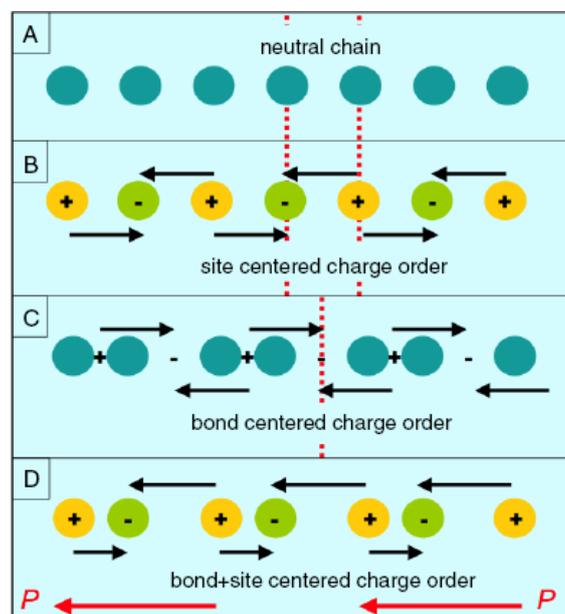


Figura 3.9 – (A) Exemplo de uma cadeia neutra de átomos. (B) Ordenamento de cargas centrado no sítio. (C) Ordenamento de cargas centrado na ligação. (D) Uma combinação linear dos ordenamentos de carga ilustrado em A e B. As setas indicam a polarização. As linhas vermelhas pontilhadas indicam as posições dos espelhos de simetria. [47]

No entanto, se houver uma combinação entre os dois tipos de ordenamento de carga em um mesmo sistema, pode ocorrer à quebra de simetria, o que resultaria no aparecimento da ferroeletricidade. A situação em que ocorre simultaneamente o ordenamento de carga centrado no sítio e o centrado na ligação é ilustrada na figura 3.9 (d). Claramente, a inversão de simetria é quebrada, pois cada “molécula”, a curta ligação entre dois átomos, possui um momento de dipolo elétrico. De forma semelhante, entre duas dessas ligações também se forma um momento de dipolo elétrico, só que maior e de sentido contrário, que faz com que o sistema como um todo se torne ferroelétrico. Assim, sólidos podem se tornar ferroelétricos se, juntamente com o ordenamento de cargas centradas no sítio, ocorrer uma dimerização de suas ligações [47,48].

A presença de sítios e ligações não equivalentes em um material pode ser devido a diferentes origens. Em alguns materiais, as ligações não são

equivalentes simplesmente pela estrutura cristalográfica [47], de forma que um ordenamento de carga espontâneo ocorre abaixo de uma determinada temperatura, ou o material contém íons com diferentes valências, os quais após ocorrer uma transição de um estado sem dimerização para outro com dimerização, são induzidos a um ordenamento ferroelétrico.

O aparecimento de ordenamento de carga é geralmente observado em sistemas com valência mista, como na magnetita e no LuFe_2O_4 . Os dois sistemas apresentam um ordenamento de carga devido a presença simultânea dos íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ e $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5)$ [45,46], que coexistem no mesmo sítio de uma rede triangular e são responsáveis tanto pela ferroeletricidade quanto pelo magnetismo, como será visto na próxima seção.

3.4.3.2 Frustração e Ordenamento de Carga no LuFe_2O_4

O LuFe_2O_4 foi um dos primeiros materiais multiferróicos no qual a ferroeletricidade foi associada a um ordenamento de cargas. Apesar de a sua fórmula química ser semelhante à de um material com estrutura spinélio, sua estrutura é completamente diferente [51]. A temperatura ambiente, o LuFe_2O_4 possui uma estrutura hexagonal em camadas, grupo espacial R-3m, na qual todos os átomos de ferro são cristalograficamente idênticos. A estrutura cristalina consisti no empilhamento alternado de camadas de elementos terras raras, ferros e oxigênios, sendo que as camadas de Fe_2O_4 estão entre as camadas com íons de Lu^{+3} e cada camada de Fe_2O_4 é formada por duas redes triangulares de ferro, como ilustrado nas figuras 3.10 (a) e (b).

Em cada camada de Fe_2O_4 , há um número igual de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} no mesmo sítio da rede triangular. Essa configuração dos íons de ferro promove um excesso ou deficiência de carga, o que leva a uma valência média para os íons de ferro de $2.5+$. O excesso ou deficiência de carga resulta em uma degenerescência na rede triangular similar a encontrada em uma rede triangular antiferromagnética de Ising [23,24,45], o que causa uma frustração na rede triangular.

Devido a essa frustração, ocorre uma redistribuição das cargas na camada de ferro, Fe_2O_4 , de modo que cada subcamada, por exemplo, a de cima, possui uma razão 2:1 entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, enquanto que a de baixo possui

uma razão de 1:2. Essa redistribuição de cargas entre as subcamadas faz com que cada subcamada tenha um ordenamento de carga sem frustração com três subredes: uma subrede ocupada por Fe^{3+} e outras duas ocupadas com Fe^{2+} . A ocupação das subcamadas ocorre exatamente de maneira contrária entre subcamadas adjacentes, como é ilustrado na figura 3.10 (b). Como resultado cada camada de Fe_2O_4 adquire um momento de dipolo elétrico, ilustrado na figura 3.10 (b), e o sistema se torna ferroelétrico. Assim, a ferroeletricidade no LuFe_2O_4 é devido a combinação de dois fatores a característica de sua estrutura cristalina ser formada por camadas de Fe_2O_4 constituídas por duas subcamadas, e a frustração de carga que faz com que essas subcamadas comportem-se estivessem como se estivessem que carregadas negativamente e positivamente, formando momentos de dipolo elétrico em cada uma das camadas.

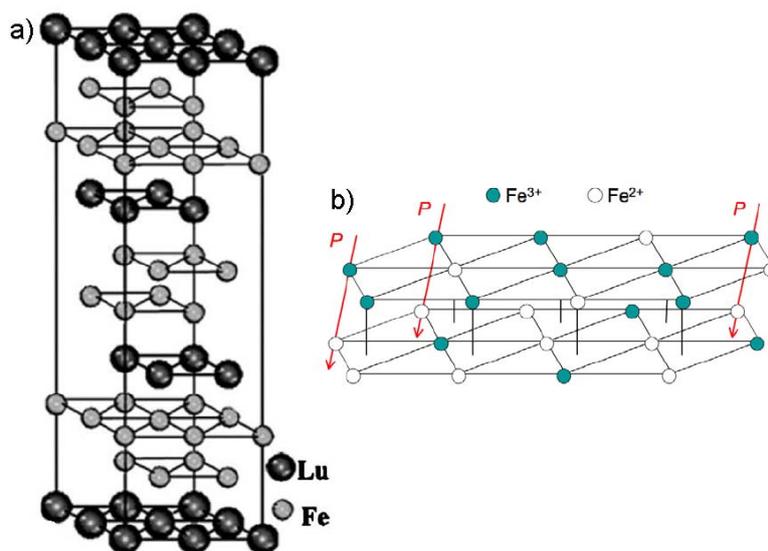


Figura – 3.10 a) Estrutura de camadas do LuFe_2O_4 . b) Dupla camada de redes triangulares de FeO_2 do LuFe_2O_4 com uma visão esquemática da redistribuição de cargas entre as camadas e o ordenamento de cargas entre essas camadas que resulta na polarização elétrica macroscópica indicada pelas setas vermelhas. a) [51] b) [47]

3.5 Conclusões

A condição necessária para a coexistência de ordenamento ferroelétrico e magnético em uma mesma fase, como visto, é a quebra de inversão de simetria espacial e temporal. Assim, para um material possuir ambas as propriedades deve ser assimétrico segundo inversões temporais e espaciais.

Além da questão de simetria, há outra incompatibilidade relacionada à origem dos dois ordenamentos, uma vez que mesmo materiais que apresentam as duas quebras de simetria não apresentam necessariamente as duas propriedades. No capítulo 2 foi discutido que a origem do magnetismo é a presença de íons que possuem a camada d semipreenchida, e que geralmente, nas perovskitas, esses íons ocupam o sítio B. Por outro lado, a quebra de simetria na maioria dos ferroelétricos com estrutura perovskita se deve a ligações covalentes entre oxigênios e íons do sítio B com a camada d desocupada. Como essas duas origens são mutuamente excludentes, investigou-se outras formas para ocorrer à quebra da simetria espacial.

Uma forma para se obter essa quebra seria sintetizar materiais que contenham separadamente as duas propriedades, mas como os ordenamentos originam de íons diferentes, o acoplamento entre as duas propriedades é fraco. Outra forma consiste em ocupar o sítio A de estruturas perovskitas com cátions que favorecem a estabilidade de estruturas ferroelétricas, como o Bi^{+3} e o Pb^{+2} , e ao mesmo tempo ocupar o sítio B com íons magnéticos, evitando a regra da exclusão da ferroeletricidade e do magnetismo centrado na camada d. Mas, da mesma forma, as duas propriedades se originam de íons diferentes, o que resulta novamente em um fraco acoplamento magnetoelétrico. A exceção a isso é o BiFeO_3 , que devido a sua complexa estrutura magnética, possui um forte acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas.

Assim, o ideal seriam materiais em que a ferroeletricidade e o magnetismo se originassem dos mesmos íons. Isso ocorre em duas novas classes de multiferróicos.

De fato, em uma delas, a ferroeletricidade ocorre devido a um determinado ordenamento magnético, sendo que a transição de fase ferroelétrica é acompanhada por uma transição magnética, e a polarização pode ser suprimida ou induzida com a aplicação de um campo elétrico em uma determinada direção cristalográfica.

Por outro lado, na outra, ocorre uma frustração de carga dos íons magnéticos, o que faz com que eles se reordenem de uma forma na rede que permite a formação de dipolos elétricos permanentes e, conseqüentemente, à ferroeletricidade.

Em ambas as classes as propriedades ferroelétricas e magnéticas são fortemente acopladas. Contudo, as propriedades ferroelétricas e magnéticas encontradas ainda estão aquém das encontradas nos multiferróicos nos quais íons diferentes são responsáveis pelos ordenamentos ferroelétricos e magnéticos. Além disso, a temperatura de coexistência das propriedades é geralmente muito baixa, ou seja, bem abaixo da temperatura ambiente.

3.6 Referências Bibliográficas

-
- [1] Spaldin N A 2005 Science **309** 391.
 - [2] Schmid H 1994 Ferroelectrics **162** 317.
 - [3] Curie P. 1894 F. Phys. 3(Ser.III) 393-415.
 - [4] Valasek J 1921 Phys. Ver. **17** 475.
 - [5] O'Dell T H 1970 The Electrodynamics of Magneto-electric Media, North – Holland.
 - [6] Landau L D, Lifshitz E M 1959 Electrodynamics of Continuous Media, Fizmatgiz.
 - [7] Dzyaloshinskii I E 1959 Sov. Phys. JETP **10** 628.
 - [8] Astrov D N 1960 Sov. Phys. JETP **11** 708.
 - [9] Asher E, Rieder H, Schimid H, Stossel 1966 J. Appl. Phys. **37** 1404.
 - [10] Smolenskii G A, Chupis I E 1982 Sov. Phys. USP. **25** 475.
 - [11] Hill N A 2000 J. Phys. Chem. B **104** 6694.
 - [12] Wang J, Neaton JB, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin, N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 Science **299** 1719.
 - [13] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 Nature **426** 55.
 - [14] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, Cheong S W 2004 Nature **429** 392.
 - [15] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bonville P, Marucco J F, Fusil S 2007 Phys. Rev. B **76** 024116.
 - [16] Fiebig M 2005 J. Phys. D: Appl. Phys. **38** R123.
 - [17] Erenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 Nature **442** 759.
 - [18] Mo H, Nelson C H, Bezmaternykh L N, Temerov V T 2008 Phys. Rev. B **78** 214407.
 - [19] Venevtsev Y N, Gagulin V V 1994 Ferroelectrics **73** 162.

-
- [20] Bochenek D, Guzdek P 2011 *J. Magn. Magn. Mater* **323** 369.
- [21] Wang K F, Liu J –M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321.
- [22] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416.
- [23] Khomskii D 2006 *J. Magn. Magn. Mater* **306** 1.
- [24] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20.
- [25] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bataille A M, Gukasov A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 227602.
- [26] Cheong S, Mostovoy M 2007 *Nature Materials* **6** 13.
- [27] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073.
- [28] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 4835.
- [29] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, Szymanski M 1980 *J. Phys. C* **13** 1931.
- [30] Bucci J D, Robertson B K, James W J 1972 *J. Appl. Crystallogr.* **5** 187.
- [31] – Pradhan A K, Zhang K, Hunter D, Dadson J B, Loutts G B, Bhattacharya P, Katiyar P, Zhang J, Sellmyer D J, Roy U N, Cui Y, Burger A 2005 *J. Appl. Phys* **97** 093903.
- [32] Shvartsman V V, Kleemann W, Haumont R, Kreisel 2007 *J. Appl. Phys. Lett.* **90** 172115.
- [33] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 4835.
- [34] Sosnowska I M 2009 *J. Microscopy* **236** 109.
- [35] Ederer C, Fennie C J 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434219.
- [36] Dzialoshinski I 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241.
- [37] Moriya T 1960 *Phys. Ver.* **120** 91.
- [38] Kiatsura H, Nagaosa N, Balatsdy A V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205.
- [39] Sergienko I A, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094434.
- [40] Mostovoy M, 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 067601.
- [41] Tokura Y, Seki S 2010 *Adv. Mater.* **22** 1554.
- [42] Kimura T, Goto T, Shinlani H, Ishizaka K, Arima T e Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55.
- [43] Kimura T, 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 387.
- [44] Arima T, Goto T, Yamasaki Y, Miyasaka S, Ishii K 2005 *Phys. Rev. B* **75** 020101.

-
- [45] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y e Kitô H 2005 Nature **436** 1136.
- [46] Verwey E 1939 Nature **144** 327.
- [47] van den Brink J, Khomskii D J. Phys.: Condens. Matter **20** 434217.
- [48] Efremov D V, van den Brink J, Khomskii D I 2005 Physica B **359** 1433.
- [49] Efremov D V, Khomskii D I 2005 Phys. Rev. B **72** 012402.
- [50] Ikeda N, Kohn K, Myouga N, Takahashi E, Kitho H, Takekawa S 2000 J. Phys. Soc. Japan **69** 1526.
- [51] Zhang Y, Yang H X, Guo Y Q, Ma C, Tian H F, Luo J L, Li J Q 2007 Phys. Rev. B **76**, 184105.

4 Descrição Experimental

Neste capítulo, o método experimental utilizado para processar e caracterizar as amostras é descrito. O processo utilizado para preparar as amostras foi a moagem em altas energias, na qual foi empregado um moinho de bolas planetário de alta energia Retsch PM 100/200. As caracterizações estruturais e microestruturais foram realizadas utilizando um difratômetro de raio X Shimadzu XRD-7000, e um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SuperScan SS-550 e um JEOL SM 5800 LV. Caracterizações elétricas e magnéticas foram realizadas a partir das curvas de histereses elétrica e magnética das amostras obtidas, e por meio de medidas da magnetização em função da temperatura. Estudos de dispersão dielétrica em função da frequência também foram realizados. Abaixo serão descritos os métodos e as condições utilizadas para a preparação e a caracterização das amostras estudadas nesta tese.

4.1 Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias foi desenvolvida no final dos anos sessenta pela “International Nickel Company” [1]. A técnica consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas, em movimento energético. Por vibração ou rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos [1]. Esse mecanismo de fratura e solda de partículas está representado na figura 4.1, e a figura 4.2 ilustram as várias etapas do processo.

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

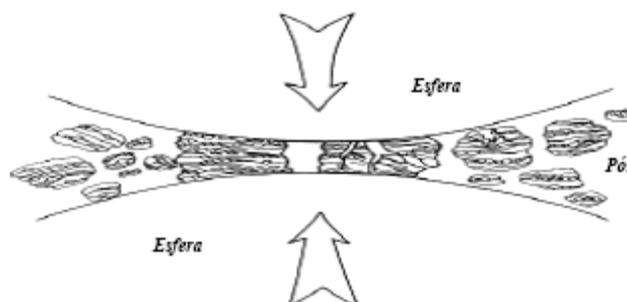


Fig. 4.1 Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia. Adaptada de [1]



Fig. 4.2 Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem. Adaptada de [1]

Em um primeiro estágio obtém-se uma partícula que será maior do que as duas iniciais, se não houver quebra, Fig. 4.2 (c,d). Como a quebra inevitavelmente ocorre, Fig. 4.2 (e), forma-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas consistindo de combinações dos pós iniciais.

Já em um segundo estágio, devido à repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura, as partículas são levadas a quebra por fadiga do material. Os fragmentos gerados por este processo podem continuar o processo de redução até a fragmentação e a solda a frio se estabilizarem com o tamanho médio das partículas, chegando a um valor estável, ou seja, ocorre uma saturação em relação ao seu tamanho [1].

O processo de moagem envolve vários outros parâmetros que influem diretamente nas propriedades do produto final. Como por exemplo: razão massa das esferas/massa dos pós e carga do vaso de moagem, velocidade de rotação ou frequência de vibração, tempo de moagem, atmosfera de moagem e os tipos de aparelhos utilizados na moagem.

4.2 Difratometria de raio X

A técnica de difratometria de raio X baseia-se no espalhamento de um feixe de raio X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material analisado [2,3]. Essa rede cristalina é caracterizada por uma repetição infinita, nas três dimensões, de uma mesma estrutura elementar, grupo de átomos ou moléculas que estão dispostos periodicamente [2]. Pode-se descrever a rede cristalina em termos de parâmetros de rede, que são os comprimentos e ângulos que definem uma cela unitária. A qual gera a rede cristalina através de operações de simetria, operações as quais a estrutura pode ser submetida tornando-se ela mesma [2]. Devido a essa periodicidade da rede cristalina, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na ordem dos parâmetros de rede da cela unitária podem ser difratados ao incidirem na rede de acordo com a lei de Bragg [2,3] dada por:

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

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

As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela simetria da rede cristalina, que ao formar planos de átomos em distâncias características irão difratar essa radiação incidente em determinados ângulos com diferentes intensidades, gerando assim um difratograma padrão para cada simetria, fig. 4.3.

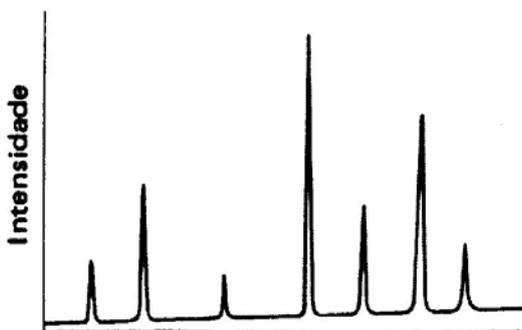


Fig. 4.4 - Resultado de uma medida de difração.

Uma modelagem da intensidade do feixe difratado pode ser feita através do método de refinamento Rietveld. Este método baseia-se na construção de um padrão de difração calculado de acordo com um modelo para a estrutura cristalina do material analisado. O ajuste desse padrão de difração calculado é feito refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas) e os relacionados com as características físicas da amostra analisada (tamanho de cristalino, microdeformação), visando obter uma mínima diferença em comparação com o padrão de difração experimental.

Por meio das informações do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, com valores próximos aos valores reais do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [4] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (4.2)$$

Sendo:

s é o fator de escala

K representa os índices de Miller, $h k l$, para a reflexão de Bragg.

L_k este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade.

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg.

Φ é a função perfil de reflexão.

$2\theta_i$ é o ângulo do i -ésimo ponto no padrão.

$2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado.

P_k é a função orientação preferencial.

A é o fator de absorção.

y_{bi} é a intensidade da linha de base no i -ésimo passo

Assim, o método baseia-se no refinamento ou ajuste dos parâmetros deste padrão simulado por meio da equação 4.2, de modo a este apresentar uma mínima diferença em relação ao padrão de difração observado experimentalmente. Isto é feito através do método de ajuste por mínimos

quadrados [5], no qual o objetivo é o de refinar e encontrar os valores dos parâmetros estruturais descritos nesta equação tal que minimizem o resíduo S_y , na forma:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.3)$$

Sendo: $w_i = 1/y_i$,

y_i é a intensidade observada de passo i ,

y_{ci} é a intensidade calculada de passo i .

Esta expressão é chamada de soma dos quadrados dos desvios e compara numericamente os padrões de difração simulados com os obtidos experimentalmente. Deste modo, quando este resíduo for mínimo encontrou-se o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão observado [4].

Para tomar os parâmetros do padrão simulado como suficientemente próximos aos da amostra analisada, é necessário critérios numéricos e gráficos que confirmem quantitativamente esta aproximação [4]. Os critérios numéricos são conhecidos por “critérios de ajuste” ou “R’s”, e estão dispostos na tabela 4.1.

Tabela 1. Critérios numéricos de ajuste no método Rietveld sugeridos por R. A. Young [].

Critérios numéricos de ajuste		
$R_p = \frac{\sum y_{iob} - y_{ical} }{\sum y_{iob}}$	$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{iob} - y_{ical})^2}{\sum w_i y_{iob}^2} \right\}^{1/2}$	$R_{EXP} = [(N - P) / \sum w_i y_{iob}^2]^{1/2}$

O resíduo R_p mede a concordância entre o perfil de difração simulado e o perfil experimental e é obtido através das diferenças das intensidades do padrão simulado e experimental. R_p é menos afetado pela estatística da radiação de background sendo um indicador importante principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real. Já o resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator de ponderação w_i . O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso neste valor.

R_{WP} é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo já que o numerador é justamente o resíduo S_y do método de mínimos quadrados. Os fatores que modificam R_{WP} são as diferenças na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de background.

Quando R_{WP} alcança o valor abaixo dos 20% e pouco acima do erro esperado R_{EXP} , em geral $R_{WP} \leq 2 \times R_{EXP}$, juntamente com valores de R_P um pouco abaixo de R_{WP} , pode-se concluir que o padrão simulado teve uma aproximação ao padrão observado aceitável [4], a tal ponto que se toma os valores do padrão simulado como suficientemente próximo dos parâmetros reais da amostra analisada. R_{EXP} é uma estimativa para o erro ideal que pode ser alcançado.

Outro parâmetro a ser levado em conta é a qualidade do ajuste χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_{iob} - y_{ical})^2}{N - P} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

É importante utilizar também recursos gráficos como critério de ajuste, podendo-se visualizar o gráfico dos pontos experimentais, dos pontos do padrão simulado, assim como a barra de erro, que é a diferença entre os pontos dos padrões simulado e experimental. Esta análise geralmente dá informações imediatas de problemas que o procedimento de refinamento esteja apresentando e que muitas vezes não são óbvios por meio da análise dos critérios numéricos. Erros como, por exemplo, no fator de escala, parâmetros de rede, deslocamento do ponto zero (origem), uma estrutura equivocada, forte contaminação na fase e etc, são imediatamente descobertos pelo critério gráfico em [4].

Neste trabalho os dados de difratometria de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu K_α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, e a construção do padrão calculado e seu subsequente refinamento são executados com o programa computacional Fullprof desenvolvido por Juan Rodriguez-Carvajal [6].

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de criar imagens focalizando um feixe de elétrons com alta energia na superfície de uma amostra e

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

As imagens obtidas por MEV nesta tese foram feitas nos pós tratados termicamente e nas cerâmicas densificadas. Os pós e as cerâmicas foram colocados em um equipamento de “sputtering” para depositar uma fina camada de ouro na sua superfície de modo a se tornarem condutores. Os corpos cerâmicos densificados foram polidos e atacados termicamente a uma temperatura igual a 90% de sua temperatura de sinterização. O microscópio eletrônico de varredura utilizado para a obtenção das imagens foi um JEOL SM 5800 LV.

4.4 Caracterização Magnética dos Materiais

A caracterização das propriedades magnéticas dos materiais está baseada em determinar a resposta induzida no material a partir da aplicação de um campo magnético externo. Essa resposta se dá com o surgimento de uma magnetização \vec{M} no material, que pode variar com o valor da intensidade do campo aplicado e com a temperatura da amostra. A forma como a magnetização varia em função da intensidade do campo aplicado e da temperatura da amostra fornece informações sobre a dinâmica de

magnetização, as distintas classes de materiais magnéticos e ainda possibilita o estudo das transições entre as fases magnéticas.

As medidas de magnetização podem ser realizadas colocando a amostra a vibrar em um campo magnético. Solenóides sensores são colocados próximos à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais dos solenóides sensores. Esta tensão é proporcional à magnetização do material em teste. Outras formas de se obter a magnetização é através da variação de alguma propriedade intrínseca do material como magnetoresistência ou o efeito Hall.

Nesta tese as medidas magnéticas foram realizadas pelo método da amostra vibrante em um PPMS Quantum Design implementado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, no Instituto de Física Gleb Wataghin na Unicamp.

4.5 Caracterizações de Natureza Elétrica

Nesta tese foram utilizadas duas técnicas para a caracterização elétrica dos materiais estudados. A determinação da curva de histerese ferroelétrica e a espectroscopia de impedância para a caracterização dielétrica dos materiais.

4.5.1 Determinação da Curva de Histerese Ferroelétrica

Uma das principais caracterizações para o estudo do fenômeno da ferroeletricidade é o levantamento da curva de histerese ferroelétrica do material. Um circuito elétrico utilizado para tais medidas está implementado no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos. O circuito se baseia no proposto por Sawyer-Tower [7]. A fig. 4.5 representa esquematicamente a montagem implementada para o levantamento da curva de histerese ferroelétrica. Utilizou-se além do circuito um microcomputador para ler os resultados e um osciloscópio TEKTRONICS 2232, programável, com o qual os dados foram adquiridos do circuito, e armazenados.

No canal 1 do osciloscópio, armazena-se a tensão no resistor (r), que é proporcional e em fase ao campo aplicado na amostra, e no canal 2 armazena-

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

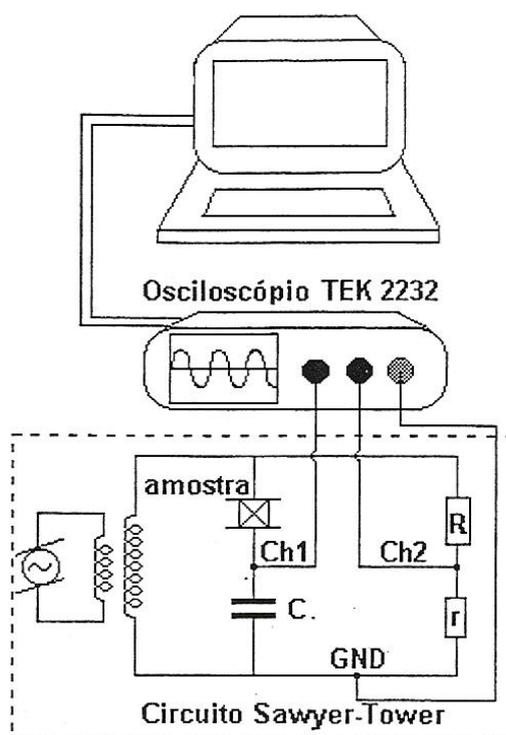


Fig. 4.5 – Representação do circuito para levantamento da curva de histerese, análogo ao proposto por Sawyer-Tower.

A medida é realizada quando uma voltagem alternada é aplicada sobre um capacitor comercial (C) colocado em série com a amostra, é feita então uma leitura da tensão (V) que é proporcional à polarização da amostra e pode ser determinada pela razão carga/área representada pela equação [8]:

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

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

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

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

Para a realização das medidas elétricas foram confeccionados contatos elétricos pintados com tinta prata nas faces polidas das cerâmicas sinterizadas, e tratando-as termicamente a 600 °C por 1 h, para a eliminação do solvente e cristalização do eletrodo. As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas em uma frequência de 10 Hz.

4.5.2 Caracterização Dielétrica – Espectroscopia de Impedância

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico, podem-se produzir dois efeitos: polarização e/ou condução elétrica. Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação [9]. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa [9,10]:

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

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

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

A técnica utilizada para a caracterização dessas grandezas é a espectroscopia de impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t}$, que responde à excitação com uma corrente $I^*(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega CV$, sendo C a capacitância da amostra dada por [9,10]:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.9)$$

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

Pode-se então obter ε' e ε'' se considerando a amostra como um circuito RC paralelo, no qual a admitância complexa é da por [9,10]:

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

Sendo G a condutância e B a susceptância. As partes real e imaginária da constante dielétrica podem então ser escritas na forma [9,10]:

$$k' = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} \quad \text{e} \quad k'' = \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0} \quad (4.11)$$

Desse modo, através da medida de $Y(\omega)$ é possível caracterizar a permissividade elétrica das cerâmicas estudadas em função da frequência. Para tal foi utilizado um analisador de impedâncias HP4194A, o qual fornece a admitância complexa, uma vez conhecidas as dimensões das amostras. Esse analisador de impedância, juntamente o sistema automatizado para a coleta de dados também está implementado no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos. Para algumas das medidas de constante dielétrica em função da temperatura foi utilizado uma ponte da Agilent LCR E4980A acoplada com um creostato JANIS CCS -400H/204. A taxa de

aquecimento/resfriamento foi de 2 K/min e as frequências analisadas foram no intervalo de 20 Hz a 2 MHz.

4.6 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda triangular para o transdutor de velocidade a temperatura ambiente.

A fonte de radiação utilizada foi o ^{57}Co em matriz de Rh, cuja intensidade, nos inícios dos experimentos foi de, era de 25 mCi. A transmissão utilizado na observação do efeito Mössbauer foi a de 14,4 keV, como é usual no caso da sonda ^{57}Fe .

Tendo simetria cúbica e não originando campo magnético nos sítios de ^{57}Co ($^{57}\text{Fe}^{\text{exc}}$), a matriz de Rh possibilita a emissão de uma só linha, sem haver desdobramentos quadrupolar ou magnético.

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros Mössbauer das amostras estudadas no presente trabalho está implementado no Grupo de Interações Hiperfinas e Ciência de Materiais na Universidade Federal de São Carlos. Os ajustes teóricos dos espectros experimentais obtidos foram realizados por meio do programa WINFTIING, com o qual é possível ajustar individualmente os subspectros referentes a cada sítio que, quando somados, representam todo o espectro observado.

4.7 Referências Bibliográficas

-
- [1] Suryanarayana C 2001 Prog. Mater. Sci **46** 1
 - [2] Kittell C 1996 Introduction to Solid State Physics John Wiley & Sons.
 - [3] Cullity B D 1978 Elements of X-Ray Diffraction Addison-Wesley Publishing Company.
 - [4] Young, R. A.; The Rietveld Method; Oxford University Press, New York; 1995.
 - [5] Ruggiero, M. A. G./Lopes, V. L. R.; Cálculo Numérico Aspectos Teóricos e Computacionais; McGraw-Hill, Campinas; 1987.
 - [6] Rodriguez – Carvajal J 1993 Physica B **192** 55.

[7] Sawyer T 1930 Phys. Ver. **35** 269.

[8] Griffiths D J 1999 Introduction to Eletrodynamics Prentice Hall.

[9] McDonald J R 1987 “Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system” John Wiley & Sons.

[10] Kao K C 2004 Dielectric Phenomena in Solis, Elsevier Academic Press.

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

A ferrita de bismuto BiFeO_3 é um dos materiais multiferróicos mais estudados e mais promissores. Como citado anteriormente, as suas transições de fase ferroelétrica e antiferromagnética se encontram significativamente acima da temperatura ambiente, $T_C \sim 1103 \text{ K}$ [1] e $T_N \sim 643 \text{ K}$ [2,3], o que faz com que o BiFeO_3 seja um dos únicos multiferróicos a temperatura ambiente. Amostras monocristalinas e policristalinas de BiFeO_3 geralmente cristalizam em uma estrutura perovskita romboédrica distorcida com grupo espacial $R3c$. A ferroeletricidade nesse material surge devido ao par de elétrons isolados Bi 6s, enquanto que a ocupação parcial do orbital d dos átomos de ferro leva a um antiferromagnetismo tipo G, o qual possui uma estrutura cicloidal incomensurável dos spins com período de aproximadamente 64 nm. Essa estrutura cicloidal dos spins leva a um cancelamento do momento magnético macroscópico, como discutido no capítulo 3, o que inibe a observação de um efeito magnetoelétrico linear [4]. No entanto, é reportado que esta estrutura cicloidal pode ser suprimida mediante uma polarização elétrica, aplicação de altos campos magnéticos [5] e substituições químicas.

A substituição química de BaTiO_3 no BiFeO_3 , formando a solução sólida $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$, é reportada na literatura por apresentar ordenamento ferroelétrico e ferromagnético fraco para concentrações em que $x > 0,6$ [6], liberando desse modo a magnetização macroscópica do BiFeO_3 . A estrutura cristalina do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$, reportada por Kumar e col. [6], muda de uma estrutura rhomboedral para uma cúbica para $0,1 < x < 0,7$, e depois para tetragonal em $x < 0,1$. Os autores propuseram um mecanismo para essas mudanças estruturais, no qual a química do par de elétrons isolados 6s do íon Bi^{3+} causa o movimento desse íon na direção $[111]_R$ da cela unitária, promovendo um deslocamento cooperativo dos íons de Fe^{3+} na mesma direção. Com a substituição dos íons de Ba^{2+} e Ti^{4+} pelos de íons Bi^{3+} e Fe^{3+} , esse deslocamento cooperativo diminui com o aumento da concentração do íon Ba^{2+} , até que essa concentração atinja $x = 0,6$. Nesse ponto deslocamento cessa, resultando em uma simetria cúbica. Com adições posteriores de BaTiO_3 a simetria tetragonal desse composto predomina, promovendo o deslocamento

dos íons Ti^{4+} na direção $[001]_R$ da cela unitária. No entanto, estudos a cerca da estrutura cristalográfica e da polarização ferroelétrica, conduzidos por Kim e col. [7], discordam dessa mudança estrutural proposta por Kumar e col. [6], uma vez que em seus estudos foram observadas curvas de histerese ferroelétrica para concentrações de $x = 0,5$ e $0,4$, o que não seria possível para uma simetria cúbica, e o refinamento estrutural de dados relativos à difração de nêutrons mostrou uma estrutura não centrossimétrica tetragonal. A substituição de íons Bi^{3+} por íons Ba^{2+} resulta em mudanças estruturais mais complexas, uma vez que além da diferença entre a química desses dois íons existe a diferença entre os raios iônicos, sendo que o raio iônico do íon Ba^{2+} é maior que o do Bi^{3+} , $1,56$ e $1,17$ Å, respectivamente [8], o que pode induzir uma pressão química na rede cristalina. De fato, é reportado [9] que ocorre uma mudança na simetria do $BiFeO_3$ devido a uma pressão mecânica, em cuja a simetria se torna monoclinica ou ortorrômbica. Essa mudança de simetria no $BiFeO_3$ também pode ocorrer em altas temperaturas, uma fase β , na qual a simetria pode mudar para monoclinica, ortorrômbica ou uma mistura de uma fase romboédrica com alguma outra [9].

A coexistência de uma fase romboédrica ($R3c$) e uma cúbica ($Pm3m$) foi proposta para o sistema $(x)BiFeO_3-(1-x)BaTiO_3$ baseada em estudos de microscopia eletrônica de transmissão [10], enquanto que estudos de difração de raio - X e refinamento Rietveld reportaram a coexistência de uma fase romboédrica ($R3c$) e uma monoclinica (Cm) [11]. A formação de fases monoclinicas também foi reportada em filmes finos de $BiFeO_3$, como um efeito do substrato, e como um efeito de expansão da rede para o $BiFeO_3$ policristalino, o que foi previsto por cálculos de primeiros princípios [12].

Assim, nesse capítulo será realizado um estudo completo da estrutura do sistema $(x)BiFeO_3-(1-x)BaTiO_3$, assim como de suas propriedades ferroelétricas e magnéticas para amostras produzidas por moagem em altas energias seguida de tratamento térmico, para concentrações entre $0,9 > x > 0,2$. Os resultados obtidos apontam para a formação de materiais com estrutura perovskita, com a coexistência de uma fase romboédrica ($R3c$) e uma monoclinica (Cm), que apresentam ordenamento ferroelétrico e ferromagnético fraco para todas as composições estudadas, sendo que as propriedades

ferróicas estão diretamente ligadas com as mudanças estruturais que ocorrem com o aumento da concentração de BaTiO₃.

5.1 Preparação das Amostras

Para o processamento de amostras do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃ foram usados os precursores Fe₂O₃, Bi₂O₃ e BaTiO₃, todos com pureza analítica. Em todos os precursores foram realizados estudos de difração de raio - X para a confirmação das respectivas fases. Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada. As composições variaram entre $0,9 \leq x \leq 1,0$. A seguir, a mistura de óxidos foi colocada em um vaso de moagem de zircônio com volume de 125 ml, juntamente com esferas de 3 mm de diâmetro do mesmo material do vaso de moagem. A moagem foi realizada em um moinho planetário Retsch PM 200, em atmosfera ambiente e a seco. A razão massa das bolas/massa dos óxidos foi de 1:2, sendo 15 g a massa de óxidos, a velocidade de moagem foi de 400 rpm. Para todas as composições foi utilizada a mesma temperatura de tratamento térmico e o mesmo tempo, ou seja, 800 °C por 1 h.

Para a produção de corpos cerâmicos, os pós obtidos foram prensados uniaxialmente para conformação das cerâmicas que foram prensadas isostaticamente a uma pressão nominal de aproximadamente 148 MPa. A temperatura de sinterização utilizada para cada composição aumentou com o aumento da concentração de BaTiO₃, variando entre 985 e 1100 °C, e o tempo de sinterização foi de 2 h para todas as composições. As densidades relativas dos corpos cerâmicos sinterizados alcançaram entre 91 e 94%. Maiores detalhes a respeito da preparação e caracterização microestrutural podem encontrados na referência [13]. A Tabela 5.1 lista a temperatura de sinterização e a densidade relativa obtida para cada concentração de corpos cerâmicos sinterizados do sistema (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃.

A identificação das fases dos materiais obtidos foi realizada por meio de estudos de difração de raio - X, em que os picos dos difratogramas obtidos

foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committe of Powders Diffraction Studie).

Tabela 5.1 – Temperatura de sinterização e densidade relativa de corpos cerâmicos do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$.

<i>Concentração</i>	<i>Temperatura de sinterização</i>	<i>Densidade relativa</i>
0,9BiFeO ₃ -0,1BaTiO ₃	985 °C	91 %
0,8BiFeO ₃ -0,2BaTiO ₃	1000 °C	94 %
0,7BiFeO ₃ -0,3BaTiO ₃	1020 °C	93 %
0,6BiFeO ₃ -0,4BaTiO ₃	1040 °C	94 %
0,3BiFeO ₃ -0,7BaTiO ₃	1100 °C	92%

A identificação de fases por difração de raio - X revelou a formação de uma estrutura perovskita com simetria romboédrica semelhante a do BiFeO₃ e com grupo espacial R3c (JCPDS nº 86-1518) como fase majoritária para todas as composições estudadas. As amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ preparadas pelo método descrito nesse trabalho podem apresentar pequenas quantidades de outras fases como a $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS nº 45-1344) ou a hematita, Fe₂O₃ (JCPDS nº 02-2505). O aparecimento dessas fases se deve a falta do controle estequiométrico inerente da técnica de moagem em altas energias, o que pode ser facilmente controlado adicionando um excesso de hematita, Fe₂O₃, para corrigir a estequiometria.

Os dados de difratometria de raio - X para pós cerâmicos do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ estão ilustrados na Figura 5.1 (a) e (b). Por meio de uma análise detalhada dos difratogramas pode-se observar a formação de uma ou outra das fases mencionadas acima. Quando o excesso de Fe₂O₃ não é suficiente ocorre a formação da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, se o excesso é mais do que o suficiente pode-se observar resíduos de Fe₂O₃ no material. A ficha do BaTiO₃ (JCDS nº 34-0129) também foi comparada com os difratogramas obtidos, sendo que nenhuma identificação com essa fase foi possível, até mesmo para altas concentrações de BaTiO₃, como ilustrado na figura 5.1 (b). Esses resultados indicam que pode ter ocorrido uma substituição parcial ou completa

dos íons de Bi pelos íons de Ba e dos íons de Fe pelos íons de Ti no BiFeO_3 . Para confirmar essas substituições é necessário um estudo mais detalhado, o qual pode ser feito por meio do refinamento estrutural Rietveld.

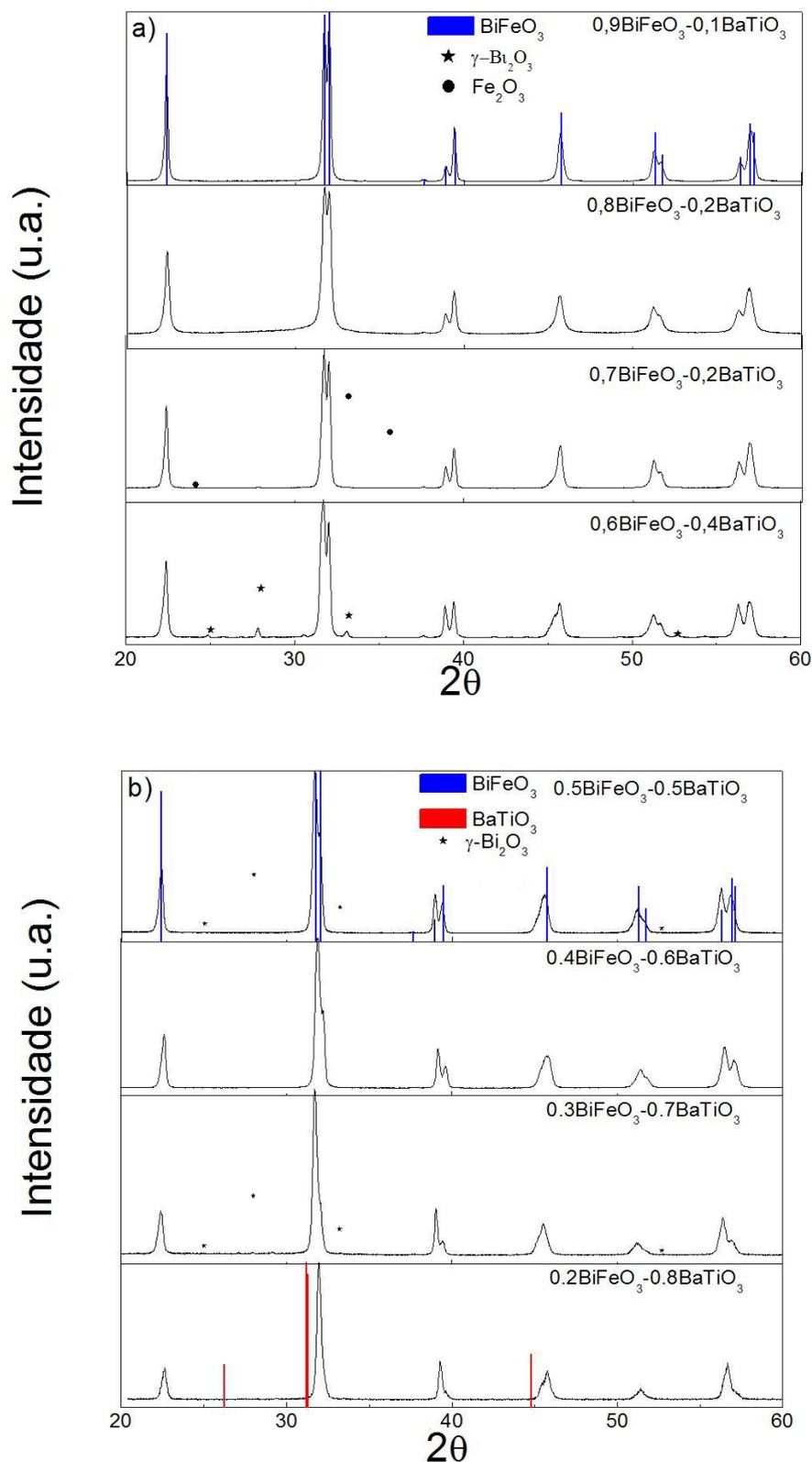


Figura 5.1 – (a) e (b) Perfis de difração de raio – X de amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

5.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada por meio do refinamento dos dados de difração de raio - X pelo método Rietveld. Como a identificação de fase, por meio da comparação dos perfis de difração de raio - X, apontam para uma estrutura perovskita com simetria semelhante a do BiFeO_3 , o primeiro modelo estrutural utilizado para o refinamento considera uma única fase com a simetria $R3c$. A Figura 5.2 apresenta os dados de difração de raio - X, juntamente com os resultados do refinamento Rietveld, para a amostra de composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$. Uma análise detalhada dos picos mais intensos, principalmente em torno de $22,5^\circ$ e $32,5^\circ$, revela que o modelo com uma única fase não consegue ajustar com perfeição os picos, e ainda, os valores dos fatores R e χ^2 obtidos não foram satisfatórios.

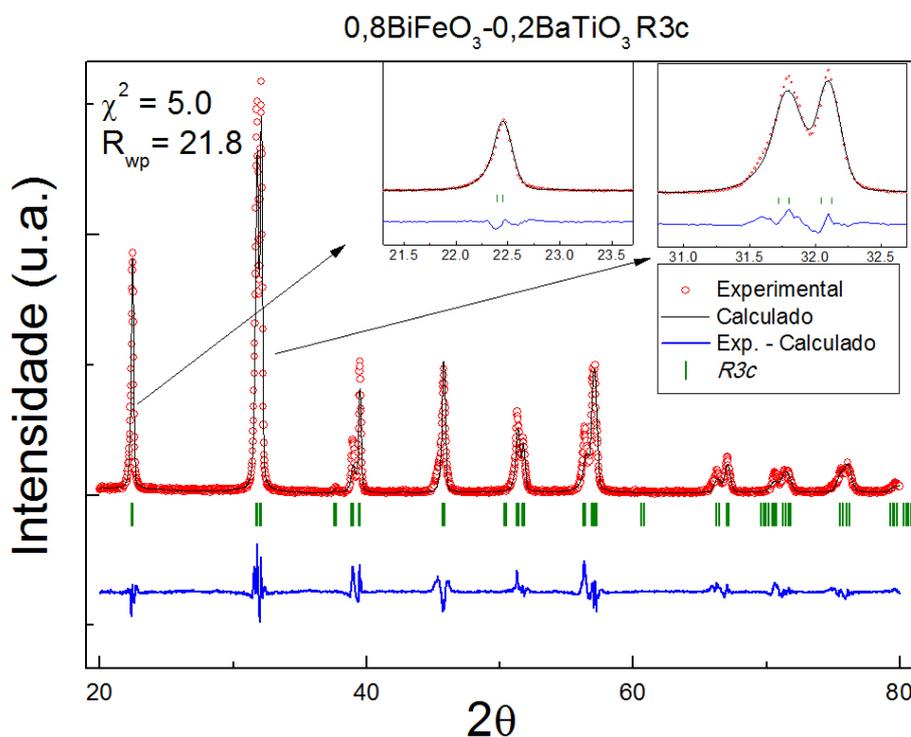


Figura 5.2 – Dados de difração de raio - X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

Desse modo, procurou-se um modelo estrutural com duas fases. A primeira escolha foi um modelo no qual ocorre à coexistência de uma fase

rhombohedral, de grupo espacial R3c, com uma fase tetragonal, de grupo espacial P4mm, a qual é a fase do BaTiO₃ utilizado como substituinte. O modelo com a coexistência de duas fases ajustou melhor os dados e melhorou os R fatores e o χ^2 , comparado ao modelo com somente uma fase, mas não ainda de forma satisfatória. O próximo passo foi utilizar um modelo com a coexistência de uma fase rhombohedral e uma fase monoclinica, de grupo espacial Cm, o que, como discutido no começo do capítulo, mostra-se possível para o BiFeO₃ e suas soluções sólidas. A Figura 5.3 apresenta os dados de difração de raios – x, juntamente com os resultados do refinamento Rietveld para esse modelo estrutural com a coexistência das fases R3c e Cm. Em detalhe, no canto superior da figura 5.3, é apresentada uma comparação entre os picos mais intensos dos modelos com a coexistência das fases R3c e P4mm, e do com a coexistência das fases R3c e Cm.

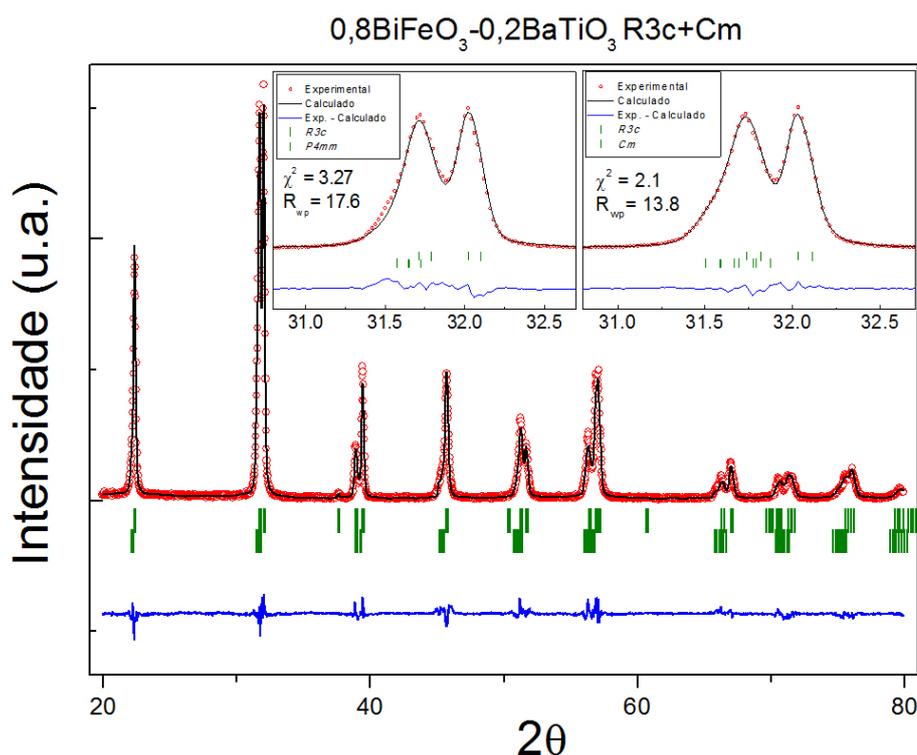


Figura 5.3 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição 0,8BiFeO₃-0,2BaTiO₃ a temperatura ambiente.

Uma análise detalhada do refinamento utilizando o modelo com a fase monoclínica juntamente com a rhomboedral mostra que o ajuste obtido foi satisfatório, com valores para os R fatores e para o χ^2 bem abaixo dos obtidos pelo modelo utilizando somente a fase R3c e do modelo com as fases R3c e P4mm. Outros modelos, nos quais ocorre a coexistência de diferentes fases também foram testados, como por exemplo, P4mm e Cm, R3m e Cm, e R3m e P4mm, contudo nenhum deles apresentou ajuste, R fatores e χ^2 melhores do que os obtidos quando utilizado o modelo com a coexistência das fases R3c e Cm. Assim, utilizou-se esse modelo para o refinamento das outras concentrações do sistema $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$, para $x = 0,9, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4$ e $0,3$. As Figuras 5.4 – 5.9 apresentam os dados de difração de raio – X, juntamente com os resultados do refinamento Rietveld, para amostras com essas concentrações.

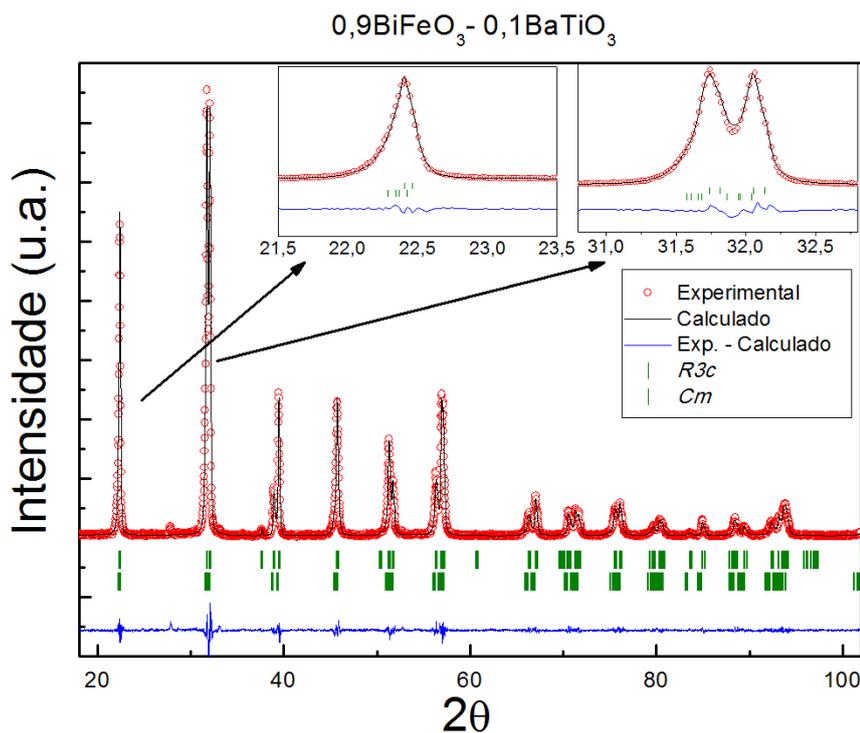


Figura 5.4 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

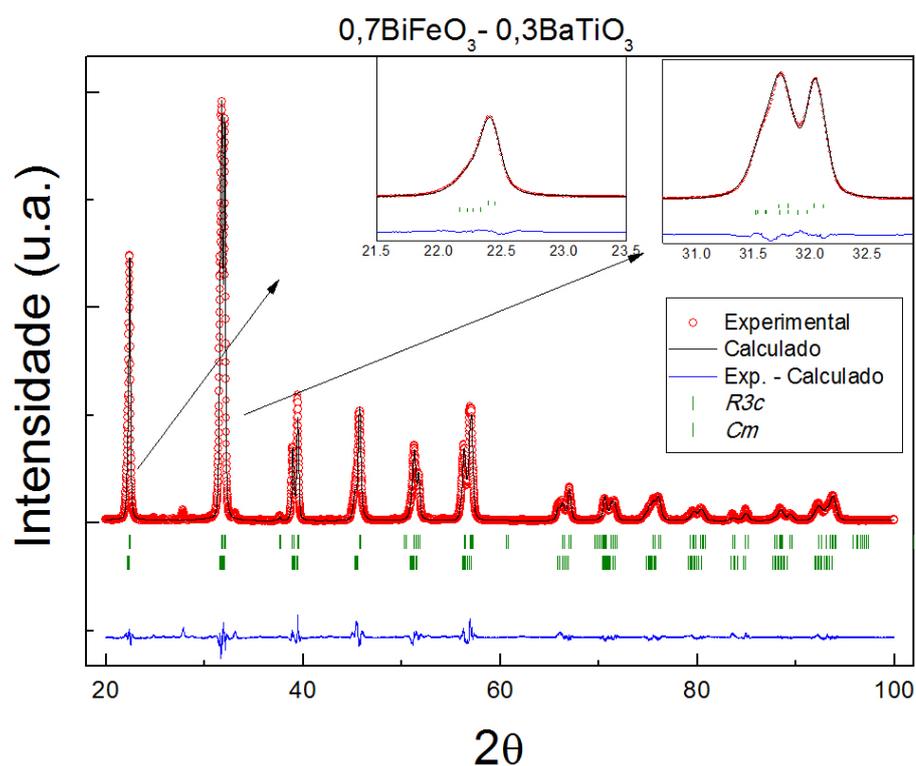


Figura 5.5 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

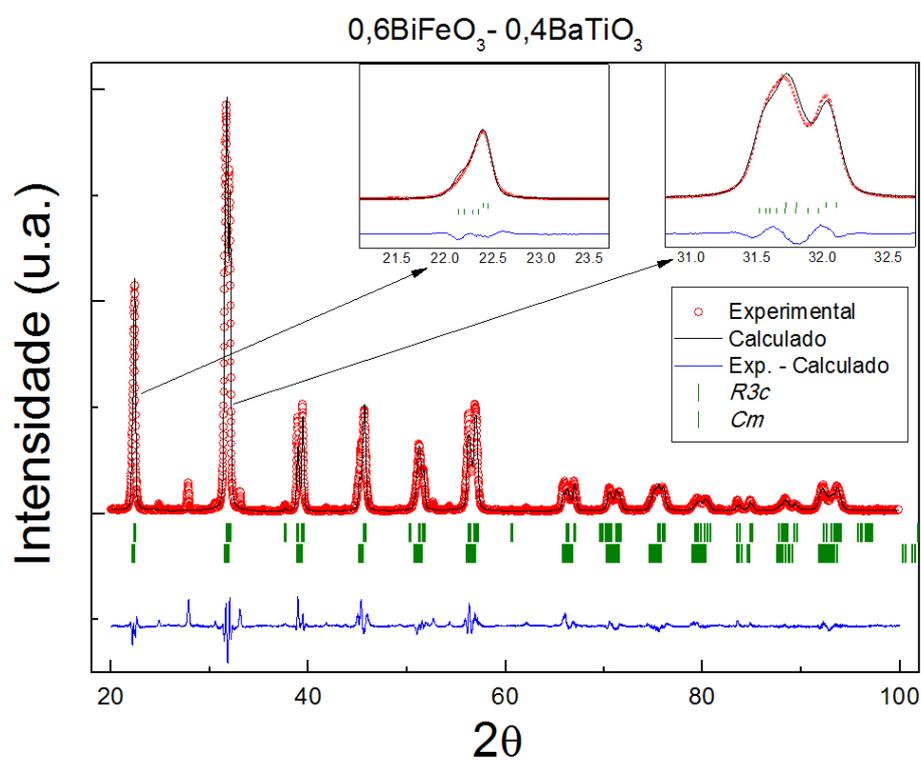


Figura 5.6 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

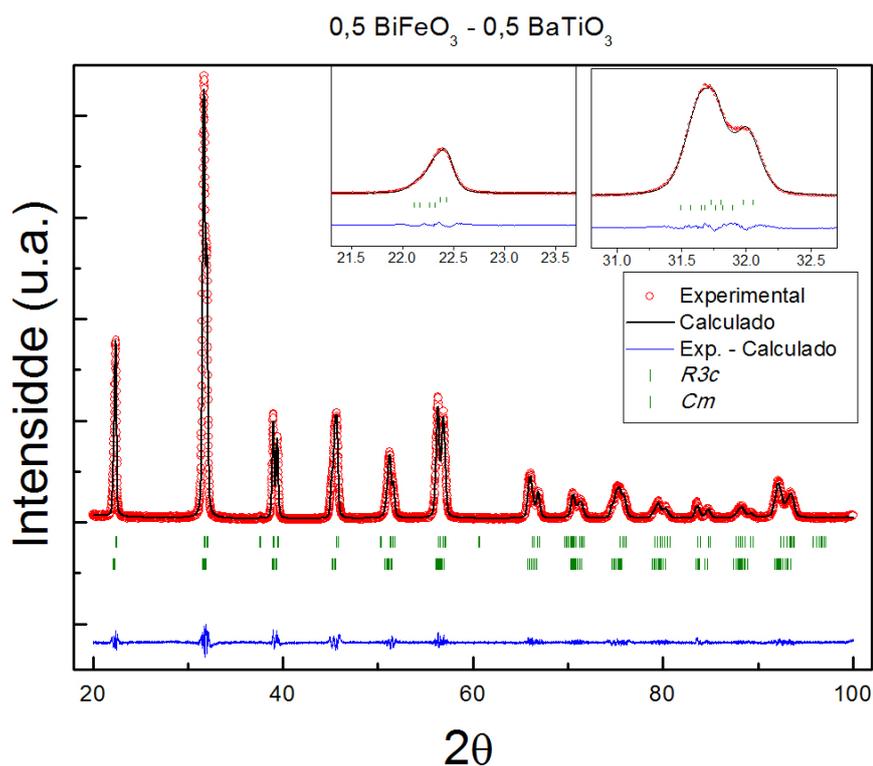


Figura 5.7 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição 0,5BiFeO₃-0,5BaTiO₃ a temperatura ambiente.

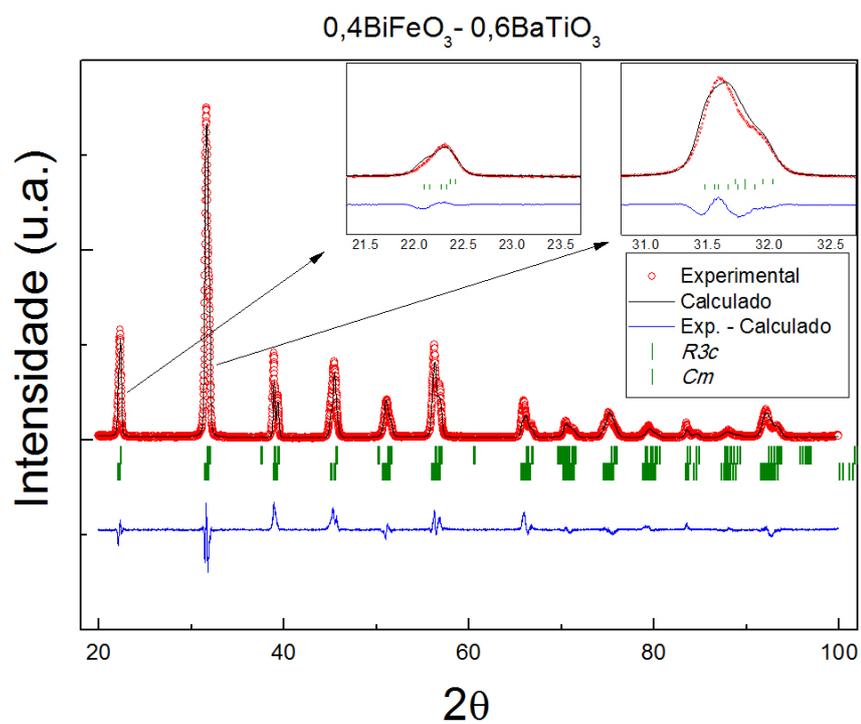


Figura 5.8 – Dados de difração de raios –x e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição 0,4BiFeO₃-0,6BaTiO₃ a temperatura ambiente.

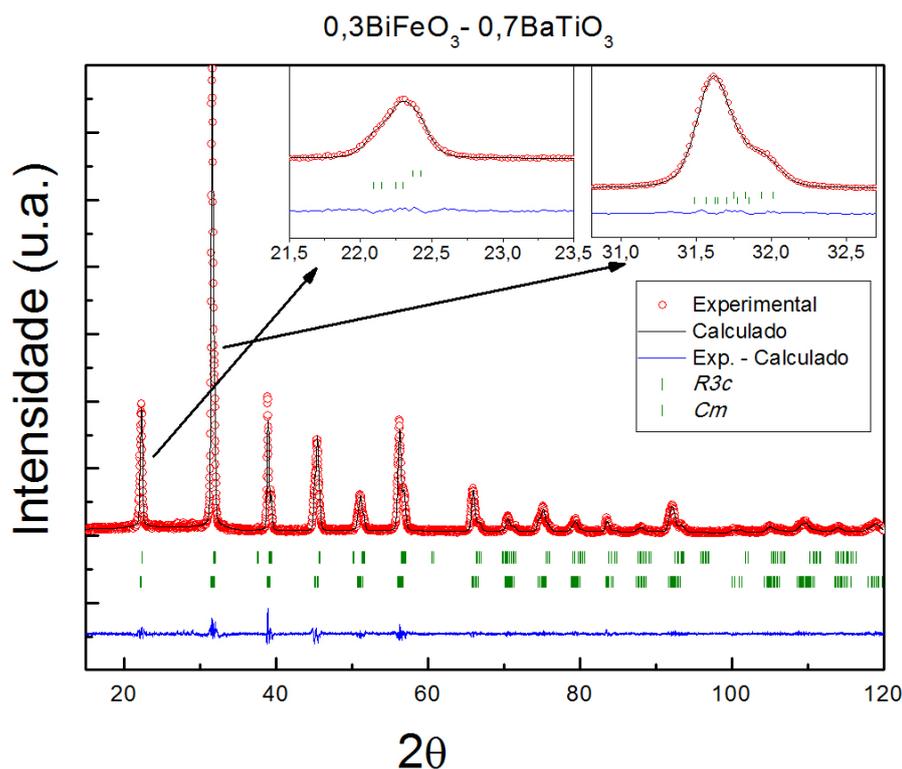


Figura 5.9 – Dados de difração de raios x e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra com composição $0,3\text{BiFeO}_3-0,7\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

Como pode ser observado, dos resultados apresentados nas Figuras 5.4 – 5.9, o modelo estrutural utilizado ajustou de forma satisfatória todas as concentrações analisadas, $0,9 \leq x \leq 0,3$, e ainda, os R fatores e χ^2 obtidos também foram satisfatórios, se comparados com os valores obtidos utilizando outros modelos.

Para acompanhar a evolução das duas fases utilizadas no modelo estrutural, a Figura 5.10 ilustra os dados de difração de raio X e os resultados do refinamento estrutural Rietveld para as composições: $x = 0,9, 0,7, 0,5$ e $0,3$ em três regiões diferentes. Nota-se que com o aumento da concentração de BaTiO_3 a intensidade dos picos relacionados com a fase R3c, barras verdes superiores na Figura 5.10, diminuem consideravelmente, enquanto que a intensidade dos picos relacionados a fase Cm, barras verdes inferiores na Figura 5.10, aumentam, o que resulta em um alargamento dos picos com o aumento da concentração de BaTiO_3 , como pode ser observado principalmente na 1^o região, entre $21,5^\circ$ e $23,5^\circ$, e 3^o região, entre 44° e 47° , apresentadas na

Figura 5.10. Esse comportamento indica uma predominância da fase R3c para baixas concentrações de BaTiO_3 , predominância essa que diminui com o aumento da concentração do BaTiO_3 , até que a fase Cm se torna predominante. A Tabela 5.2 apresenta a relação entre a quantidade das fases R3c e Cm, obtidas por meio do refinamento Rietveld, juntamente com os parâmetros de rede e valores obtidos para o χ^2 .

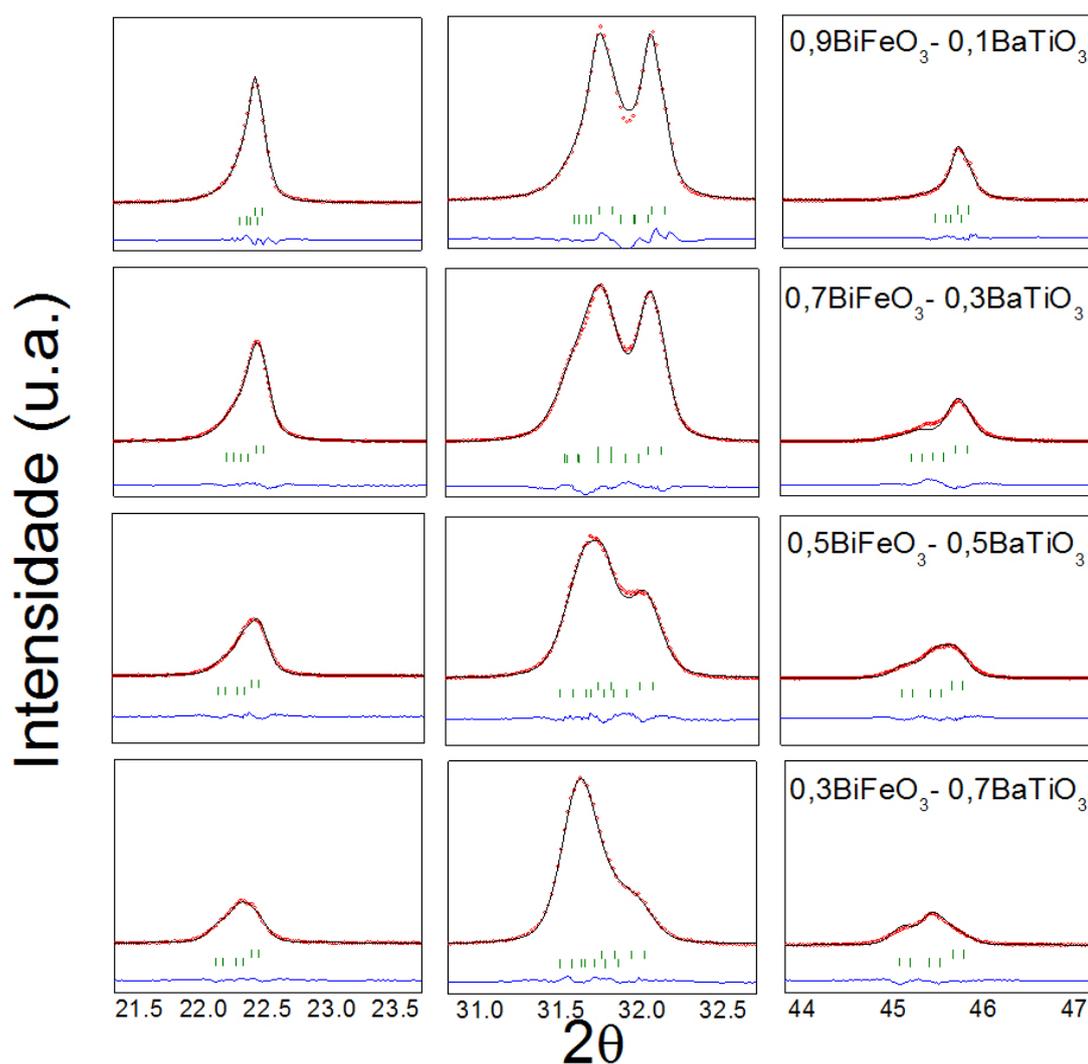


Figura 5.10 - - Dados de difração de raio - X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para três diferentes regiões. O dados apresentados são relativos a quatro composições diferentes indicadas na figura. As barras verdes superiores indicam as posições dos picos relativos a fase R3c, enquanto que as inferiores indicam as posições relativas a fase Cm.

Tabela 5.2 – Parâmetros Cristalográficos, relação entre a quantidade das fases R3c e Cm e valores de χ^2 determinados a partir do refinamento Rietveld dos dados de difração de raios – x de amostras do sistema (x)BiFeO₃ – (1-x)BaTiO₃

% BiFeO ₃	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede						Fração da fase (%)	χ^2
		<i>a</i> (±0.0005)	<i>b</i> (± 0.0005)	<i>c</i> (± 0.001)	β (± 0.005)	$x_{\text{Fe/Ti}}$ (± 0.001)	$z_{\text{Fe/Ti}}$ (± 0.001)		
90	<i>R3c</i>	5.5817		13.866			0.221	64	2.3
	<i>Cm</i>	5.6139	5.6557	4.0051	90.475	0.495	0.429	36	
80	<i>R3c</i>	5.5823		13.869			0.220	58	2.1
	<i>Cm</i>	5.6017	5.6771	4.0004	90.474	0.525	0.487	42	
70	<i>R3c</i>	5.5840		13.872			0.218	41	3.8
	<i>Cm</i>	5.6077	5.6716	4.0069	90.475	0.501	0.495	59	
60	<i>R3c</i>	5.5847		13.873			0.217	31	6.6
	<i>Cm</i>	5.6094	5.6642	4.0124	90.476	0.516	0.505	69	
50	<i>R3c</i>	5.5905		13.864			0.217	30	1.1
	<i>Cm</i>	5.6148	5.6636	4.0147	90.465	0.516	0.505	70	
40	<i>R3c</i>	5.5979		13.861			0.224	29	3.1
	<i>Cm</i>	5.6231	5.6681	4.0200	90.242	0.528	0.504	71	
30	<i>R3c</i>	5.6064		13.838			0.231	21	1.7
	<i>Cm</i>	5.6559	5.6549	4.0286	90.129	0.486	0.513	79	

A predominância da fase R3c para baixas concentrações de BaTiO₃ e da fase Cm para altas concentrações, também é observada por meio dos parâmetros calculados no refinamento Rietveld apresentados na Tabela 5.2. A partir desses resultados nota-se que a fase R3c é predominante até a concentração de 0,8BiFeO₃-0,2BaTiO₃ (80 % de BiFeO₃). Para a concentração de 70 % de BiFeO₃ a fase predominante passa a ser a Cm, enquanto que para as concentrações seguintes, 60, 50 e 40 %, a relação entre as quantidades de fases permanece praticamente a mesma, o que muda somente para uma concentração de 30 % de BiFeO₃. Outros parâmetros, que vale a pena notar, são a posição x dos átomos Fe/Ti da fase Cm e o parâmetro de rede b, também da fase Cm. Nota-se que inicialmente seus valores aumentam, diminuem quando a fase Cm se torna majoritária, ficam praticamente constantes para as concentrações 60, 50 e 40 % de BiFeO₃ e em seguida

decrecem consideravelmente para $x = 0,3$. Para uma melhor visualização esses resultados são ilustrados nas Figuras 5.11 e 5.12 em forma de gráficos.

R3c

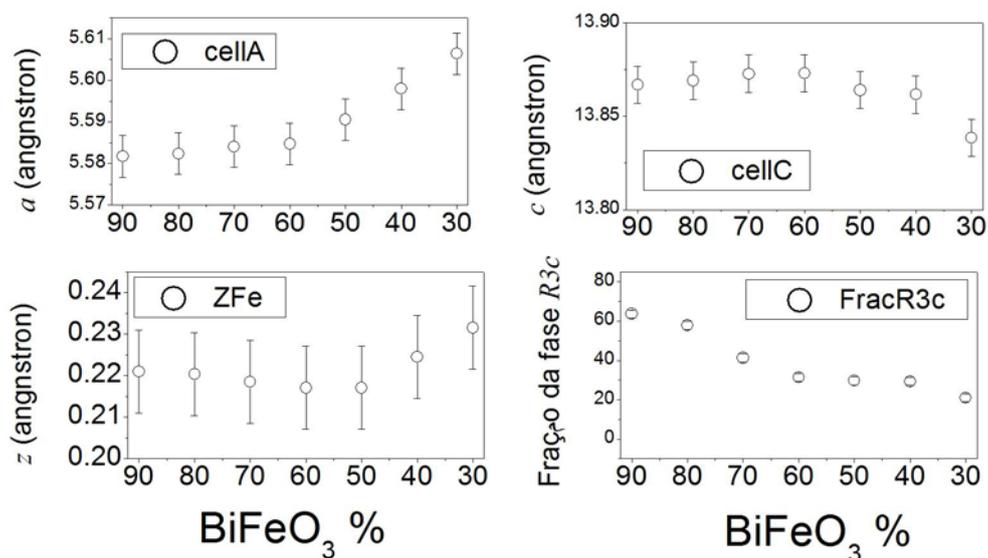


Figura – 5.11 Parâmetros obtidos do refinamento Rietveld para a fase R3c de dados de difração de raio – Xx de amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$.

Cm

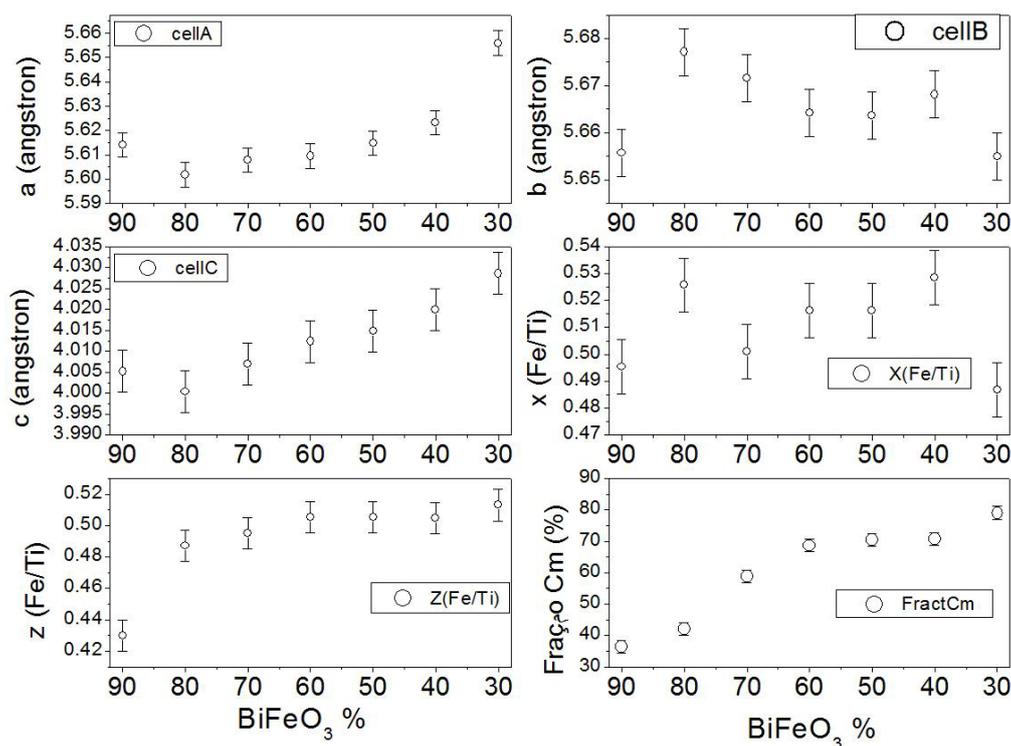


Figura – 5.12 Parâmetros obtidos do refinamento Rietveld para a fase Cm de dados de difração de raio – X de amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$.

A mudança da predominância da fase R3c para a Cm, com o aumento da concentração de BaTiO₃, pode ser atribuída, principalmente, a dois fatores: Primeiro, a diferença de tamanho entre íons de Bi³⁺ e Ba²⁺ e entre os íons Fe³⁺ e Ti⁴⁺, o que por si só já causa distorções estruturais na rede. Outro fator é o caráter ferroelétrico do BiFeO₃, com sua polarização na direção [111]_R da cela unitária. Se for retomada a discussão a cerca dos materiais ferroelétricos BaTiO₃ e PbTiO₃, feita no Capítulo 2, recorda-se que à temperatura ambiente o BaTiO₃ possui uma simetria tetragonal com polarização na direção [001] da cela unitária, o que se deve a hibridização entre os estados Ti 3d e O 2p. Ainda, o BaTiO₃ sofre diversas transições estruturais, primeiramente para uma simetria ortorrômbica e depois para uma simetria rhomboedral com polarização na direção [111]_R. Já o PbTiO₃ a temperatura ambiente possui uma simetria tetragonal e polarização na direção [001] da cela unitária, não possuindo transições estruturais além da cúbica para tetragonal com a diminuição da temperatura. Sabe-se que a diferença entre esses dois materiais está no fato de que as interações Ba – O são majoritariamente de natureza iônica, sem caráter direcional, enquanto que no PbTiO₃, devido ao par de elétrons isolados, “lone pair”, do íon de Pb²⁺, ocorre a hibridização dos estados Pb 6s e O 2p, ou seja, ocorre uma ligação covalente com caráter direcional que estabiliza a fase tetragonal. O íon Bi³⁺ também possui o par de elétrons isolados, que pode ou não participar de ligações químicas, mas que do ponto de vista fenomenológico, resulta em uma alta polarizabilidade dos íons Bi³⁺, no caso do BiFeO₃, na direção [111]_R, o que resulta na estabilidade da fase romboédrica, uma vez que os íons de Fe³⁺ não participam de ligações com um caráter direcional. Contudo, quando parte dos íons de Fe³⁺ são substituídos pelos íons de Ti⁴⁺, começam a surgir ligações Fe/Ti – O com caráter direcional, o que pode ser observado devido ao aumento das posições x(Fe/Ti) e z(Fe/Ti), as quais competem com a polarizabilidade dos íons Bi³⁺ que estabiliza a fase romboédrica. Essa competição, por fim, resulta no surgimento da fase monoclinica. De fato, resultados semelhantes foram observados para o PMN – PT [14]. À medida que se aumenta cada vez mais a concentração de BaTiO₃, as ligações Fe/Ti – O se tornam predominantes e o sistema se aproxima de uma simetria tetragonal, como pode ser observado por meio da redução do ângulo β da fase monoclinica e por meio do comportamento dos parâmetros

de rede a e b da fase monoclinica, que possuem valores cada vez mais próximos uns dos outros.

5.3 Caracterização Ferroelétrica

As caracterizações ferroelétricas foram realizadas por meio da determinação das curvas de histerese ferroelétrica. As Figuras 5.13 (a) – (e) ilustram as curvas obtidas para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$.

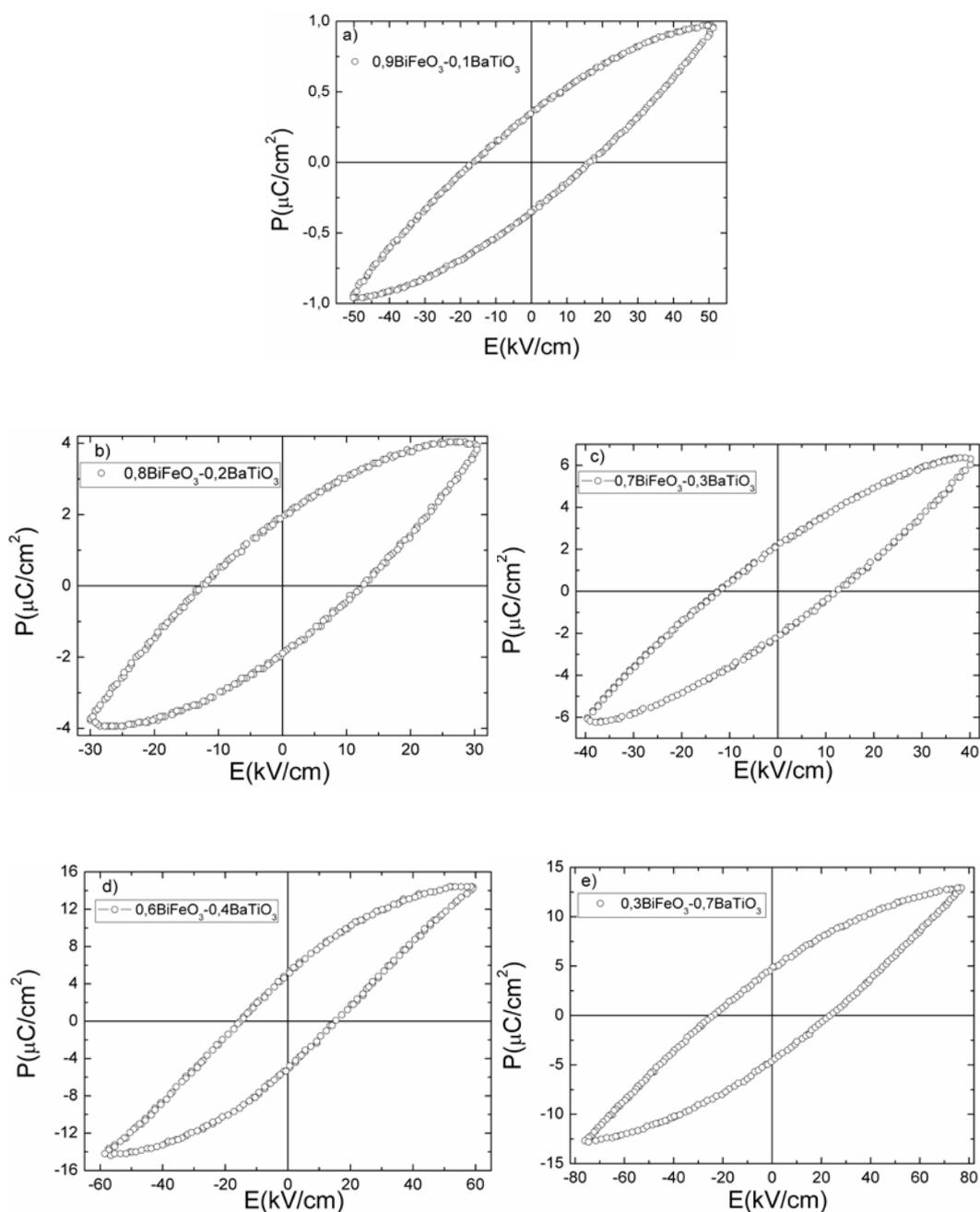


Figura 5.14 (a) – (e) – Curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado para cerâmicas dos sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente para uma frequência de 10 Hz.

Como pode ser observado, em todas as amostras analisadas conseguiu-se aplicar um alto campo elétrico, 30 – 80 kV. No entanto, a única amostra que apresentou uma saturação bem definida foi a amostra com composição $0,6\text{BiFeO}_3 - 0,4\text{BaTiO}_3$, a qual apresentou uma polarização de saturação, P_S , em torno de $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, uma polarização remanescente, P_R , em torno de $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e um campo coercitivo, E_C , de aproximadamente $14,8 \text{ kV}/\text{cm}$. Para as outras composições, embora a saturação não tenha ficado muito bem definida, e que algumas amostras apresentam um aspecto arredondado devido à condutividade, uma análise detalhada das curvas revela o aspecto côncavo das curvas e o comportamento linear nas extremidades, o que são características da histerese ferroelétrica de um material ferroelétrico. Os valores obtidos de polarização remanescente ficaram entre $0,35$ e $5,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e estão ilustrados na Figura 5.15. Uma investigação acerca dos valores reportados na literatura revela que, de fato, existe uma dificuldade em se obter curvas de histerese ferroelétrica nesse sistema que apresentem uma saturação bem definida. Ozaki e col. [10] conseguiram obter curvas com uma saturação bem definida para amostras com composições $0,67\text{BiFeO}_3 - 0,23\text{BaTiO}_3$ e $0,6\text{BiFeO}_3 - 0,4\text{BaTiO}_3$ mas, para tal foram aplicados campos elétricos de $100 \text{ kV}/\text{cm}$ e $60 \text{ kV}/\text{cm}$ respectivamente. Já Kim e col. [7] apresentaram curvas para as composições com $x = 0,9, 0,8, 0,4$ e $0,5$, sendo que para nenhuma delas foi atingida uma polarização de saturação bem definida. Na Figura 5.16 estão ilustradas as curvas obtidas por Kim e col., para comparação com as apresentadas nesta tese.

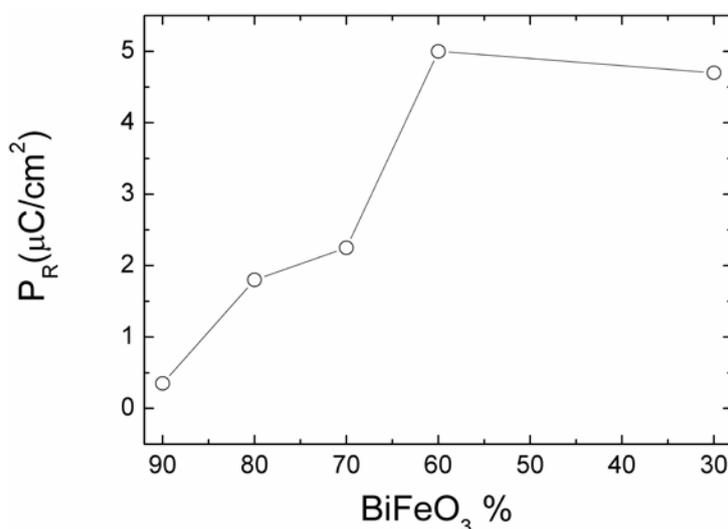


Figura 5.15 – Polarização remanescente, P_R , em função da concentração de BiFeO_3 .

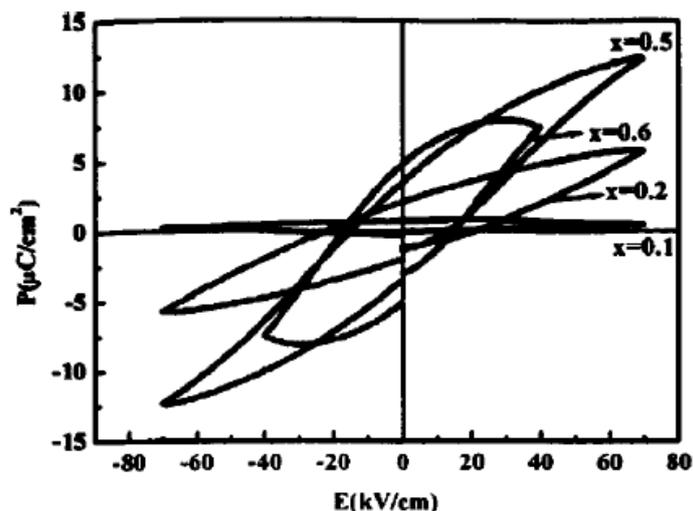


Figura 5.16 – Curvas de polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado do sistema $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{BaTiO}_3$ $x = 0,1, 0,2, 0,5$ e $0,6$. Adaptado de **Erro! Indicador não definido.**[].

A dificuldade em se obter curvas de histerese ferroelétrica que apresentem uma saturação bem definida para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ se deve, primeiramente, a condutividade das amostras, o que é uma característica bem conhecida para amostras de BiFeO_3 e soluções sólidas de BiFeO_3 , o que limita os valores de campo elétricos que podem ser aplicados. No entanto, os campos elétricos aplicados para a obtenção das curvas de histerese ilustradas na Figura 5.15 são relativamente altos. Ainda, Kim e col. [7], para as amostras $x = 0,9$ e $0,8$, conseguiram aplicar campos elétricos de aproximadamente 70 kV/cm , como ilustrado na Figura 5.16. Mesmo assim, não conseguiram atingir saturação e nem valores de polarização próximas as reportadas para monocristais, filmes finos e cerâmicas de BiFeO_3 de alta qualidade [15,16]. Desse modo, como se conseguiu aplicar altos campos elétricos nessas cerâmicas, os baixos valores de polarização obtidos para as cerâmicas do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, principalmente para $x = 0,9$ e $0,8$, não podem ser atribuídos simplesmente à qualidade das cerâmicas. Na literatura, não são reportados altos valores de polarização para cerâmicas e monocristais do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ para altas concentrações de BiFeO_3 , somente são reportados altos valores para filmes finos mas, nestes deve-se considerar efeitos de substrato, que aumentam tanto as propriedades ferroelétricas como as magnéticas dos filmes. Assim, é esperado que algum

outro fator esteja contribuindo para os baixos valores de polarização obtidos e reportados na literatura para cerâmicas com alta concentração de BiFeO_3 .

Na seção anterior, na qual foi discutida a caracterização estrutural, a formação da fase Cm foi atribuída a uma competição entre o mecanismo que estabiliza a fase romboédrica no BiFeO_3 , mecanismo esse que também é o responsável pela ferroeletricidade no BiFeO_3 , e as ligações Ti – O, as quais possuem um caráter direcional e são as responsáveis pela ferroeletricidade no BaTiO_3 , que surgem quando se substitui os íons de Fe pelos de Ti. Assim, uma hipótese para os baixos valores de polarização observados para a amostra $0,9\text{BiFeO}_3 - 0,1\text{BaTiO}_3$ seria a competição entre esses dois mecanismos, uma vez que a polarização no BiFeO_3 ocorre na direção $[111]_R$ enquanto no BaTiO_3 ela ocorre na direção $[001]$. Com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , a partir de $x = 0,8$, ocorre uma redução na polarização na direção $[111]_R$ devido à substituição dos íons de Bi pelos íons de Ba, e um aumento na direção $[001]$. No modelo proposto por Kumar e col. [6] essa dinâmica resulta no aparecimento da fase cúbica, e, portanto suprime a ferroeletricidade. Contudo, os resultados de caracterização estrutural apresentados nesta tese discordam disso e, ainda, com o aumento de BaTiO_3 , a polarização aumenta e não diminui, como ilustrado na Figura 5.15 e também reportado na literatura. Assim, propõe-se que a dinâmica citada acima, polarização na direção $[111]_R$, que diminui com o aumento da concentração de BaTiO_3 , e polarização na direção $[001]$ que aumenta com o aumento da concentração de BaTiO_3 , faz com que haja uma polarização resultante que aumenta com a quantidade de BaTiO_3 . Este comportamento é ilustrado na Figura 5.17 em um gráfico do valor máximo de polarização em função da concentração de BiFeO_3 , obtidos da Figura 5.14 e completado utilizando valores da literatura para $x = 0,67$, $0,5$ [10], $0,4$ [7] e 0 [17]. Como pode ser observado na Figura 5.17, a polarização aumenta até atingir um máximo em $x = 0,67$, diminui até $x = 0,5$, e em seguida, aumenta novamente até se aproximar dos valores reportados para o BaTiO_3 puro. Esse comportamento está de acordo com os dados obtidos no refinamento Rietveld ilustrados na Tabela 5.2. Com o aumento da quantidade da fase Cm a polarização resultante, devido aos dois mecanismos de ferroeletricidades em direções diferentes, aumenta. Em seguida, o mecanismo responsável pela ferroeletricidade no BaTiO_3 , as ligações Ti – O, predominam e o sistema tende

a se estabilizar em um fase tetragonal, como observado no valor do ângulo β , que se aproxima de 90° , e do valor dos parâmetros de rede a e b da fase monoclinica, que se tornam praticamente iguais, como na simetria tetragonal.

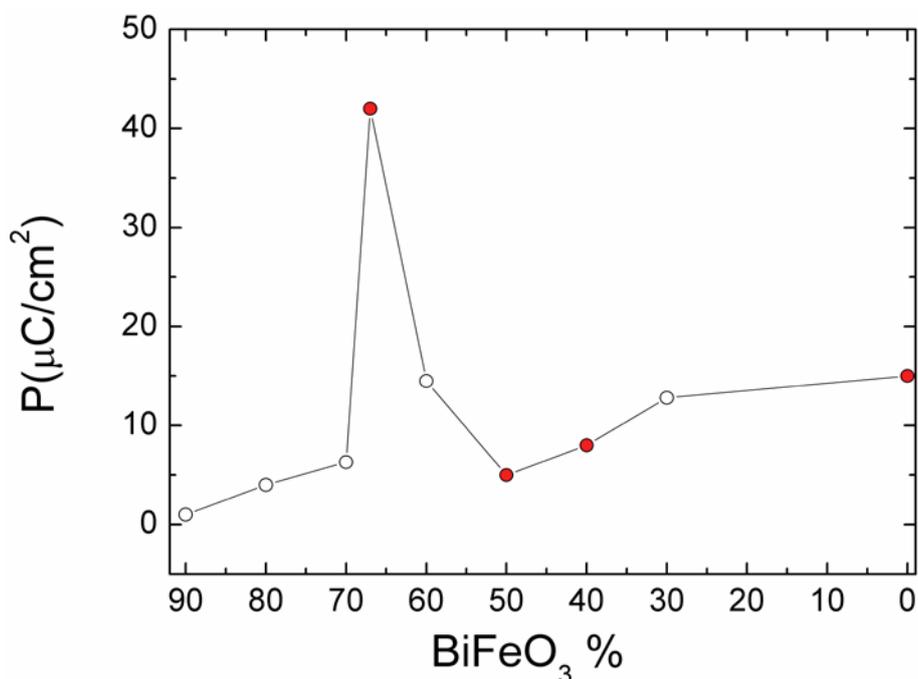


Figura 5.17 – Polarização em função da concentração de BiFeO_3 para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$. Os dados em vermelho foram obtidos da literatura.

5.4 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi realizada por meio da determinação das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, curvas de histerese magnética, e por meio de espectroscopia Mössbauer.

5.4.1 Curvas de Histerese Magnética

As curvas de histerese magnética do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, $0,9 \leq x \leq 0,3$, estão ilustradas nas Figuras 5.18 (a) e (b). Para todas as composições analisadas foi observada uma magnetização espontânea, sendo que os valores da magnetização remanescente, M_R , variaram entre 0,03 e 0,006 emu/g, o que está em total acordo com a literatura [7]. O comportamento das curvas de histerese magnética, ou seja, pequeno valor para a magnetização remanescente sem alcançar saturação, é um comportamento

característico de um ordenamento ferromagnético fraco, o “weak ferromagnetism”.

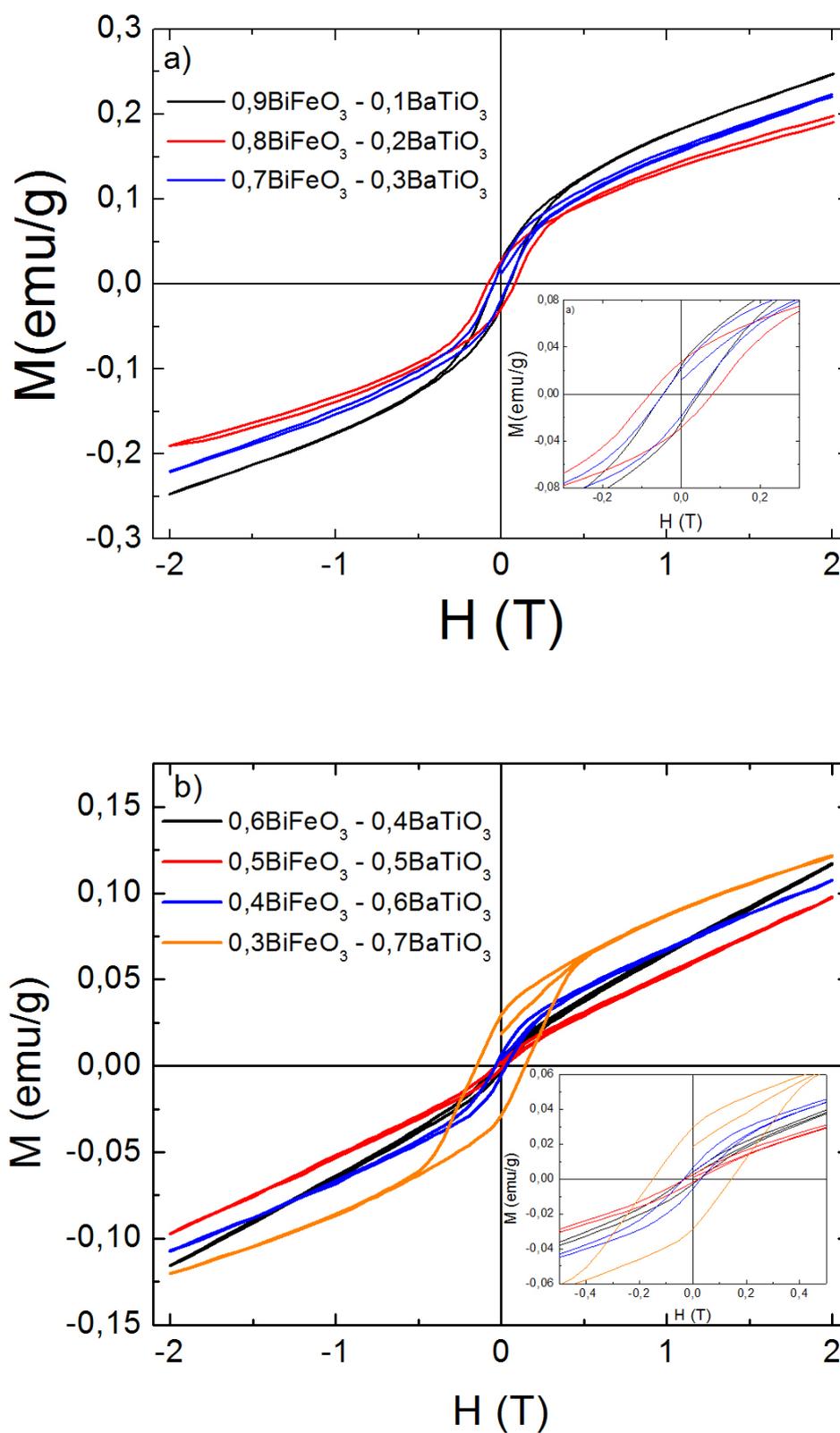


Figura 5.18 (a) e (b) – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente. Em detalhe no canto direito inferior a região de campos entre -0,5 e 0,5 T.

A observação desse ordenamento magnético, o ferromagnetismo fraco, no sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, permite inferir que a substituição dos íons de Bi^{3+} pelos íons de Ba^{2+} e os íons de Fe^{3+} pelos íons de Ti^{4+} conseguiu quebrar a estrutura cicloidal de spins do BiFeO_3 , a qual não permitia a observação de uma magnetização resultante macroscópica. De fato, na literatura é reportado que tanto a substituição dos íons de Bi pelos íons de Ba, quanto a dos íons de Fe pelos íons de Ti, pode quebrar a estrutura cicloidal, separadamente. A substituição do sítio A da estrutura perovskita por íons diamagnéticos, como por exemplo Ba e Pb, causa distorções estruturais que suprimem a estrutura cicloidal, sendo que o momento magnético resultante depende do tamanho do íon substituído [18], ou seja, quanto maior o íon maior a magnetização resultante. Da mesma forma, a substituição dos íons do sítio B por íons de Ti também leva à observação de uma magnetização macroscópica que é relacionada na literatura com a distribuição estatística dos íons de Fe^{3+} e de Ti^{4+} no sítio B da estrutura perovskita [11]. Portanto, em soluções sólidas de $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$, provavelmente, os dois mecanismos citados acima estão contribuindo para a quebra da estrutura cicloidal dos spins e para o aparecimento de uma magnetização resultante macroscópica.

Na literatura também é reportado que o valor da magnetização remanescente aumenta até uma concentração de 80 % de BiFeO_3 , e então, diminui gradativamente até que o sistema se torne paramagnético para uma concentração de 50 % de BiFeO_3 [6,7]. Exceto pelo fato da amostra $0,5\text{BiFeO}_3 - 0,5\text{BaTiO}_3$ não apresentar comportamento paramagnético, os resultados obtidos nesta tese estão de acordo com os reportados na literatura, isto é, a magnetização aumenta até a concentração de 80 % de BiFeO_3 e, depois, reduz gradativamente até a concentração de 50 % de BiFeO_3 , como ilustrado na Figura 5.19. Porém, para altas concentrações de BaTiO_3 , os valores de magnetização começam a aumentar como na amostra $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{BiFeO}_3$, apresentando valores similares aos das amostras com altas concentrações de Fe, a qual esperava-se que apresentasse um comportamento paramagnético. Desse modo, para analisar o comportamento magnético das amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ foram feitos gráficos dos valores de magnetização ao quadrado, \mathbf{M}^2 , em função da magnetização dividida pelo

campo aplicado, M/H , para cada concentração de BiFeO_3 . Esses gráficos recebem o nome de gráficos de Arrot e estão ilustrados na Figura 5.20.

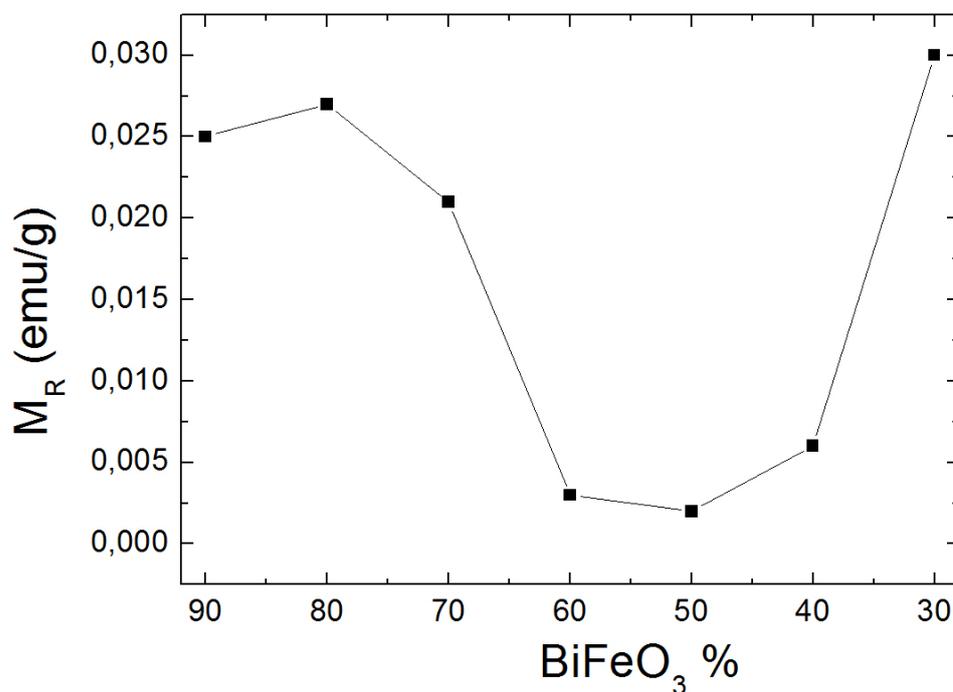


Figura 5.19 – Valores de magnetização remanescente, M_R , em função da concentração de BiFeO_3 para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$.

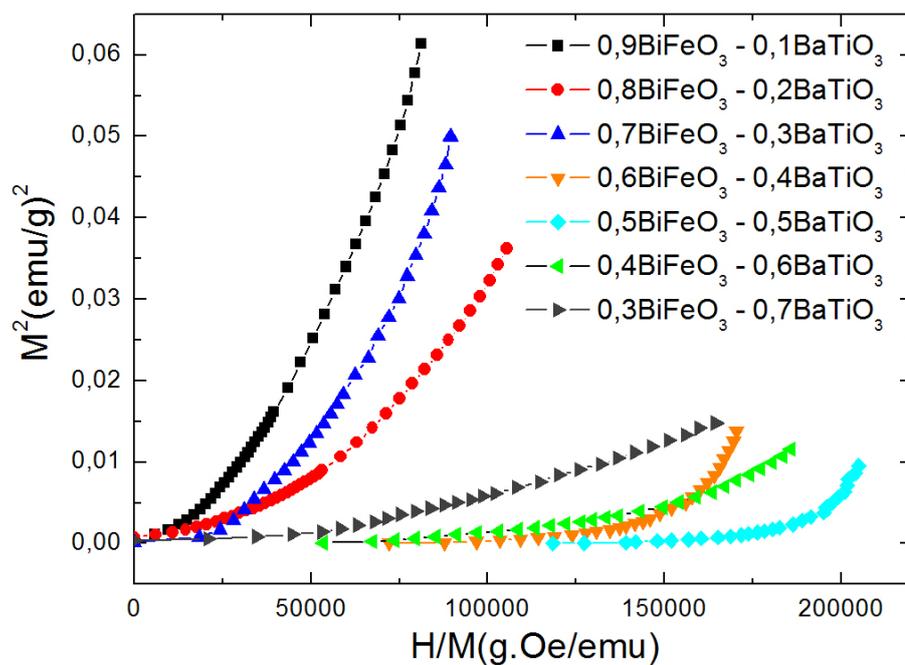


Figura 5.20 – Plots de Arrot das curvas de magnetização do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

Os gráficos de Arrot são geralmente feitos para diferentes temperaturas de um mesmo material com o intuito de demonstrar os diferentes comportamentos da magnetização. Nesses gráficos, comportamentos semelhantes de magnetização resultam em retas praticamente paralelas para altos campos, enquanto que para comportamentos diferentes as retas não são paralelas. Na Figura 5.20 pode-se observar que os gráficos de Arrot das amostras com 90, 80 e 70 % de BiFeO_3 , são semelhantes e apresentam retas praticamente paralelas. Para as amostras com 60 e 50 % de BiFeO_3 os gráficos já são um pouco diferentes, mas para altos campos as retas ainda são praticamente paralelas as primeiras. Já as amostras com 40 e 30 % de BiFeO_3 não apresentam retas paralelas as anteriores, e ainda, as duas se diferem um pouco entre si. Por meio dessa análise, dos gráficos de Arrot, pode-se dizer que para amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ o comportamento magnético muda gradativamente com a adição de BaTiO_3 . Como pode ser observado na Figura 5.19, os valores de magnetização remanescente decrescem até uma concentração de 50 % de BiFeO_3 e, depois, esses valores de magnetização crescem novamente para as amostras com 40 e 30 % de BiFeO_3 , e são exatamente essas amostras que apresentam uma diferença no comportamento magnético, como observado por meio dos gráficos de Arrot.

A diferença no comportamento magnético para altas concentrações de BaTiO_3 , e ainda, o fato de a magnetização remanescente da amostra $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{BaTiO}_3$ possuir um valor semelhante ao das amostras com maior concentração de BiFeO_3 e superior as de concentrações intermediárias, sugere que há um outro mecanismo para a magnetização nessas amostras, uma vez que a magnetização nesse sistema provém dos íons Fe^{3+} , de forma que seria esperado um comportamento paramagnético para amostras com altas concentrações de BaTiO_3 . Recentemente, foram propostos alguns mecanismos nos quais os íons de titânio podem estar influenciando no comportamento magnético. Um deles seria que a distribuição dos íons Fe^{3+} e Ti^{4+} no octaedro de oxigênio pode dar origem a íons Fe^{2+} e Ti^{3+} , de modo a obter a neutralidade de cargas [19]. Se estados Ti^{3+} são formados, os íons Ti podem ter alguns elétrons na camada 3d e, portanto podem vir a apresentar um momento magnético resultante. Outro mecanismo proposto por Mangalam e col [17], a partir da observação de magnetismo para o BaTiO_3 puro e de

cálculos de primeiros princípios, é de que o magnetismo está associado ao aparecimento de vacâncias de oxigênio no material. Vacâncias essas que seriam formadas pela ocupação de elétrons do oxigênio na camada 3d dos íons de Ti, nos quais um alinhamento ferromagnético seria energeticamente favorável. Ainda, Lin e col. [20] estudaram a substituição química de átomos de Fe por de Ti no BaTiO_3 , para as concentrações de 7, 30 e 70 % de Fe, e observaram que, com o aumento da concentração de Fe, a magnetização diminui. Os autores também realizaram análises de espectroscopia Mössbauer, nas quais se observou um espectro relativo a um material sem ordenamento dos íons de ferro, mas, a despeito dos resultados de espectroscopia de Mössbauer, atribuíram o comportamento magnético observado ao fato de que quando se aumenta a quantidade de Fe ocorre uma competição entre interações ferro e antiferromagnéticas em diferentes sítios, reduzindo dessa forma a magnetização.

De modo a se obter uma idéia do que estaria proporcionando a mudança no comportamento magnético do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, conforme se aumenta a quantidade de BaTiO_3 , e qual a origem do magnetismo para altas concentrações de BaTiO_3 foram realizadas análises de espectroscopia Mössbauer em amostras desse sistema.

5.4.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer para amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, estão ilustrados nas Figuras 5.21 – 5.27. O espectro Mössbauer do BiFeO_3 puro é reportado na literatura [21] como composto de dois subspectros magnéticos, sextetos, cada um correspondendo a um ambiente cristalográfico diferente para os íons Fe^{3+} , os quais diferenciam-se entre si pelo valor do desdobramento quadrupolar. A adição de BaTiO_3 mantém os dois subspectros magnéticos característicos do BiFeO_3 puro, mas os melhores ajustes dos dados experimentais foram obtidos quando se considerou 3 sítios para o Fe, os dois sextetos do BiFeO_3 e um dubleto adicional. Inicialmente, observou-se que os sextetos eram os subspectros majoritários, e que conforme se aumenta a concentração de BaTiO_3 , a porcentagem de íons Fe correspondentes ao dubleto também aumenta, enquanto a dos sextetos diminui, até que para 50 %

de BaTiO_3 , o dupletto passa a ser o subspectro majoritário. Com a contínua adição de BaTiO_3 , os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se dois dubletos, ao invés de somente um, sendo que para 70 % de BaTiO_3 não observou-se mais a presença dos sextetos. De fato, nessa concentração o espectro apresenta somente dois dubletos o que é uma característica de uma fase tipicamente paramagnética [22].

Os valores reportados para os parâmetros hiperfinos do BiFeO_3 puro são de $\delta_1 = 0,38 \text{ mm/s}$ e $\delta_2 = 0,38 \text{ mm/s}$ para o deslocamento isomérico, $B_{\text{hf1}} = 494 \text{ kOe}$ e $B_{\text{hf2}} = 498 \text{ kOe}$ para a interação magnética hiperfina $e\Delta E_{q1} = -0,10 \text{ mm/s}$ e $e\Delta E_{q2} = 0,34 \text{ mm/s}$ para o desdobramento quadrupolar para os dois subspectros [21]. Para altas concentrações de BiFeO_3 os parâmetros hiperfinos obtidos para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ estão aproximadamente de acordo com os reportados para o BiFeO_3 puro. Os valores do deslocamento isomérico ficaram entre 0,15 e 0,46 mm/s para todas as amostras analisadas, valores esses que indicam uma valência +3 para os íons de Fe [21,22]. A Tabela 5.3 ilustra os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos.

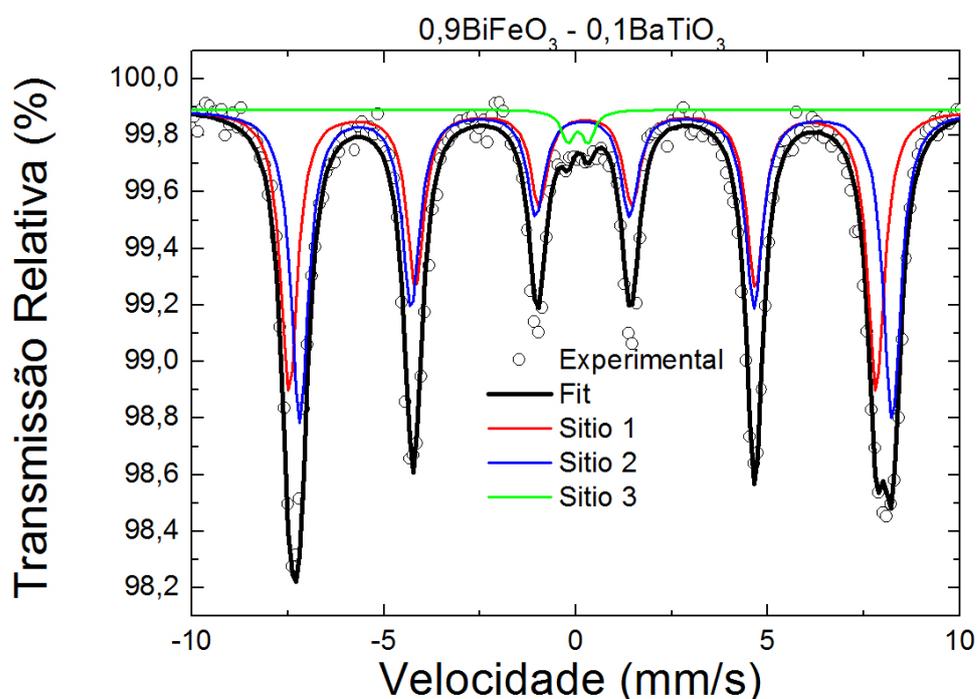


Figura 5.21 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,9\text{BiFeO}_3 - 0,1\text{BaTiO}_3$.

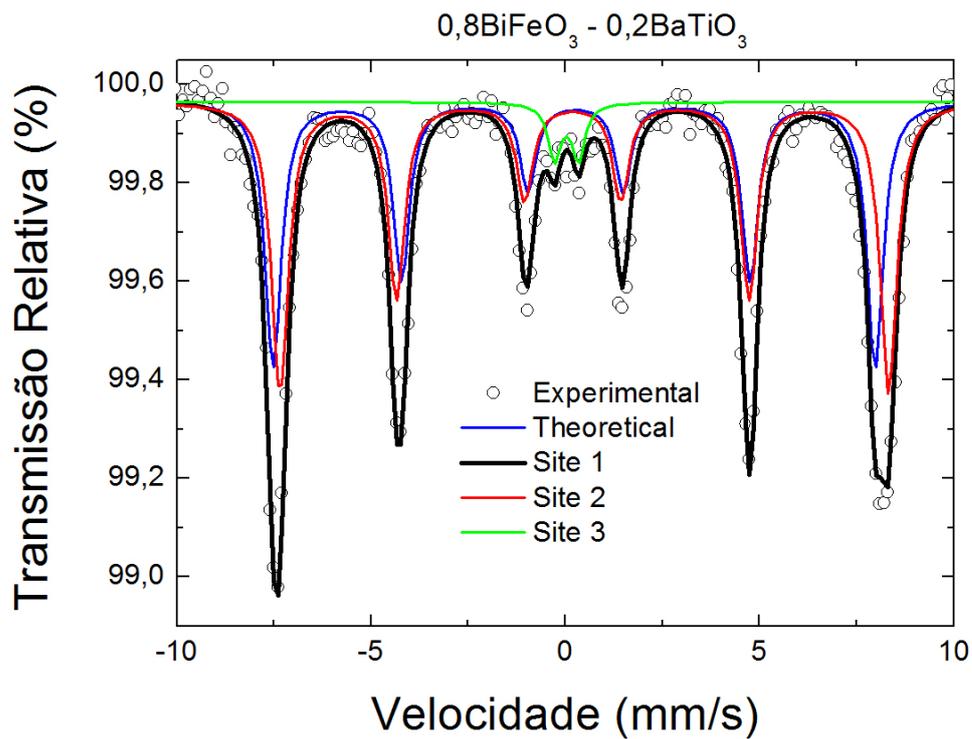


Figura 5.22 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,8\text{BiFeO}_3 - 0,2\text{BaTiO}_3$.

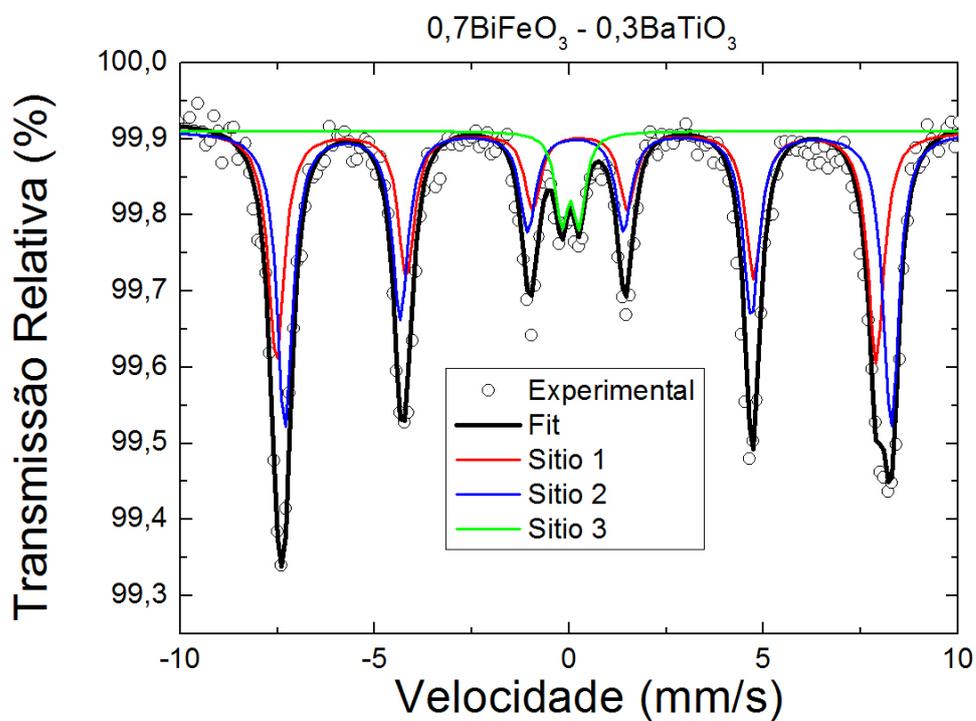


Figura 5.23 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,7\text{BiFeO}_3 - 0,3\text{BaTiO}_3$.

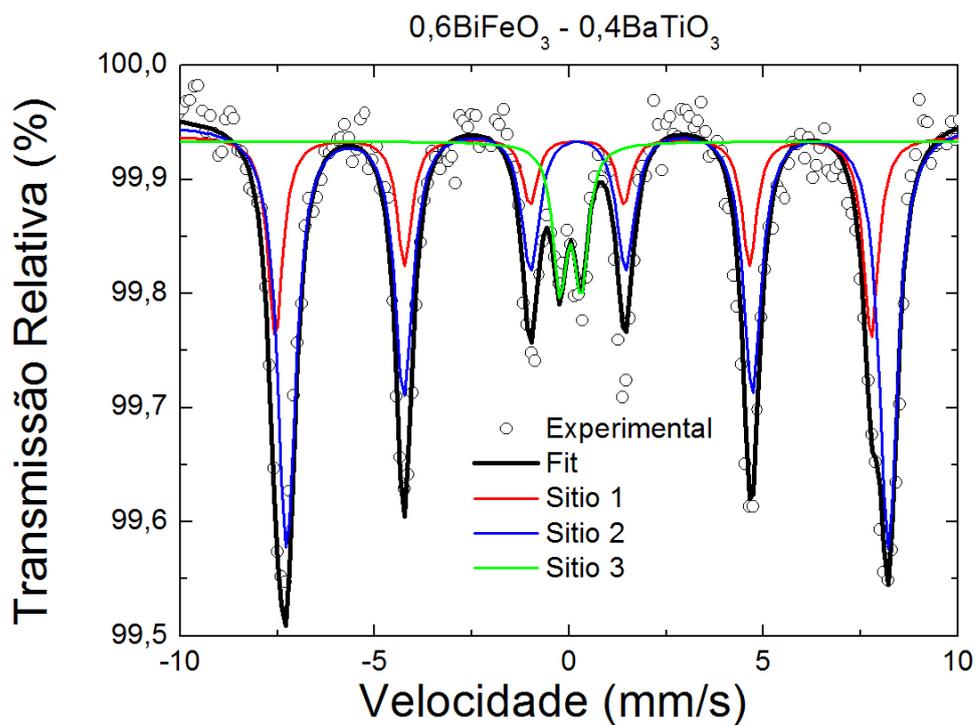


Figura 5.23 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,6\text{BiFeO}_3 - 0,4\text{BaTiO}_3$.

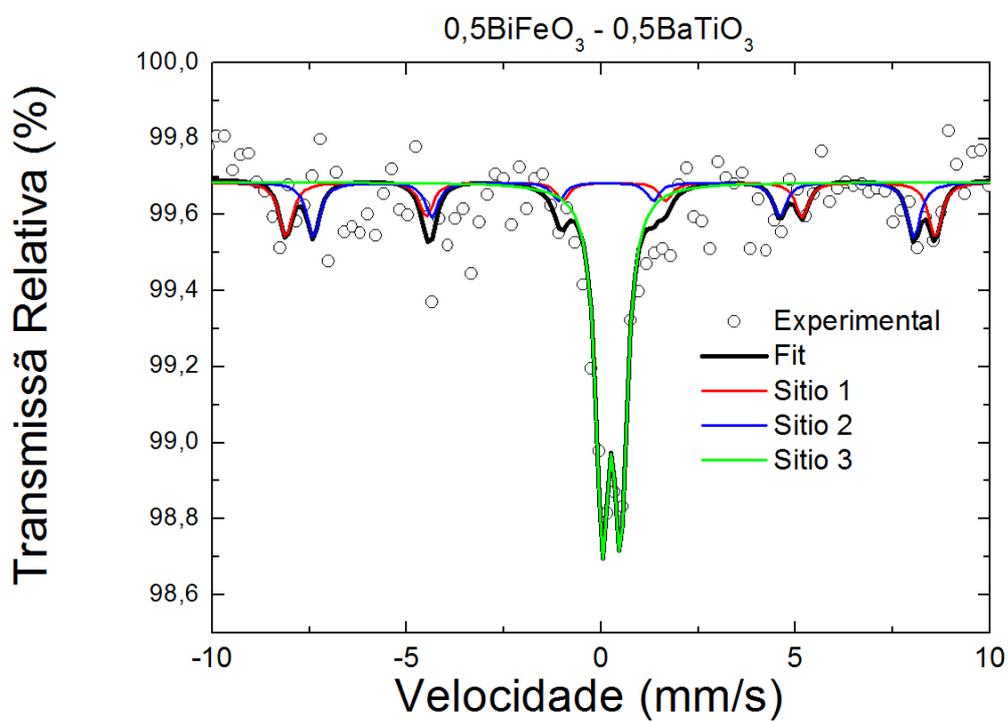


Figura 5.24 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,5\text{BiFeO}_3 - 0,5\text{BaTiO}_3$.

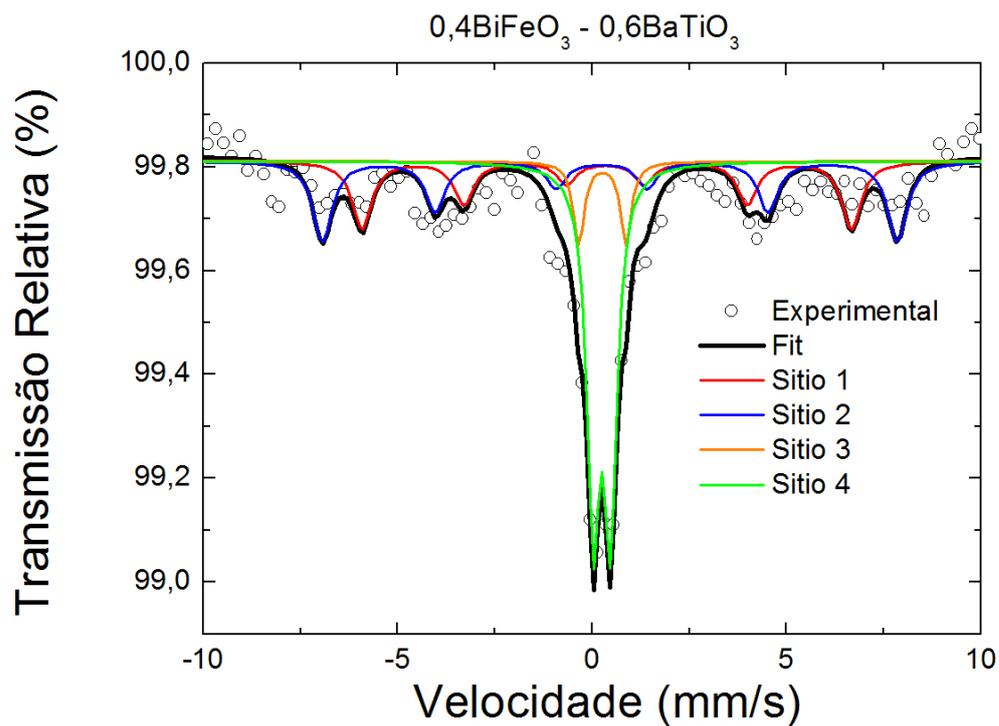


Figura 5.25 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,4\text{BiFeO}_3 - 0,6\text{BaTiO}_3$.

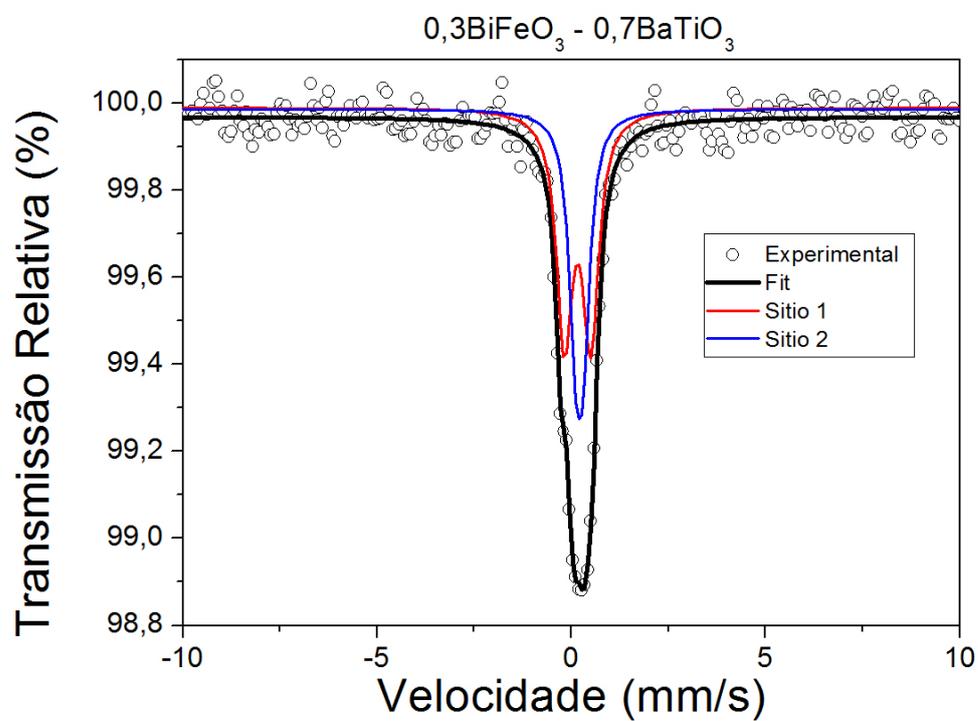


Figura 5.26 – Espectro de Mössbauer, medido a temperatura ambiente para a amostra $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{BaTiO}_3$.

Tabela 5.3 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer para amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ a temperatura ambiente.

$(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$	Subspectro	$B_{\text{HF}}(\text{kOe})$ ($\pm 0,02$)	$\Delta E_{\text{q}}(\text{mm/s})$ ($\pm 0,02$)	$\delta(\text{mm/s})$ ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)
x = 0,9	Sexteto	475,09	-0,07	0,33	46
	Sexteto	479,49	0,34	0,46	52
	Dubleto		0,52	0,16	2
x = 0,8	Sexteto	481,29	-0,04	0,36	45
	Sexteto	486,83	0,30	0,45	51
	Dubleto		0,61	0,14	4
x = 0,7	Sexteto	479,04	-0,10	0,33	42
	Sexteto	484,91	0,31	0,43	52
	Dubleto		0,45	0,15	6
x = 0,6	Sexteto	476,03	-0,10	0,26	26
	Sexteto	480,92	0,24	0,46	66
	Dubleto		0,55	0,25	8
x = 0,5	Sexteto	435,54	-0,10	0,32	27
	Sexteto	434,04	0,20	0,41	29
	Dubleto		0,46	0,15	44
x = 0,4	Sexteto	393,66	0,03	0,15	27
	Sexteto	457,87	0,17	0,45	21
	Dubleto		0,51	0,43	9
	Dubleto		0,44	0,29	43
x = 0,3	Dubleto		0,67	0,27	58
	Dubleto		0,20	0,32	42

Como pode ser observado por meio da Tabela 5.3, os valores da interação magnética hiperfina, B_{Hf} , diferem muito pouco para as amostras com altas concentrações de BiFeO_3 , as quais possuem os sextetos como subspectros majoritários. Quando a fase paramagnética, o dubleto, torna-se a fase majoritária, os valores de B_{Hf} diminuem. Por meio dos valores da área espectral observa-se também que, com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , a quantidade da fase paramagnética aumenta. Comparando esses dados com os de refinamento Rietveld, observa-se que da mesma forma que a quantidade da fase C_m , salvo as devidas proporções, aumenta, a fase paramagnética dos íons de Fe também aumenta. Desse modo, pode-se associar o subspectro do dubleto como sendo devido ao surgimento da fase C_m , uma vez que não foram identificadas fases secundárias que poderiam originar o subspectro observado. Outro dado importante do ajuste dos espectros de Mössbauer é que todas as composições foram ajustadas com dubletos, os quais possuem valores de desdobramento quadrupolar, o que demonstra que não existem fases cúbicas para o sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ nas composições estudadas. Comparando os resultados de espectroscopia de Mössbauer com os resultados de magnetização em função do campo magnético aplicado, percebe-se que, exceto para a amostra com 90 % de BiFeO_3 , com a diminuição da porcentagem dos sextetos, os valores de magnetização remanescente diminuí. Isso só não é válido para as composições com 40 e 30 % de BiFeO_3 . A primeira possui uma quantidade de íons de Fe ordenados, os valores de área espectral para os sextetos, menor do que a amostra com 50 % de BiFeO_3 , contudo essa amostra apresenta um maior valor de magnetização remanescente. Já a amostra com 30 % de BiFeO_3 , a qual possui o maior valor de magnetização remanescente, o espectro de Mössbauer ilustra que não há íons de Fe ordenados, o que indica, aparentemente, que íons de Fe não são os responsáveis pelo magnetismo nessa amostra. De fato, os gráficos de Arrot, Figura 5.20, mostram que ocorre uma mudança no comportamento magnético para essas duas amostras.

Na discussão a cerca das curvas de magnetização, feita na seção anterior, foram citadas alguns mecanismos nos quais os íons de Ti estariam influenciando no magnetismo das amostras com altas concentrações de BiFeO_3 . Os resultados de espectroscopia Mössbauer corroboram com essa

idéia. No entanto, para que os íons de Ti tenham momento magnético resultante, sua valência não pode ser +4, e sim +3 ou +2, de forma a terem elétrons desemparelhados na camada 3d. A formação simultânea de íons Fe^{2+} e Ti^{3+} está descartada, uma vez que os valores obtidos para o deslocamento isomérico indicam somente a presença de íons Fe^{3+} . Contudo, a presença somente de íons Ti^{3+} não está descartada. As distâncias das ligações Fe/Ti – O, calculado para a amostra $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{BaTiO}_3$ por meio do refinamento Rietveld da fase Cm, estão de acordo com as calculadas por Brese e col. [23] para as ligações $\text{Ti}^{3+} - \text{O}$, o que suporta a idéia de íons Ti^{3+} no octaedro de oxigênio.

5. 5 Conclusões

As caracterizações estruturais, elétricas e magnéticas realizadas em amostras do sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ preparadas por moagem em altas energias e tratamento térmico indicam a coexistência de uma fase rhomboedral, grupo espacial R3c, e de uma fase monoclinica, grupo espacial Cm, para todas as amostras estudadas, nas quais ocorre a presença simultânea de propriedades ferroelétricas e de um ordenamento ferromagnético fraco. Ainda, com o aumento da quantidade de BaTiO_3 , ocorreu um aumento na quantidade da fase Cm e, para as maiores concentrações de BaTiO_3 , a fase Cm está se aproximando de uma fase tetragonal, conforme observado dos parâmetros de rede e ângulo β da fase monoclinica. A ferroeletricidade apresenta mudanças significativas com a adição de BaTiO_3 . Inicialmente, o valor da polarização diminui e, em seguida, aumenta, até atingir um máximo e depois diminui novamente, se aproximando dos valores de polarização apresentados pelo BaTiO_3 puro. Esse comportamento, assim como a formação da fase Cm, é atribuído a uma competição entre os mecanismos responsáveis pela ferroeletricidade no BiFeO_3 e no BaTiO_3 , isto é, pela polarização do par de elétrons isolados, Bi 6s, e a hibridização entre os orbitais dos íons Ti e O, os quais formam uma ligação covalente com caráter direcional. Outra modificação devido a adição de BaTiO_3 foi a quebra da estrutura cicloidal de spins do BiFeO_3 , o que permitiu a observação de uma magnetização espontânea. Foi

observado também que ocorre uma mudança no comportamento da magnetização para altas concentrações de BaTiO₃, especialmente para a amostra 0,3BiFeO₃ – 0,7BaTiO₃, para a qual era esperado um comportamento paramagnético. No entanto, essa amostra foi que apresentou maior valor de magnetização espontânea, comportamento esse que pode ser atribuído à influência dos íons de Ti para o magnetismo, uma vez que para essa amostra não foi observado um ordenamento dos momentos magnéticos dos íons de Fe³⁺ por meio da espectroscopia de Mössbauer. De fato, a formação da fase Cm permite a presença de íons Ti³⁺ no octaedro de oxigênio.

Desse modo, a adição de BaTiO₃ no BiFeO₃ promove a substituição dos íons de Bi pelos íons de Ba e dos íons de Fe pelos íons de Ti, substituições essas que alteram significativamente as propriedades estruturais, ferroelétricas e magnéticas. Para altas concentrações de BaTiO₃ os íons de Ti podem estar influenciando tanto as propriedades ferroelétricas quanto as magnéticas, o que levaria a um acoplamento magnetoelétrico muito maior do que nos materiais em que as propriedades elétricas e magnéticas advêm de íons diferentes.

5.6 Referências Bibliográficas

-
- [1] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 Solid State Commun. **8** 1073.
 - [2] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1982 J. Phys. C: Solid State Phys. **15** 4835.
 - [3] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, Szymanski M 1980 J. Phys. C **13** 1931.
 - [4] Erenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 Nature **442** 759.
 - [5] Cheong S, Mostovoy M 2007 Nature Materials **6** 13.
 - [6] Kumar M M, Srinivas A e Suryanarayana S V 2000 J. Appl. Phys. **87** 855.
 - [7] Kim J S, Cheon C, Lee C e Jang P 2004 J. Appl. Phys. **96** 468.
 - [8] Chiang Y, Birnie D III e Kingery W D 1997 Physical Ceramics Jonh Wiley & Sons..
 - [9] Catalan G, J F Scoot 2009 Adv. Mater. **21** 1
 - [10] Ozaki T, Kitagawa S, Nishihara S, Hosokoshi Y, Suzuki M, Noguchi Y, Miyayama M, Mori S 2009 Ferroelectrics **385** 155.
 - [11] Gotardo R A M, Cótica L F, Santos I A, Botero E, Garcia D, Eiras J A 2009 Scripta Mater. **61** 508 (2009).
 - [12] Ravindran P, Vidya R, Kjekshus A, Fjellvåg H, 2006 Phys. Rev. B. **74** 224412.

-
- [13] Gotardo R A M 2008 “Preparação e Caracterização do Sistema Magnetoelétrico $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ ” Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá.
- [14] Cohen R E 1992 Nature **358**, 136.
- [15] Shvartsman V V, Kleemann W, Haumont R e Kreisel J 2007 Appl. Phys. Lett. **90** 172115.
- [16] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bonville P, Marucco J F e Fusil S 2007 Phys. Rev. B **76** 024116-1.
- [17] Mangalam R V K, Ray N, Waghmare U, Sundaresan A, Rao C N R 2009 Solid State Commun. **149** 1.
- [18] Khomchenko V A, Kiselev D A, Vieira J M, Jian Li, Kholkin A L, Lopes A M L, Pogorelov Y G, Araujo J P, Maglione M 2008 J. Appl. Phys. **103** 024105.
- [19] Fujii T, Yamashita M, Fujimori S, Saitoh Y, Nakamura T, Kobayashi K, Takada J 2007 J. Magn. Magn. Mater. **310**, 555.
- [20] Lin F, Jiang D, Ma X, Shi W, 2008 J. Magn. Magn. Mater. **320** 691.
- [21] Park T, Papaefthymiou G C, Viescas A J, Lee Y, Zhou H, Wong S S 2010 Phys. Rev. B **82** 024431.
- [22] G. J. Long and F. Grandjean, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science Volume 2 (Plenum, New York, 1996).
- [23] Brese N E, O’Keeffe M 1991 Acta Cryst. **B47**, 192.

6 – A Manganita $TbMnO_3$

As manganitas de terras raras $RMnO_3$, $R = Tb$ e Dy , surgiram como uma nova classe de materiais multiferróicos, que possuem um forte acoplamento entre as propriedades (anti)ferromagnéticas e ferroelétricas [1]. Nesses materiais, especialmente a perovskita distorcida ortorrômbica $TbMnO_3$, a ferroeletricidade ocorre abaixo de 27 K devido a uma transição entre dois estados magnéticos [1,2]. Monocristais de $TbMnO_3$ apresentam um ordenamento antiferromagnético incomensurável sinusoidal em aproximadamente 41 K, com vetor de onda $\mathbf{q} = (0, k_s, 1)$ [1,2]. O número de onda k_s é incomensurável em T_N e decresce com a diminuição da temperatura até alcançar um valor quase constante em 27 K, que é a temperatura de “lock – in”, na qual a polarização surge no eixo \mathbf{c} da cela unitária [2,3]. Como discutido no Capítulo 3, essa polarização muda para o eixo \mathbf{a} quando um campo magnético, acima aproximadamente de 4 T, é aplicado na direção do eixo \mathbf{a} ou do eixo \mathbf{b} , sendo que a polarização é suprimida no eixo \mathbf{c} . Essa mudança na direção da polarização devido à aplicação de um campo magnético mostra o forte acoplamento entre os ordenamentos magnético e elétrico em monocristais de $TbMnO_3$ [1,2].

Para explicar o surgimento da ferroeletricidade no $TbMnO_3$, foi proposto um modelo no qual dois momentos magnéticos não colineares acoplados e alinhados em uma maneira cicloidal, interação Dzyalonshtinskii – Moriya inversa discutida no Capítulo 3, deslocam os íons de oxigênio de suas posições simétricas, quebrando a inversão de simetria espacial. Esse movimento dos íons de O resulta na formação de um momento de dipolo elétrico e no surgimento da ferroeletricidade [2,4]. No entanto, Malashevich e Vanderbilt mostraram [5], por meio de estudos de primeiros princípios, que interações puramente atribuídas aos spins não seriam suficientes para descrever a ferroeletricidade no $TbMnO_3$, e que contribuições da rede é o mecanismo dominante na formação da polarização espontânea em monocristais de $TbMnO_3$. De fato, Schrettle e col. [6], por meio de estudos de relaxação em manganitas de terras raras, demonstraram que as contribuições da rede na ferroeletricidade desses materiais são devido a um estreito poço duplo de

potencial dos íons de Mn ao longo do eixo **c**, sendo que todas as manganitas de terras raras, estudadas por Schrettle e col. [6], estão próximas de uma instabilidade ferroelétrica do tipo ordem – desordem, que para o caso das manganitas multiferróicas, necessita do suporte da estrutura cicloidal de spins para estabelecer um ordenamento polar de longo alcance.

Neste capítulo serão investigadas, principalmente, as propriedades magnéticas e dielétricas de cerâmicas de TbMnO_3 , sendo que os pós cerâmicos foram processados por moagem em altas energias e tratamento térmico, e as cerâmicas foram sintetizadas por forjamento uniaxial a quente. As caracterizações magnéticas não apontaram as transições magnéticas a 41 e 27 K, relativas à temperatura de Néel e a temperatura na qual ocorre a formação da estrutura cicloidal dos spins e o ordenamento ferroelétrico, como reportado para monocristais de TbMnO_3 [1,2]. No entanto, foram observadas anomalias nas curvas de magnetização, as quais indicam o ordenamento magnético dos íons de Mn^{3+} e Tb^{+3} . Caracterizações dielétricas foram conduzidas e revelaram dois processos de relaxação distintos. Um deles, a temperaturas mais elevadas foi relacionado ao “hopping” de elétrons e outro, a temperaturas mais baixas, perto das temperaturas de transição magnéticas reportadas para monocristais de TbMnO_3 , que pode estar relacionada com o acoplamento entre os dipolos elétricos e o magnetismo do TbMnO_3 .

6.1 Preparação das Amostras

No processamento de amostras policristalinas de TbMnO_3 foram usados os precursores Tb_4O_7 e MnO_2 , ambos com pureza analítica. Em todos os precursores foram realizados estudos de difração de raio – X para a confirmação das respectivas fases. Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados na proporção de $1/4\text{Tb}_4\text{O}_7$ para 1MnO_2 , e a seguir a mistura de óxidos foi colocada em um vaso de moagem de zircônio com volume nominal de 125 ml, juntamente com esferas de 3 mm de diâmetro do mesmo material do vaso de moagem. A moagem foi realizada em um moinho planetário Retsch PM 200, em atmosfera ambiente e a seco. A razão massa de bolas/massa dos óxidos foi de 1:2, sendo 15 g a massa dos óxidos. A

velocidade de moagem foi de 400 rpm. Foram realizadas moagens por 1, 3, 6, 12, 20 e 30 h. Para todos os tempos de moagem, foram realizadas medidas de difração de raio – X, Figuras 6.1 e 6.2, e as misturas de óxidos moídas por 1, 6, 12 e 30 h foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura, Figuras 6.3 (a) e (b) e 6.4 (a) e (b), para análise da microestrutura.

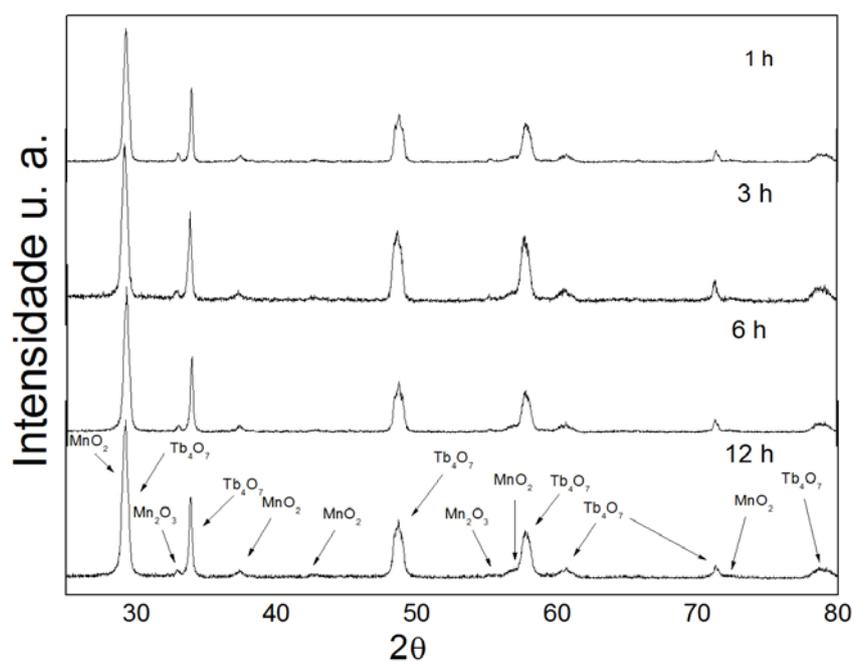


Figura 6.1 – Perfis de difração de raio – X de misturas de óxidos $Tb_4O_7 + MnO_2$ moídas por 1, 3, 6 e 12 h.

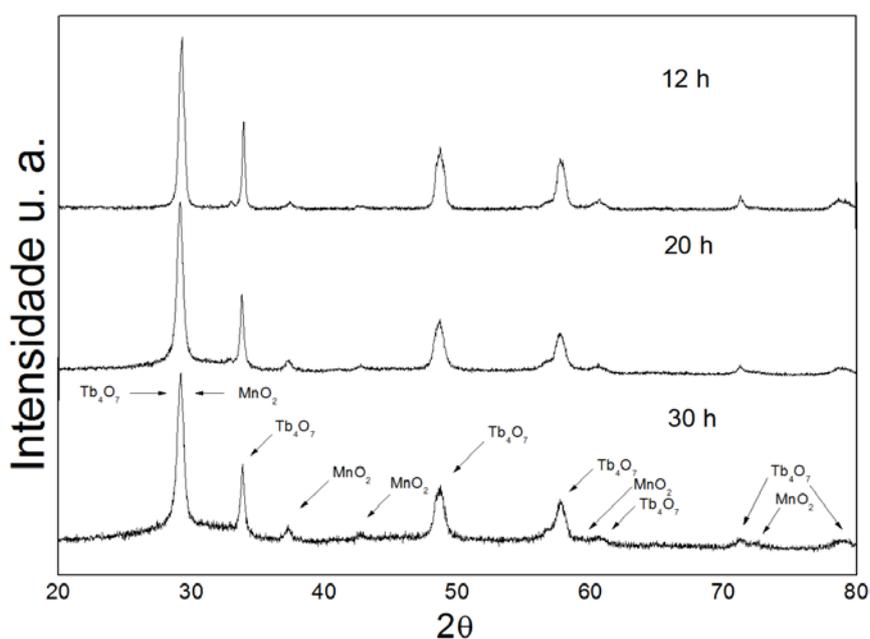


Figura 6.2 – Perfis de difração de raio – X de misturas de óxidos $Tb_4O_7 + MnO_2$ moídas por 12, 20 e 30 h.

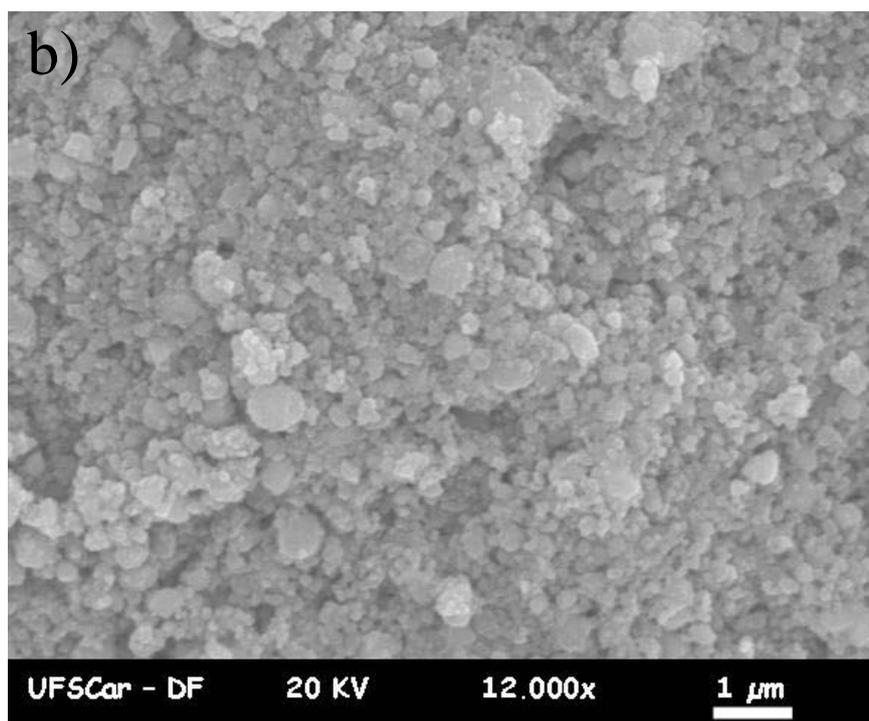
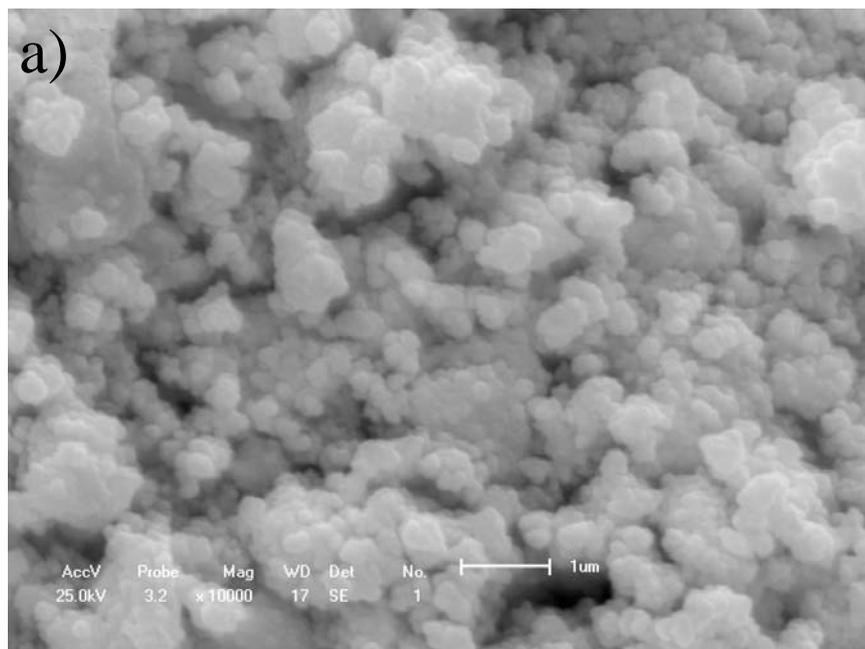


Figura 6.3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das misturas de óxidos de $Tb_4O_7 + MnO_2$ moídas por (a) 1 e (b) 12 h.

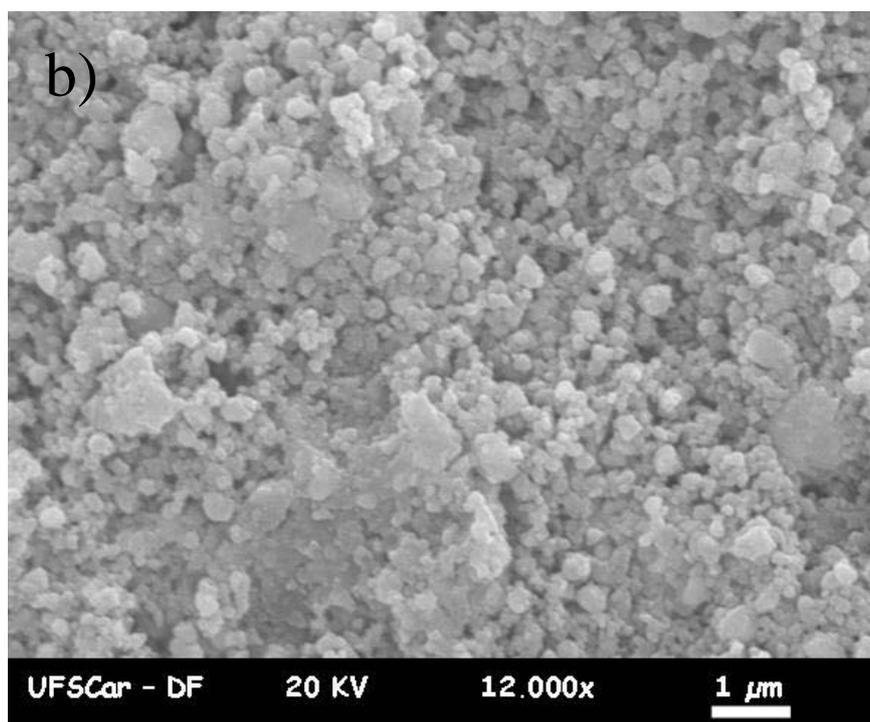
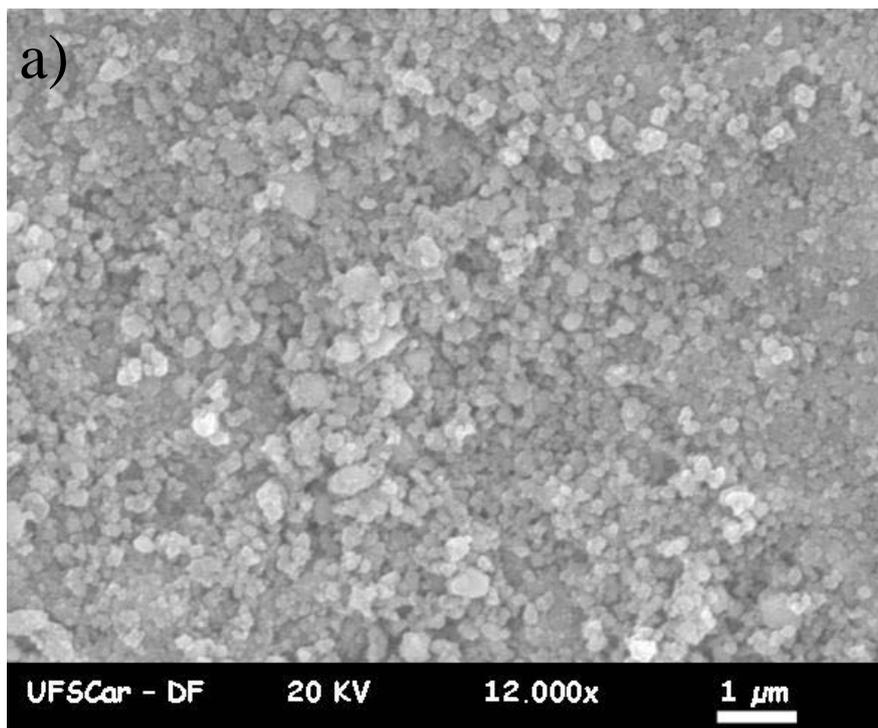


Figura 6.4 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das misturas de óxidos de Tb₄O₇ + MnO₂ moídas por (a) 1 e (b) 12 h.

Analisando os difratogramas das Figuras 6.1 e 6.2, percebe-se que a moagem realizada na mistura de óxidos não foi suficiente para que ocorresse alguma reação, uma vez que só foram identificadas fases relativas aos precursores utilizados. No entanto, observa-se nos resultados de microscopia eletrônica de varredura uma diminuição nos tamanhos das partículas moídas por 1 e 12 h, Figura 6.3 (a) e (b), o que permanece quase inalterado para as moagens subsequentes, Figura 6.4 (a) e (b). Dessa forma, para evitar uma excessiva aglomeração das partículas, optou-se em realizar o tratamento térmico para a obtenção da fase TbMnO_3 na mistura de óxidos moída por 12 h. As temperaturas utilizadas no tratamento térmico foram obtidas por meio de uma medida de dilatométrica, realizada, na mistura de óxidos moída por 12 h. A Figura 6.5 ilustra os dados referentes à análise de dilatométrica.

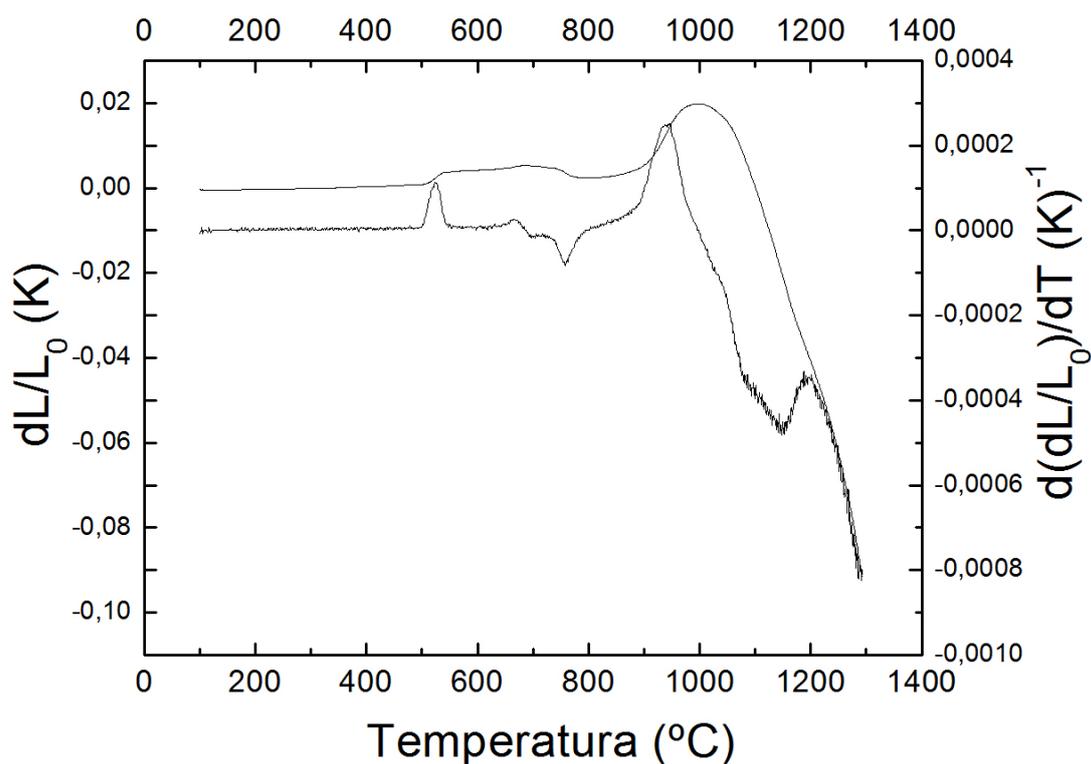


Figura 6.5 – Dados de dilatométrica da mistura de óxidos $\text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{MnO}_2$ moída por 12 h.

A partir dos dados de dilatometria percebe-se, na derivada da curva de dilatometria, dois picos principais, um em torno de 1000 °C e outro em torno de 1200 °C, os quais podem estar associados com a formação de alguma fase. Desse modo, a mistura de óxidos moída por 12 h foi submetida a tratamentos térmicos nessas duas temperaturas por 10 h, o qual foi escolhido analisando dados da literatura [7,8]. Para a identificação das fases formadas, realizou-se a difratometria de raio – X nas duas misturas de óxidos. Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee of Powders Diffraction Studie). As Figuras 6.6 (a) e (b) ilustram os dados de difratometria de raio – X das misturas de óxidos submetidas a tratamento térmico a 1000 e 1200 °C. A fase majoritária de ambas as amostras foi identificada como sendo a $TbMnO_3$, com estrutura perovskita ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ (JCPDS nº - 01-072-0376). Entretanto, a amostra tratada termicamente a 1000 °C apresentou fases secundárias. Uma delas foi identificada como a fase Tb_2O_3 e a outra como a fase $TbMn_2O_5$ (JCPDS nº 01-088-0087). A amostra tratada termicamente a 1200 °C apresentou somente a fase $TbMnO_3$. Na amostra tratada a 1200 °C, por sua vez, foi realizada microscopia eletrônica de varredura, as micrografias obtidas estão ilustradas nas Figuras 6.7 (a) e (b).

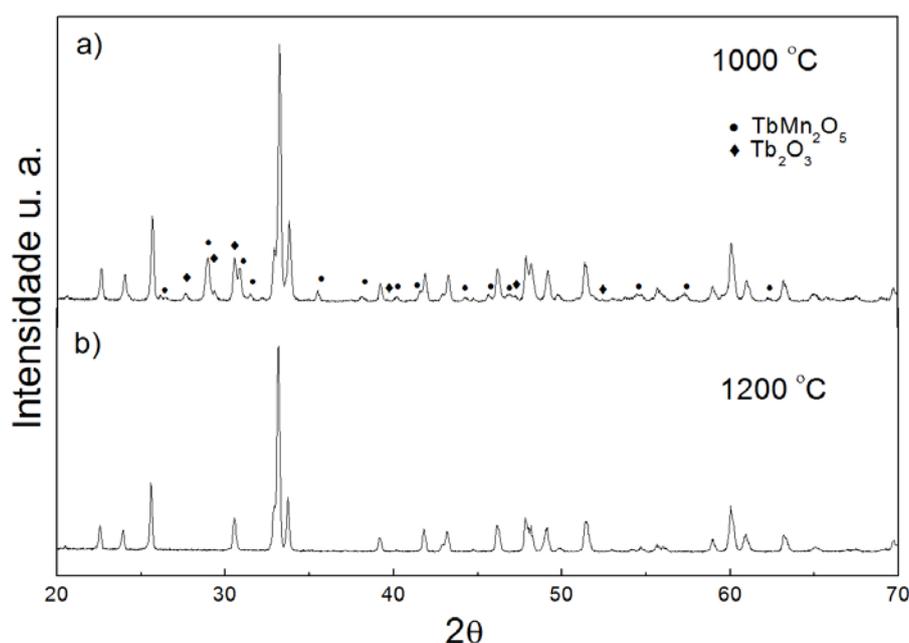


Figura 6.6 – Dados de difração de raio – X da mistura de óxidos moída por 12 h e tratada termicamente por 10 h a (a) 1000 °C e (b) 1200 °C.

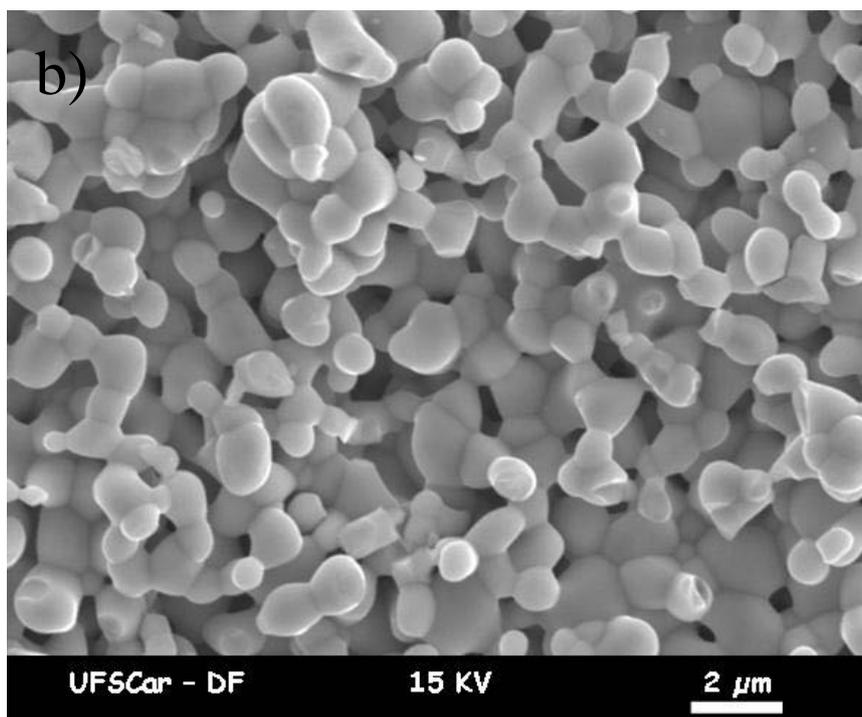
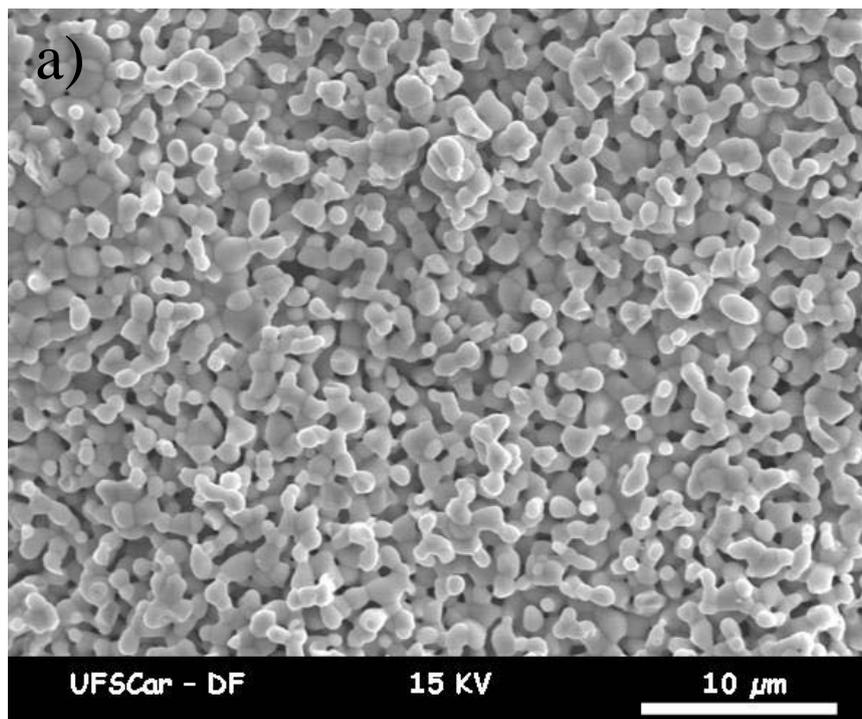


Figura 6.7 (a) e (b) – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de amostras de TbMnO_3 moídas por 12 h e tratadas termicamente a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h.

Para a obtenção de corpos cerâmicos, a amostra tratada termicamente a 1200 °C, foi prensada isostaticamente a frio a uma pressão de 140 MPa em formato de discos com um diâmetro de aproximadamente 10 mm. Em seguida, a amostra foi forjada uniaxialmente a quente, utilizando uma prensa quente Thermal Technology do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos. O forjamento a quente foi realizado a uma pressão de 12 MPa e a uma temperatura de 1250 °C por 3 h, em atmosfera de N₂. A densidade relativa do corpo cerâmico, obtida por meio do método de Arquimedes, ficou em torno de 90 %. O baixo valor da densidade relativa está relacionado com a microestrutura dos pós utilizados na prensagem, que como pode ser observado nas Figuras 6.7 (a) e (b), os pós tratados termicamente apresentam alta aglomeração das partículas, formação de pescoços e placas. A formação de pescoços e placas indica um processo de pré-sinterização da amostra. A Figura 6.8 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do corpo cerâmico densificado. Os grãos apresentam uma morfologia uniforme e a distribuição de tamanhos de grão não é muita ampla. O mesmo pode ser observado nos pós tratados termicamente. Observa-se também a formação de macro poros, cuja presença pode estar relacionada com a baixa densidade obtida e, provavelmente, esses poros são devidos a alta aglomeração dos pós e ao processo de pré-sinterização, que dificultam o empacotamento e o processo de sinterização do corpo cerâmico.

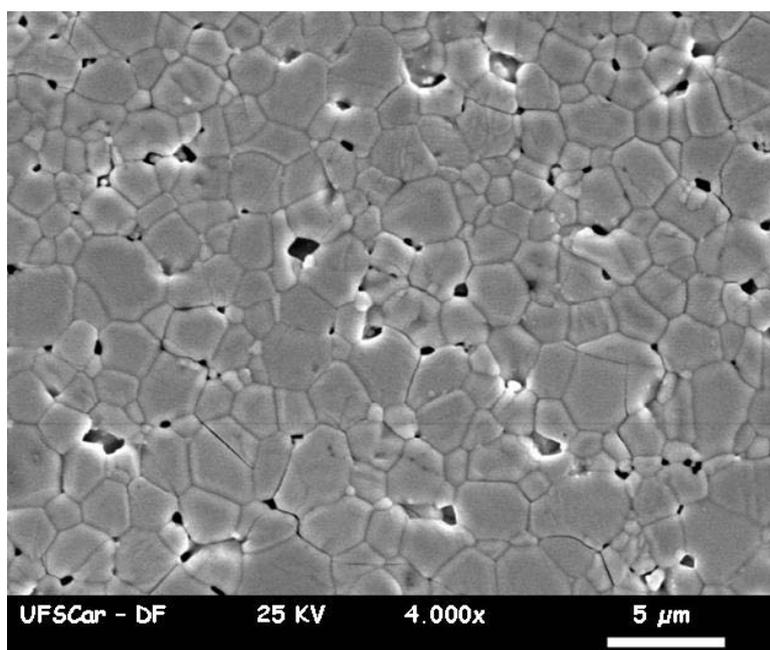


Figura 6.8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do corpo cerâmico TbMnO₃.

6.2 Caracterização Estrutural

A Figura 6.9 ilustra os resultados de difração de raio X e refinamento Rietveld para uma amostra policristalina de TbMnO_3 . O refinamento estrutural Rietveld dos dados de difração de raio X confirma a formação de um material monofásico com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm . Os parâmetros de rede foram determinados como $a = 5,301(3) \text{ \AA}$, $b = 5,837(8) \text{ \AA}$ e $c = 7,412(2) \text{ \AA}$, o que está de acordo com os reportados na literatura para amostras policristalinas de TbMnO_3 [9]. Os parâmetros de refinamento $R_{\text{wp}} = 20 \%$ and $\chi^2 = 6$ e a visualização gráfica indicam um bom acordo entre os dados experimentais e o modelo estrutural utilizado.

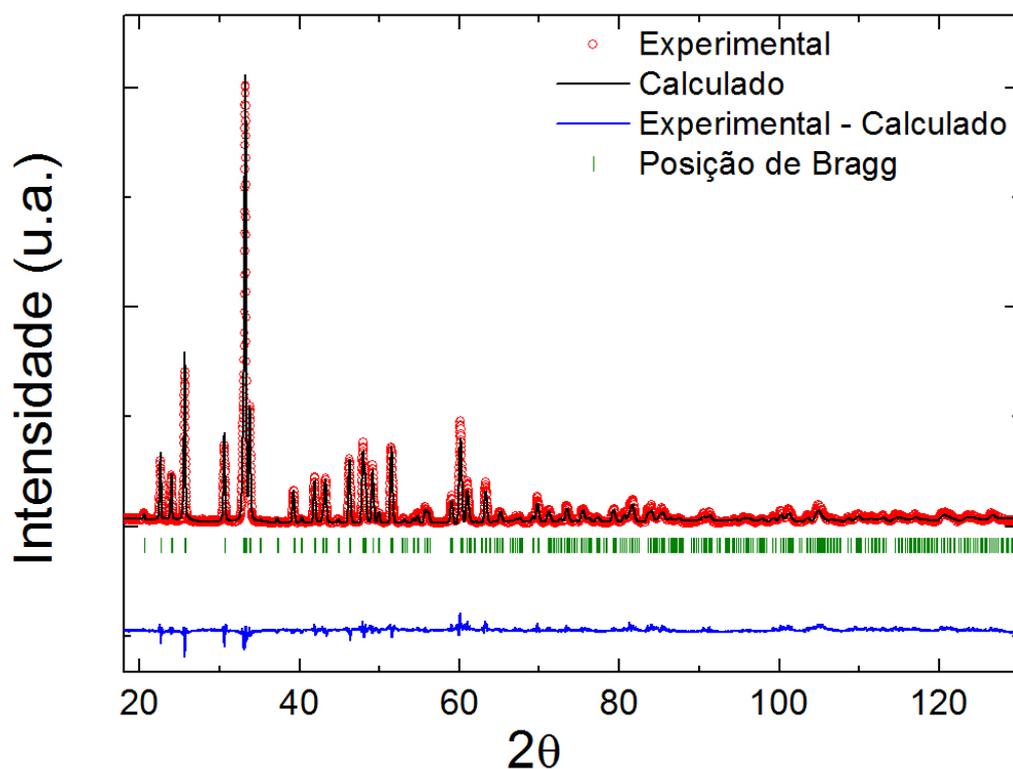


Figura 6.9 – Dados de difração de raios – X e resultados de refinamento Rietveld para uma amostra policristalina de TbMnO_3 a temperatura ambiente.

6.3 Caracterização Magnética

As caracterizações magnéticas foram realizadas nos corpos cerâmicos de TbMnO_3 por meio de curvas da determinação magnetização em função do campo magnético aplicado e em função da temperatura. Para a medida de magnetização em função da temperatura foi aplicado um campo magnético de 50 Oe, perpendicular a face de maior área da amostra. A Figura 6.9 ilustra os dados de magnetização em função da temperatura.

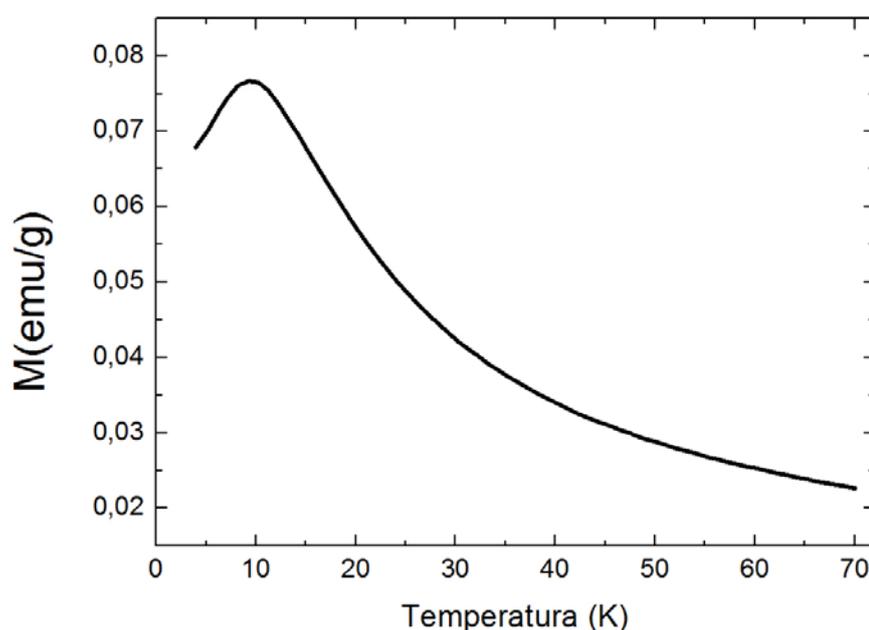


Figura 6.10 – Curva de magnetização em função da temperatura, com um campo magnético aplicado de 50 Oe, para um corpo cerâmico de TbMnO_3 .

Na curva de magnetização em função da temperatura não foi observada nenhuma transição ou anomalia relacionada com o ordenamento sinusoidal incomensurável dos momentos magnéticos dos íons de Mn^{3+} , a aproximadamente 41 K [1,2], muito menos a transição, em aproximadamente 27 K [1,2], para uma estrutura cicloidal, que são reportadas para monocristais de TbMnO_3 . O que foi observado foi uma transição em aproximadamente 9 K relacionada com o ordenamento dos íons de Tb^{3+} [1,9]. Os resultados ilustrados na Figura 6.10 estão de acordo com os reportados por Kharrazi e col. [10] e por Cui e col [8]. No entanto, Kharrazi e col. [10] reportaram resultados relativos à duas diferentes amostras, ou seja, nanopartículas de TbMnO_3

submetidas a tratamento térmico a 800 e 900 °C, e para a primeira, além da anomalia em aproximadamente 9 K, relativa ao ordenamento dos íons de Tb^{+3} , observaram também uma outra anomalia em 41 K, a qual relacionaram com a transição para um ordenamento sinusoidal dos momentos magnéticos dos íons de Mn^{3+} . A transição em 27 K para um ordenamento cicloidal dos spins, também não foi observada por esses autores na curva de magnetização em função da temperatura. Contudo, sua presença foi observada por meio da derivada da curva de magnetização. Para a amostra tratada termicamente a 900 °C, a medida de magnetização em função da temperatura, com um campo magnético aplicado de 50 Oe, como na amostra tratada termicamente a 800 °C, não foram observadas anomalias relativas às transições reportadas para monocristais [1,2], nem mesmo na derivada da curva de magnetização em função da temperatura. Mas quando o campo aplicado durante a medida foi de 50 kOe, foram observadas anomalias em torno de 27 K na derivada da curva de magnetização em função da temperatura, e outra em torno de 41 K na segunda derivada, as quais foram relacionadas com a transições magnéticas reportadas para monocristais de $TbMnO_3$. Para uma comparação com os resultados de Kharrazi e col. [10], as Figuras 6.11 e 6.12 ilustram a primeira e a segunda derivadas da curva de magnetização ilustrada na Figura 6.10.

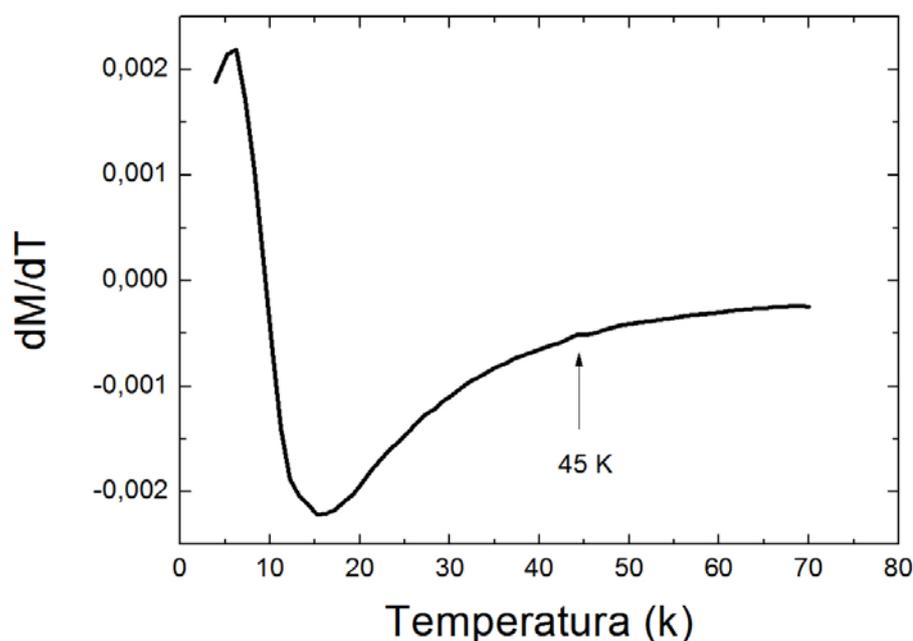


Figura 6.11 – Primeira derivada da curva de magnetização em função da temperatura, ilustrada na Figura 6.10.

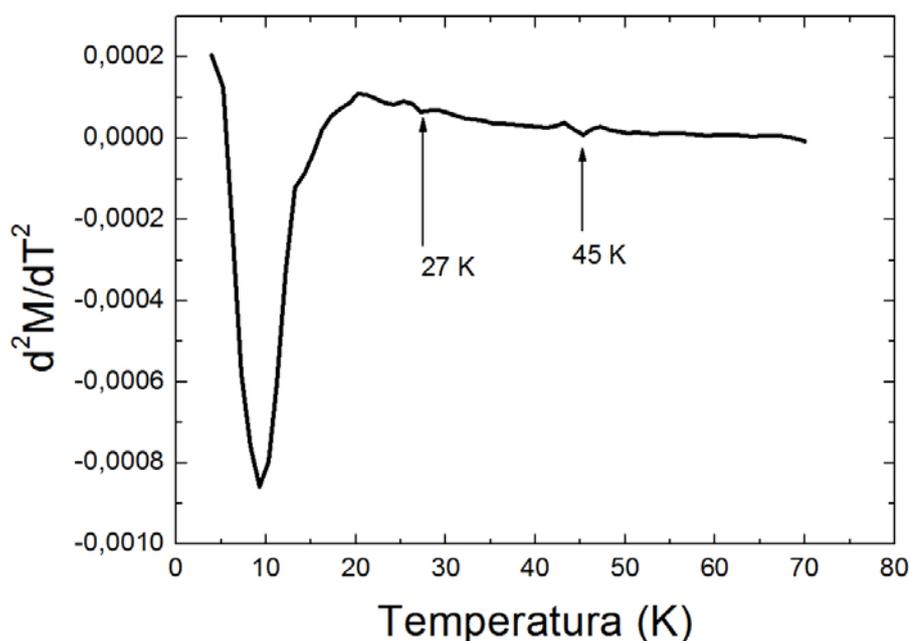


Figura 6.12 – Segunda derivada da curva de magnetização em função da temperatura, ilustrada na Figura 6.10.

Na primeira derivada, pode-se observar um pico relativo ao ordenamento dos íons Tb^{3+} em aproximadamente 9 K e uma pequena anomalia em aproximadamente 45 K. Este resultado difere dos resultados de Kharrazi e col. [10], que observaram a anomalia em torno de 41 K somente na segunda derivada para a amostra tratada termicamente a 900 °C. Já a segunda derivada apresenta, além da anomalia em torno de 45 K, outra anomalia em torno de aproximadamente 27 K. As anomalias observadas podem estar relacionadas com as transições magnéticas reportadas para os monocristais de $TbMnO_3$.

Desse modo, tanto nos dados apresentados neste trabalho quanto naqueles reportados na literatura [8,10], não foram observadas, claramente, as transições magnéticas presentes em monocristais de $TbMnO_3$. Isto pode ser explicado pelo fato de que para amostras policristalinas as partículas não estão orientadas, e assim, não é esperada uma resposta macroscópica como a observada em monocristais. No entanto, a presença de anomalias exatamente em torno das temperaturas de transição magnética dos monocristais indica que pode estar ocorrendo algum ordenamento dos íons de manganês. Uma possível explicação para o surgimento das anomalias poderia ser a formação de domínios magnéticos, cada qual ordenado a sua maneira, de forma que

quando se aplica o campo magnético a pequena resposta observada é devido a domínios que estão orientados, ou parcialmente orientados, com o campo magnético aplicado. A formação de domínios magnéticos em manganitas de terras raras, que possuem ordenamentos espirais, foi reportada por Tokura e col. [11], por meio de medidas de polarização em função do ângulo que o campo magnético aplicado faz com o eixo **c** do monocristal. Nessas análises, os autores perceberam que a polarização dependia desse ângulo, sendo que para ângulos com valores entre o eixo **c** e o eixo **a** foi observado uma polarização em ambas as direções, o que só é possível, segundo o modelo da interação Dyzialonshinskii-Morya inversa, se ocorrer a presença simultânea de domínios magnéticos com ciclóides orientados no plano **ab** e no plano **bc**.

As Figuras 6.13 (a) e (b) ilustram os dados obtidos das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para temperaturas selecionadas. Em 10 K, e para temperaturas acima desse valor, é observado um comportamento linear da magnetização com o campo magnético aplicado. Resultados semelhantes são reportados tanto para monocristais [1,2] como para o TbMnO_3 policristalinos [8,10]. Para medidas realizadas a temperaturas mais baixas, um comportamento não linear é observado quando o campo magnético aplicado é maior que 15 kOe. Esse comportamento não linear da magnetização é atribuído ao ordenamento dos íons Tb^{+3} , uma vez que começa somente abaixo de sua temperatura de ordenamento desses íons. Para amostras policristalinas, foram reportados na literatura resultados semelhantes, mas para monocristais há alguns aspectos diferentes. Por exemplo, Quezel e col. [12] mostraram, por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado a uma temperatura de 2 K, que a magnetização em monocristais se comporta de maneira diferente conforme a direção do campo magnético aplicado. Quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo **a**, ocorre a saturação com um campo de 20 kOe. Por outro lado, quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo **b**, a saturação ocorre somente em 50 kOe e se o campo magnético for aplicado ao longo do eixo **c**, observa-se um comportamento linear. Desse modo, o comportamento de materiais policristalinos seria uma combinação das curvas de magnetização ao longo dos eixos **a**, **b** e **c** de monocristais, sendo que nas curvas ilustradas na Figura 6.13

(b) não se obteve uma saturação até um campo aplicado de 60 kOe mas está presente o comportamento não linear acima de 15 kOe.

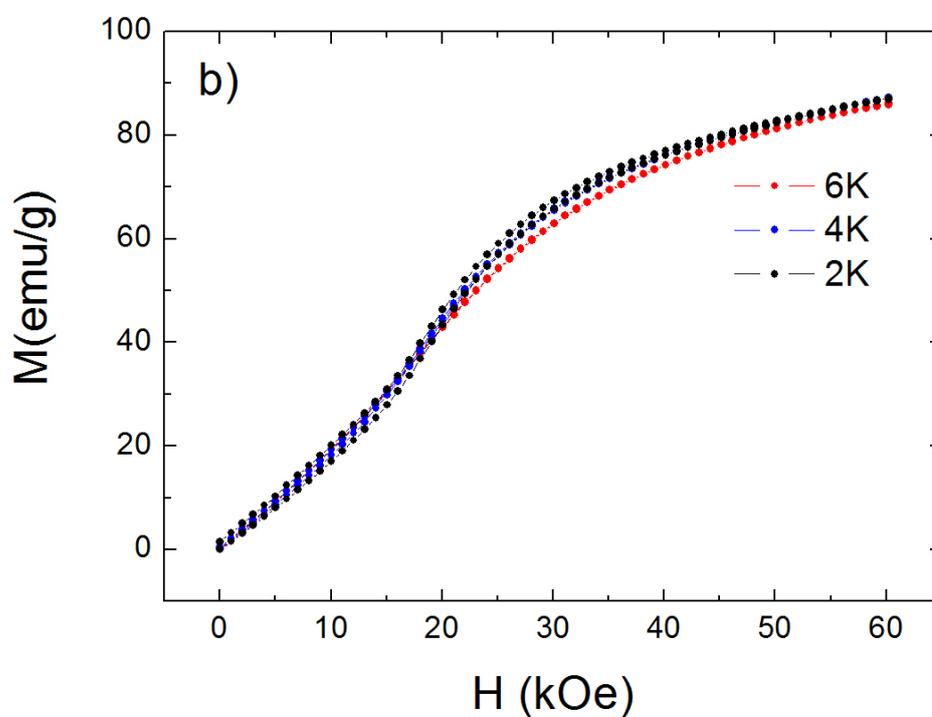
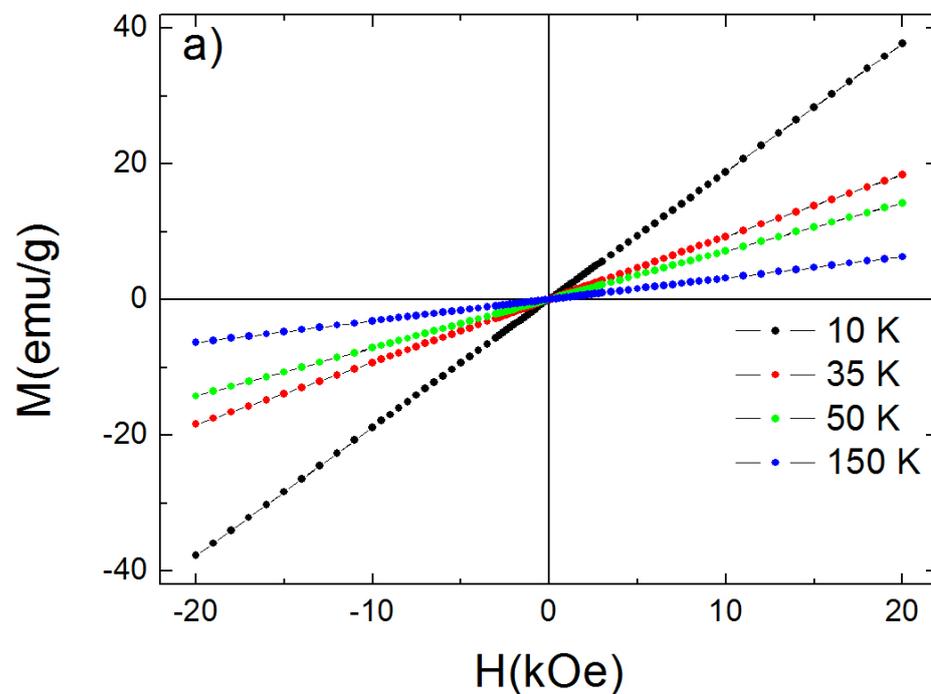


Figura 6.13 (a) e (b) – Isotermas de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (H) para várias temperaturas em uma amostra cerâmica de $TbMnO_3$.

6.4 Caracterizações Elétricas

As Figuras 6.14 (a) e (b) ilustram os resultados obtidos para a constante dielétrica real, $\epsilon'(w,T)$, e imaginária, $\epsilon''(w,T)$, em função da temperatura e da frequência, para uma amostra policristalina de $TbMnO_3$ para frequências entre 10 kHz e 1 MHz. Acima da temperatura ambiente $\epsilon'(w,T)$ possui um valor entre aproximadamente 1000 e 2000, apresentando variações com a frequência e com a temperatura. Com a redução da temperatura, $\epsilon'(w,T)$ apresenta uma redução em seu valor até aproximadamente 15, o que também foi reportado por Wang e col. [13]. Abaixo de 100 K, embora pequena, $\epsilon'(w,T)$ apresenta uma dependência com a temperatura e a frequência como pode ser observado no quadro inserido na Figura 6.14 (a). $\epsilon''(w,T)$ também apresenta uma redução em seu valor com a temperatura, sendo que foram observados dois processos de relaxação. Um em torno de 225 K, e outro abaixo de 80 K, apresentado no quadro inserido na Figura 1(b).

O primeiro processo de relaxação consiste em uma transição, correspondendo a um pico na $\tan \delta$, como ilustrado na Figura 6.15, o qual se desloca para temperaturas mais altas com o aumento da frequência de medida. A variação em função da temperatura de um pico característico em $\epsilon''(w,T)$, em detalhe na Figura 6.15, obedece a relação de Arrhenius: $f = f_0 \exp[-E_0 / K_b T]$. Na qual f é a frequência característica, $K_b T$ é a energia térmica, f_0 é um fator pré exponencial e E_0 a energia de ativação. Os parâmetros de ajuste, f_0 e E_0 , foram determinados como sendo 1.79×10^{-10} Hz e 0.25 eV, respectivamente. Esses resultados sugerem uma relaxação ativada termicamente devido a efeitos dipolares ocasionados por saltos de cargas localizadas entre barreiras de potencial, as quais são geralmente defeitos ou vacâncias de oxigênio no material [14]. Os altos valores para $\epsilon'(w,T)$ também podem estar relacionados com esses efeitos dipolares [13,14]. Com a redução da temperatura as cargas localizadas não conseguem mais se mover pela rede, reduzindo assim os efeitos dipolares, como pode ser observado do decréscimo da amplitude de $\epsilon'(w,T)$ com a temperatura.

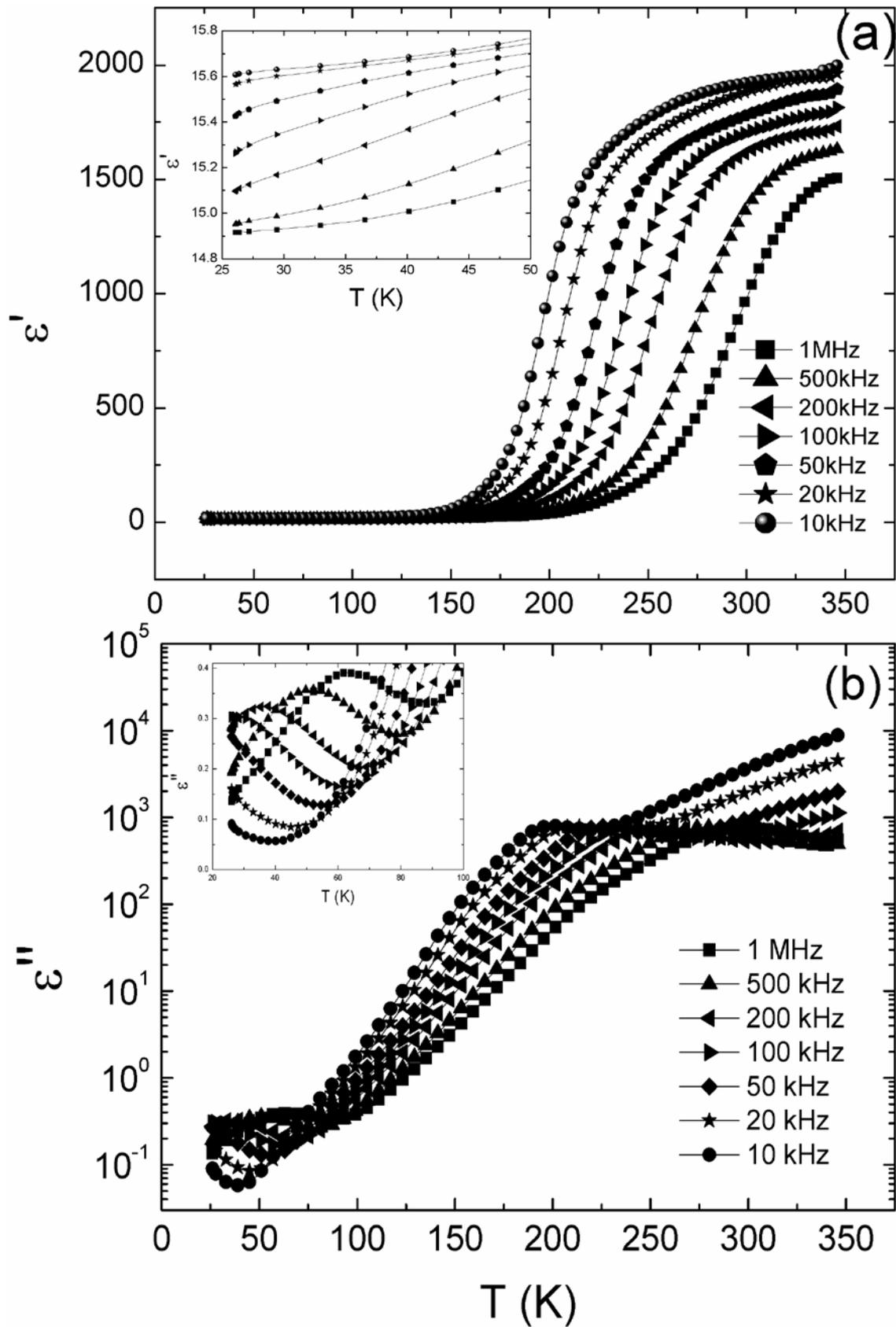


Figura 6.14 – Dependência da constante dielétrica complexa em função da temperatura e frequência. (a) $\epsilon'(\omega, T)$ e (b) $\epsilon''(\omega, T)$. Quando inserido em (a) ilustra em detalhe a região entre 25° e 50° em (b) região entre 20° e 100°.

O processo de relaxação a baixas temperaturas, abaixo de 80 K, é diferente do processo que ocorre em temperaturas mais elevadas, sendo que não segue um comportamento ativado termicamente, isto é, a relação de Arrhenius não foi capaz de ajustar o gráfico da frequência de medida em função do inverso da temperatura de um pico característico em $\epsilon''(\omega, T)$, quadro inserido na figura 6.14, como o faz para a relaxação em alta temperatura. Essa relaxação começa abaixo de, aproximadamente, 80 K para uma frequência de 1 MHz, e é caracterizada pela presença de anomalias em $\epsilon''(\omega, T)$. Com a diminuição da frequência as anomalias aparecem em temperaturas mais baixas e a relaxação é aprimorada. Uma relaxação similar a essa também foi observada por Park e col. [15] para monocristais de TbMnO_3 , para um campo elétrico aplicado na ao longo do eixo **c**. A relaxação dielétrica observada no TbMnO_3 a baixas temperaturas poderia estar relacionada com um comportamento similar a de um ferroelétrico relaxor, o que indicaria uma distribuição dos tempos de relaxação, ou que a relaxação observada seria devido as transições magnéticas que ocorrem no TbMnO_3 a baixas temperaturas. No entanto, alguns fatos devem ser levados em conta. Primeiro, para um comportamento relaxor, o gráfico da frequência de medida em função do inverso da temperatura de um pico característico em $\epsilon''(\omega, T)$ deve obedecer a relação de Vogel – Fulcher [14], $f = f_0 \exp[-E_0 / K_b(T - T_f)]$, em que T_f é a temperatura de congelamento, “freezing”, o que não é o caso para as medidas apresentadas neste trabalho, quadro inserido na Figura 6.15. Segundo, a relaxação começa acima das temperaturas de transição magnética reportadas para o TbMnO_3 [12] e é fortemente dependente da frequência. Desse modo, é necessário uma análise mais detalhada dessa dinâmica de relaxação.

O comportamento dos tempos de relaxação pode ser determinado em gráficos da dependência com a frequência da constante dielétrica imaginária $\epsilon''(\omega)$, no qual deve aparecer um pico quando $f = 1/2\pi\tau$, sendo τ o tempo de relaxação característico [14]. A Figura 6.16 ilustra esses gráficos para temperaturas em torno das temperaturas de transição magnéticas do TbMnO_3 . Em detalhe na Figura 6.16 os gráficos para temperaturas acima dessas transições magnéticas. Pode ser observado que para temperaturas acima de 50 K os tempos de relaxação são menores que 10^{-6} s. Por outro lado, abaixo

das temperaturas de transição magnética do TbMnO_3 , pode ser notado que os gráficos são amplos, o que é uma característica conhecida de uma distribuição de tempos de relaxação [14], os quais foram determinados como sendo na ordem de 10^{-5} s.

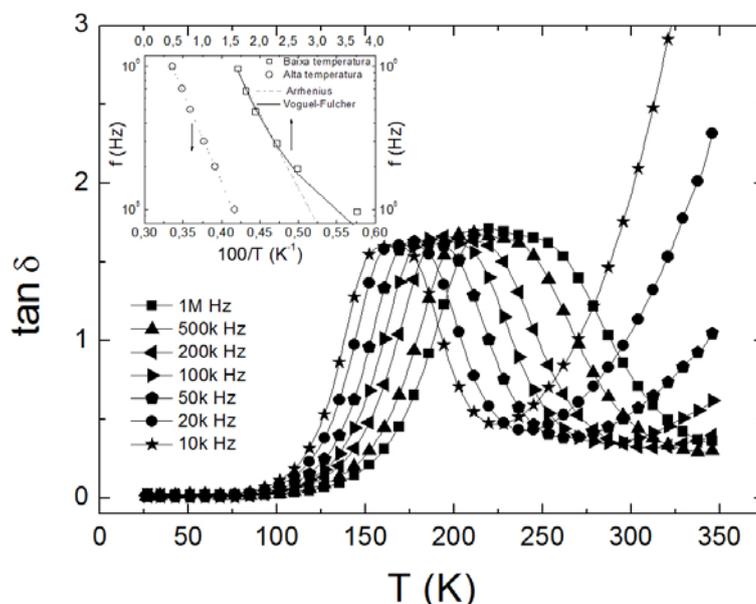


Figura 6.15 – Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura. No quadro inserido os ajustes da relação de Arrhenius para as relaxações em alta e baixa temperatura e o ajuste da relaxação de Vogel – Fulcher para a relaxação em baixa temperatura.

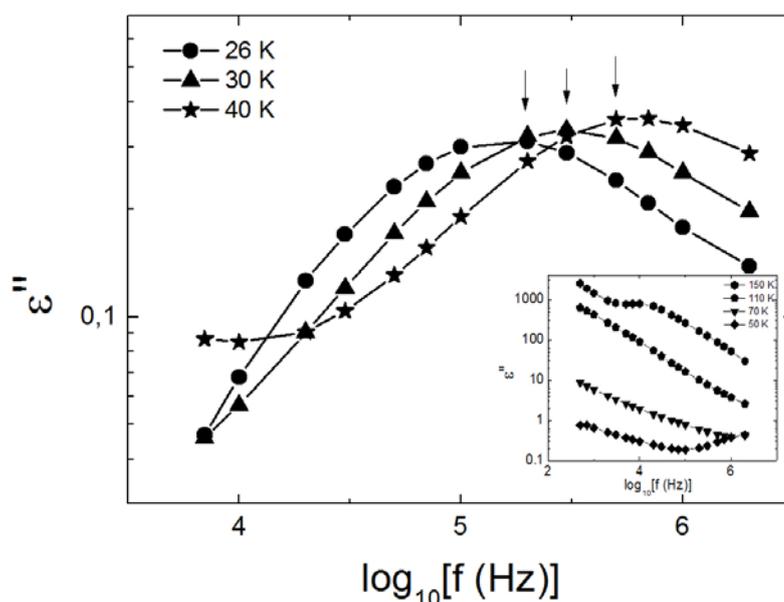


Figura 6.16 - ϵ'' em função da frequência em temperaturas selecionadas para uma amostra policristalina de TbMnO_3 . As setas indicam o ponto em que $f = 1/2\pi\tau$, sendo τ o tempo de relaxação. No quadro inserido temperaturas acima das transições magnéticas reportadas para monocristais de TbMnO_3 .

No que diz respeito às características mencionadas acima, pode-se observar que apesar de a relaxação em baixas temperaturas não obedecer a a relação de Vogel – Fulcher, portanto, não apresenta um comportamento relaxor, e que a origem da relaxação não pode ser relacionada com as transições magnéticas reportadas para o TbMnO_3 . Ela apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, pelo menos para temperaturas em torno das transições magnéticas do TbMnO_3 .

Schrettle e col. [6] propuseram que o fenômeno de relaxação em manganitas de terras raras é devido a entidades dipolares em um estreito duplo poço de potencial dos íons de manganês, e que para as manganitas que apresentam a estrutura cicloidal de spins uma ferroeletricidade do tipo ordem – desordem pode ser estabelecida. É válido ressaltar que em sistemas tipo ordem – desordem, em sua fase paraelétrica, ainda existem dipolos elétricos. No entanto, em uma média os efeitos atribuídos a esses dípolos se cancelam. Portanto, conclui-se que o fenômeno de relaxação em baixas temperaturas, observado em amostras policristalinas de TbMnO_3 , também é devido a entidades dipolares em um estreito duplo poço de potencial dos íons de manganês. Como relaxações são características conhecidas de ferroelétricos do tipo ordem – desordem [14,16], a presença de uma distribuição de tempos de relaxação mostra que há algum acoplamento entre os dipolos elétricos. Porém, esse acoplamento não é suficiente para estabelecer um ordenamento de longo alcance. Neste caso, é necessário o suporte do ordenamento cicloidal dos spins, como nas manganitas estudadas por Schrettle e col. [6]. Relaxações similares foram reportadas para monocristais de DyMnO_3 , as quais foram relacionadas com a dinâmica do movimento das paredes de domínio. Também é válido mencionar que Park e col. [15] simularam, usando um modelo de Maxwell – Wagner, que não leva em conta a estrutura magnética, e mostraram a existência de relaxações na dependência com a temperatura da constante dielétrica real, $\epsilon'(w,T)$, e imaginária, $\epsilon''(w,T)$. Ainda, para as simulações de $\epsilon''(w,T)$, as anomalias observadas são dependentes da frequência e da temperatura, mas não há mudança na intensidade da relaxação, ou na amplitude de $\epsilon''(w,T)$. Uma transição ferroelétrica com a diminuição da temperatura também não foi observada para os dados simulados [15]. No entanto, esse não foi o caso para os resultados apresentados neste trabalho,

os quais mostraram uma dependência da amplitude de $\epsilon''(\omega, T)$ e da intensidade da relaxação em baixas temperaturas. Essas características atestam claramente o papel da estrutura magnética no desenvolvimento da ferroeletricidade e da relaxação em amostras policristalinas de TbMnO_3 .

6.5 Conclusões

Amostras policristalinas de TbMnO_3 foram processadas por moagem em altas energias, seguida de tratamento térmico. Os corpos cerâmicos foram obtidos por meio de forjamento uniaxial a quente, para os quais uma densificação relativa de 90 % foi alcançada. A caracterização estrutural revelou a formação de materiais monofásicos, com estrutura perovskita ortorrômbica distorcida de grupo espacial $Pbnm$.

As caracterizações magnéticas revelaram uma transição magnética em aproximadamente 9 K devido ao ordenamento dos íons de Tb^{3+} . Transições magnéticas semelhantes as reportadas para monocristais de TbMnO_3 não foram observadas. No entanto, análises da primeira e segunda derivadas da curva de magnetização em função da temperatura revelaram anomalias em torno dessas temperaturas, 27 e 41 K, as quais indicam algum ordenamento magnético dos íons Mn^{3+} . Provavelmente, as anomalias observadas são devido à presença de domínios com diferentes ordenamentos. Por exemplo, para monocristais de TbMnO_3 , quando aplica-se um campo magnético em uma direção entre o eixo **c** e o eixo **a**, ocorre a formação de estruturas cicloidais de spins ordenadas tanto no plano **bc** quanto no plano **ab**.

A caracterização dielétrica revelou a existência de dois processos de relaxação distintos. O primeiro, começando em torno de 225 K, é ativado termicamente e é devido a efeito dipolares ocasionados pelo salto, "hopping", de cargas localizadas. O segundo começa a temperaturas abaixo de 80 K, e é devido a entidades dipolares se movendo em um duplo poço de potencial dos íons de manganês. No segundo fenômeno de relaxação, certo acoplamento entre as propriedades elétricas é revelado por meio de uma distribuição de tempos de relaxação e do aprimoramento das relaxações em torno das temperaturas de ordenamento magnético dos íons de Mn^{3+} .

6.6 Referências Bibliográficas

- [1] Kimura T, Goto T, Shinlani H, Ishizaka K, Arima T e Tokura Y 2003 Nature **426** 55.
- [2] Kimura T 2007 Annu. Rev. Mater. Res. **37** 387.
- [3] Aliouane N, Schmalzl K, Senff D, Maljuk A, Prokes K, Braden M, Argyriou D N 2009 Phys. Rev. Lett. **102** 207205.
- [4] Wang K F, Liu J –M, Ren Z F 2009 Adv. Phys. **58** 321.
- [5] Malashevich A, Vanderbilt D 2008 Phys. Rev. Lett. **103** 037210.
- [6] Schrettle F, Lunkenheimer P, Hemberger J, Yu V, Ivanov S, Mukhin A A, Balbashov A M, Loidl A 2009 Phys. Rev. Lett. **102** 207208.
- [7] Wang C C, Cui Y M, Zhang L W 2007 Appl. Phys. Lett. **90** 012904.
- [8] Cui Y, Zhang L, Xie G, Wang R 2006 Solid State Commun. **138** 481.
- [9] Blasco J, Ritter C, Garcia J, Teresa J M, Pérez-Cacho J, Ibarra M R 2000 Phys. Rev. B **62** 5609.
- [10] Kharrazi S, Kundaliya D C, Gosavi S W, Kulkarni S K, Vendatesan T, Ogale S B, Urban J, Park S, Cheong S –W 2006 Solid State Commun. **138** 395.
- [11] Tokura Y, Seki S 2010 Adv. Mater. **22** 1554.
- [12] Quezel S, Tcheou F, Rossat – Mignod J, Quezel G, Roudaut F 1977 Physica B **86** 916.
- [13] Wang C C, Cui Y M, Zhang L W 2007 Appl. Phys. Lett. **90** 012904.
- [14] Kao K C, *Dielectric Phenomena in Solids* (Elsevier Academic Press, London, 2004).
- [15] Park Y A, Song K M, Hur N 2008 J. Korean Phys. Soc. **53** 3356.
- [16] Lines M E, Glass A M *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Oxford, 1977).

7 – A Ferrita LuFe_2O_4

O material de valência mista LuFe_2O_4 apresenta ferroeletricidade eletrônica, e possui interessantes propriedades físicas como, por exemplo, resposta magnetodielétrica gigante e efeitos de magnetocapacitância [1,2], efeitos esses que indicam um acoplamento entre os ordenamentos elétrico e magnético [3]. A estrutura cristalina não usual do LuFe_2O_4 consiste em um empacotamento alternado de redes triangulares dos íons de Lu, Fe e O, sendo que, teoricamente, um número igual de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} coexistem no mesmo sítio estrutural, formando uma cela hexagonal ao longo do eixo rhomboedral [4]. Essa configuração espacial, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, como discutido no Capítulo 3, promove um excesso ou deficiência de carga, que resulta em uma valência média +2,5 para os íons de ferro [4,5]. Ainda, esse excesso ou deficiência de cargas faz com que ocorra uma degenerescência na rede triangular, similar à encontrada em redes triangulares antiferromagnéticas de Ising, o que causa a frustração geométrica das cargas [3,5]. Essa frustração tem sido reportada como o mecanismo responsável pelo arranjo ordenado dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , para o qual os centros de carga não coincidem na cela unitária, o que permite a formação de dipolos elétricos e, possivelmente, o surgimento da ferroeletricidade [5,6].

Ikeda e col. [4] descreveram o arranjo eletrônico de ordenamento de cargas e a estrutura do LuFe_2O_4 , por meio de estudos de difração de raios X e de nêutrons, e propuseram a formação de um vetor de onda de densidade de carga em duas dimensões, 2D – CDW, “charge density wave”, a 500 K e um vetor de onda de densidade de carga em três dimensões, 3D – CDW, a 330 K. Além disso, um ordenamento ferrimagnético foi observado a 240 K, provavelmente, devido à correlações de spin e a formação de uma onda de densidade de spins, 2D - SDW, “spin density wave” [4]. Esse comportamento ferrítico complexo ocorre tanto em monocristais quanto em amostras policristalinas e, especialmente para as últimas, altos efeitos de anisotropia foram reportados [7,8], sendo que as condições de processamento das amostras mostraram-se de fundamental importância nas propriedades físicas finais.

O processamento de amostras policristalinas de LuFe_2O_4 parece sempre envolver longos tempos de tratamento térmico, > 24 h, e o uso de atmosferas complexas, como por exemplo uma atmosfera mista de CO_2 e CO , ou uma atmosfera com pressão parcial de oxigênio, a qual é controlada pela razão de CO_2/H_2 [9,10]. Também é reportado na literatura que as propriedades físicas do LuFe_2O_4 são fortemente afetadas por vacâncias de oxigênio, as quais modificam a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, mudando assim a natureza do ordenamento de carga [10]. Investigações por meio de microscopia eletrônica de transmissão revelaram uma separação clara de fases com ordenamentos de cargas diferentes a baixas temperaturas, as quais apresentaram modulações de carga também diferentes, sendo $\mathbf{Q}_1 = (1/3, 1/3, 0)$ e $\mathbf{Q}_2 = (1/3 + \epsilon, 1/3 + \epsilon, 3/2)$, de forma que o estado incomensurável \mathbf{Q}_2 é estável para baixas quantidades de oxigênio [10].

Neste contexto, foi utilizado neste trabalho um novo método para o processamento de amostras policristalinas de LuFe_2O_4 . O método utilizado foi a moagem em altas energias seguida de tratamento térmico um fluxo de argônio. Foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas. Medidas de espectroscopia Mössbauer também foram realizadas com o intuito de estudar a valência e a distribuição dos íons de Fe na estrutura cristalina do LuFe_2O_4 . Os resultados obtidos apontam para a formação de materiais policristalinos monofásicos, com uma forte dispersão elétrica entre 350 e 225 K, devido não somente ao salto “hopping” de elétrons, mas também a uma distribuição de tempos de relaxação, o que indica a mobilidade de aglomerados, “clusters”, polares. Também foi observada a formação de aglomerados, “clusters”, com fases magnéticas tipo vidro de spins na mesma temperatura da dispersão dielétrica, e a existência de uma transição ferrimagnética a 230 K. A espectroscopia Mössbauer revelou um comportamento paramagnético à temperatura ambiente e um estado com ordenamento de cargas com aproximadamente 40 % dos íons de Fe com valência 2,5+.

7.1 Preparação das Amostras

Amostras policristalinas de LuFe_2O_4 foram processadas por moagem em altas energias em um moinho planetário de bolas Retsch PM 100. Os precursores Lu_2O_3 e Fe_2O_3 , ambos com pureza analítica, foram usados como materiais iniciais. Em todos os precursores foram realizados estudos de difração de raios X para a confirmação das respectivas fases. Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados na proporção de $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Lu}_2\text{O}_3 = 2:1$, e a seguir a mistura de óxidos foi colocada em um vaso de moagem de zircônio com volume nominal de 125 ml, juntamente com esferas de 3 mm de diâmetro do mesmo material do vaso de moagem. A razão massa das bolas/massa dos óxidos foi de 1:2, sendo 15 g a massa dos óxidos. A velocidade de moagem foi de 400 rpm e o tempo de moagem foi de 12 h. Os pós obtidos foram prensados isostaticamente a frio a uma pressão de 140 MPa em formato de discos com 10 mm de diâmetro, aproximadamente, e então sinterizadas a 1200 °C em fluxo de argônio por 1 h. Detalhes sobre a preparação das amostras podem ser obtidos na referência [11]. Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas e sinterizadas, as quais estão apresentadas nas Figuras 7.1 (a) e (b), respectivamente.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da mistura de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3$ moída por 12 h, Figura 7.1, mostra que as partículas possuem escala nanométrica e apresentam uma pequena distribuição de tamanhos, o que é característico da moagem de altas energias, e que juntamente com o fluxo de argônio, proporcionou um aumento da difusão iônica na sinterização reativa, sendo capaz de reduzir o tempo de sinterização. Na imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície da cerâmica de LuFe_2O_4 pode-se observar que a amostra apresenta características de um material que cresce seguindo um modelo de camadas [12], o que é esperado devido a sua estrutura cristalográfica de camadas.

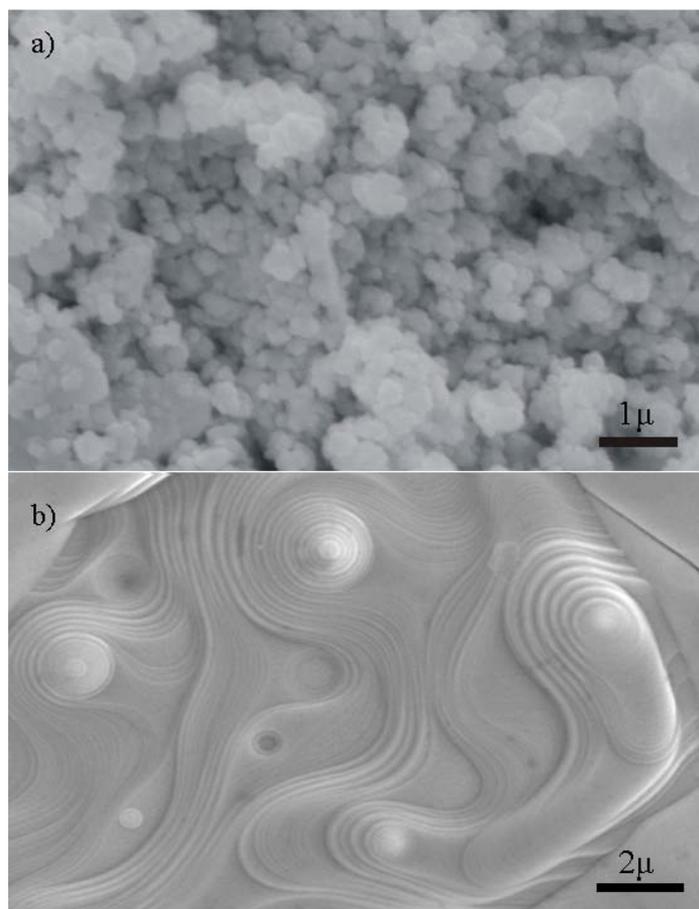


Figura 7.1 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da mistura de óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3$ moída por 12 h e (b) da cerâmica de LuFe_2O_4 sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio por 1 h.

7.2 Caracterização Estrutural

A Figura 7.2 ilustra os resultados de difração de raios X e refinamento Rietveld para a cerâmica de LuFe_2O_4 pulverizada em pó. O refinamento estrutural Rietveld dos dados de difração de raios X confirma a formação de um material monofásico, com simetria rhomboedral e grupo espacial $R\bar{3}m$. Os parâmetros de rede foram determinados como $a = 3,4402(2)\text{ \AA}$ e $c = 25,233(3)$, o que está de acordo com os dados reportados na literatura para amostras policristalinas de LuFe_2O_4 [9]. Os parâmetros de refinamento, $R_{\text{wp}} = 13\%$ and $\chi^2 = 3\%$, indicam um bom acordo entre os dados experimentais e o modelo

estrutural utilizado. Ainda, durante o refinamento, foram utilizados para o sítio de ferro íons com valência Fe^{3+} e Fe^{2+} , na proporção de 50 % cada.

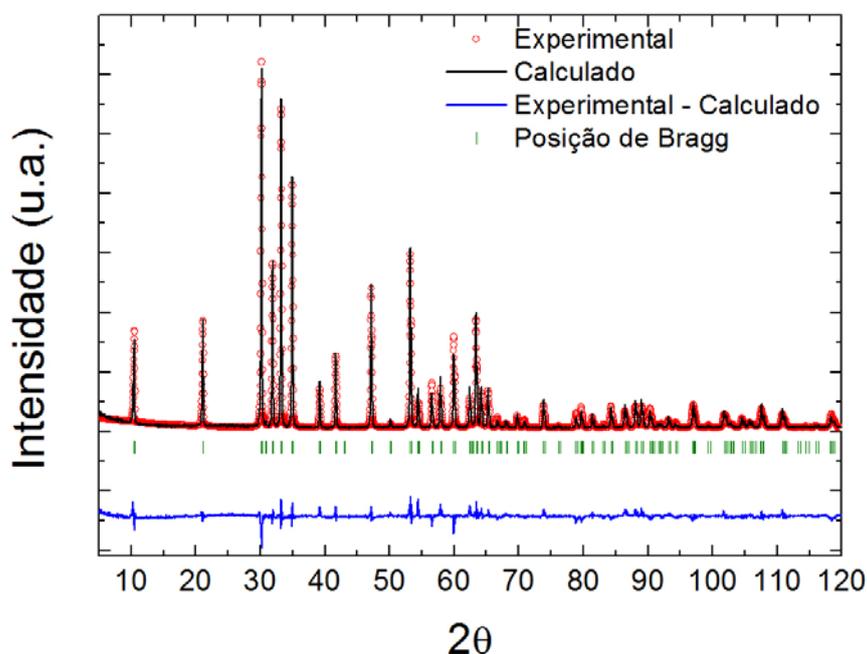


Figura 7.2 – Dados de difração de raio X e resultados de refinamento Rietveld para uma amostra policristalina de LuFe_2O_4 a temperatura ambiente.

7.3 Caracterização Elétrica

Os dados de constante dielétrica em função da temperatura e frequência, para cerâmicas de LuFe_2O_4 , estão ilustrados na Figura 7.3 (a). Uma grande dispersão dielétrica é observada entre 225 K e 330 K, ou seja, próximo da temperatura de transição ferrimagnética, 240 K, e da temperatura na qual ocorre a formação da estrutura 3D – CDW dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , isto é, 330 K [4]. Em processos interativos e cooperativos, os quais dão origem a processos de relaxação como, por exemplo, a relação entre o inverso da temperatura e a temperatura de um pico característico para , podem ser descritas por meio da relação de Vogel – Fulcher: $f = f_0 \exp[-E_0 / K_b(T - T_f)]$. A representação de Vogel – Fulcher e o ajuste correspondente estão ilustrados no quadro inserido na Figura 7.3 (a). A frequência característica, f_0 , a energia de ativação, E_0 , e a temperatura de congelamento “freezing”, T_f , foram obtidas

como sendo 2.56×10^8 Hz, 0,046 eV e 245 K, respectivamente. Como pode ser observado, a energia de ativação e a frequência característica possuem valores muito pequenos para poderem ser relacionados com um processo de salto de elétrons, “electron hopping”, como sugerido por Ikeda e col. [5] por meio de estudos de dispersão dielétrica a baixas frequências e por investigações das frequências de flutuações dos íons de ferro por espectroscopia Mössbauer, nos quais a troca de valências entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foi indicada como a responsável pelo movimento das paredes de domínios. Os resultados obtidos neste trabalho indicam outra causa para a dispersão dielétrica em cerâmicas de LuFe_2O_4 preparadas com tratamento térmico em fluxo de argônio, como por exemplo, a formação de estados vítreos aglomerados, “cluster glass states”, nos quais momentos de dipolos são congelados aleatoriamente e podem exibir alguma resposta dielétrica, ou a combinação de dois processos distintos, que em todo caso, são fortemente relacionados com a estrutura de domínios. De fato, a formação de fases de aglomerados vítreos foi proposta por meio de caracterizações magnéticas em monocristais de LuFe_2O_4 [13,14]. Além disso, investigações por meio da espectroscopia Mössbauer em monocristais de LuFe_2O_4 detectaram distorções na rede a baixas temperaturas. Desse modo, a dispersão dielétrica observada na Figura 7.3 (a) pode estar associada com essas distorções estruturais e com a mobilidade de aglomerados polares, como discutido abaixo.

A grande dispersão dielétrica e o processo de relaxação terminam, aproximadamente, em 225 K, isto é, próximo a temperatura de formação da onda de densidade de spin, 2D – SDW, e do ordenamento ferrimagnético, 240 K. Com a diminuição da temperatura do LuFe_2O_4 , os domínios se tornam estáticos e a dispersão dielétrica desaparece, uma vez que o campo elétrico de prova utilizado nas medidas dielétricas não é suficientemente forte para causar o movimento dos domínios. Esse comportamento está ilustrado na Figura 7.3 (b) na curva de histerese ferroelétrica, obtida a 110 K a 10 Hz, e demonstra a polarização elétrica, e, portanto, a existência de domínios ferroelétricos a temperaturas abaixo de 225 K. Desse modo, o fenômeno de relaxação observado a temperaturas próximas de 225 K é uma assinatura da resposta dinâmica de aglomerados polares no LuFe_2O_4 . No entanto, a temperaturas

mais altas não foi possível obter uma curva de histerese ferroelétrica devido ao salto de elétrons, “electron hopping”, entre os sítios dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

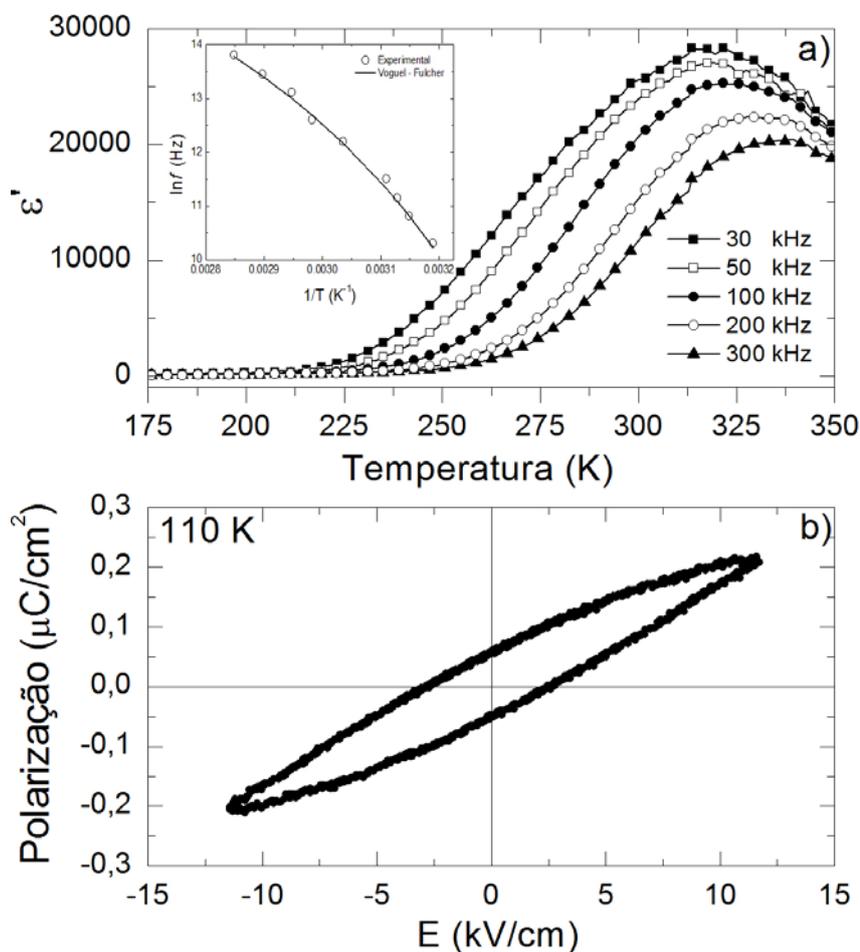


Figura 7.3 – (a) Constante dielétrica (ϵ') em função da frequência e temperatura para uma cerâmica de LuFe_2O_4 . (b) Curva de histerese ferroelétrica a 110 K e 10 Hz para uma cerâmica de LuFe_2O_4 . No quadro inserido representação de Vogel – Fulcher e ajuste correlacionado.

7.4 Caracterização Magnética

As caracterizações magnéticas de amostras policristalinas de LuFe_2O_4 foram realizadas por meio da determinação de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura, assim como que por espectroscopia Mössbauer. As curvas de histerese magnética, a 300 K e 200 K, estão ilustradas nas Figuras 7.4 (a) e (b), respectivamente. A 300 K, a curva

de magnetização em função do campo magnético aplicado apresenta uma pequena magnetização remanescente, assim como reportado por Park e col. [7], em detrimento do comportamento paramagnético esperado para temperaturas maiores que 240 K. A uma temperatura de 200 K, um grande aumento e um comportamento diferente é observado na curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, Figura 7.4 (b), revelando o ordenamento ferrimagnético, como esperado devido à transição ferromagnética em 240 K.

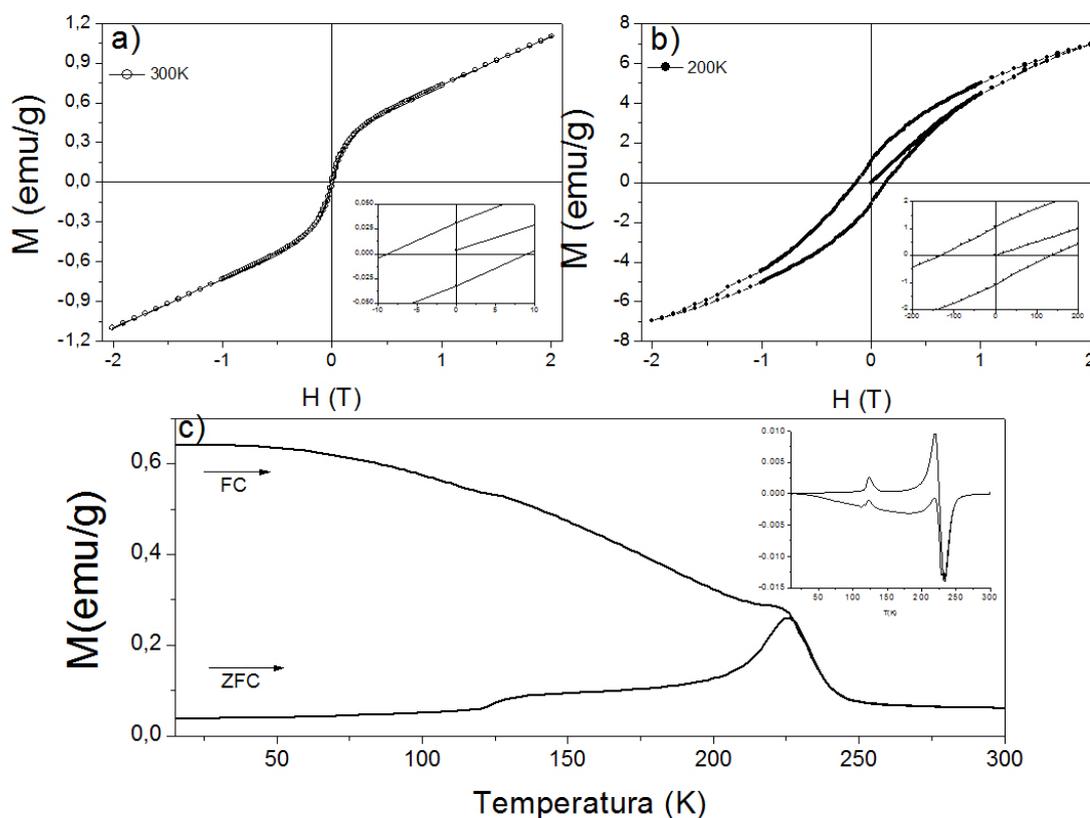


Figura 7.4 – Curvas de histerese magnética para pós cerâmicos de LuFe_2O_4 em (a) 300 K e (b) 200 K. (c) Curva de magnetização em função da temperatura com campo aplicado, FC, e sem campo aplicado, ZFC, durante o resfriamento para pós cerâmicos de LuFe_2O_4 . O campo de prova utilizado foi de 100 Oe.

A figura 7.4 (c) ilustra as curvas de magnetização em função da temperatura para um campo aplicado de 100 Oe no intervalo de temperatura entre 10 e 300 K, para resfriamento com campo aplicado, FC, e resfriamento sem campo aplicado, ZFC. A curva ZFC apresenta um crescimento contínuo da magnetização com o aumento da temperatura, até aproximadamente uma temperatura de 200 K. Para temperaturas maiores que 200 K, um grande

aumento na magnetização e um pico de transição é observado em 230 K, como ilustrado na curva dM/dT , quadro inserido na Figura 7.4 (c). Para temperaturas maiores que a transição de fase magnética a magnetização ainda apresenta um momento magnético residual, o qual persiste até 300 K e, provavelmente, é o que dá origem a pequena magnetização remanescente observada na curva de histerese magnética a uma temperatura de 300 K. Diversas transições magnéticas são reportadas para o LuFe_2O_4 abaixo de sua temperatura de Néel, devido a formação de fases relacionadas a vidros de spin [13,14]. O ombro em 125 K, nas curvas ZFC e FC, está relacionado com uma dessas transições, assim como o pico observado na curva dM/dT , quadro inserido na Figura 7.4 (c), em 220 K.

7.5 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, para pós cerâmicos de LuFe_2O_4 , está ilustrado na Figura 7.5. Esse espectro foi ajustado com 2 dubletos, os quais indicam a presença de dois íons de ferro diferentes em uma fase paramagnética. Os valores obtidos do ajuste para o deslocamento isomérico foram 0,88 e 0,32 mm/s, para o desdobramento quadrupolar 0,64 e 0,16 mm/s e para a área subspectral foram de 38 e 62 %, o que está de acordo com os dados reportados na literatura para amostras policristalinas de LuFe_2O_4 [9,15]. Esses resultados indicam um ordenamento de cargas diferente do usual para o sítio com maior valor para o deslocamento isomérico, cuja principal assinatura é sua valência, isto é, $\text{Fe}^{2,5+}$ [16]. De fato, Ikeda e col. [5], por meio de espalhamento de raios X ressonante em monocristais de LuFe_2O_4 , reportaram uma interpretação similar para a valência do ferro. No entanto, 62 % dos íons de Fe não estão com cargas ordenadas, isto é, no estado $\text{Fe}^{2,5+}$, como pode ser observado dos valores obtidos no ajuste para o deslocamento isomérico e área subspectral. Esses resultados são esperados a temperatura ambiente e também foram reportados por Bang e col. [9].

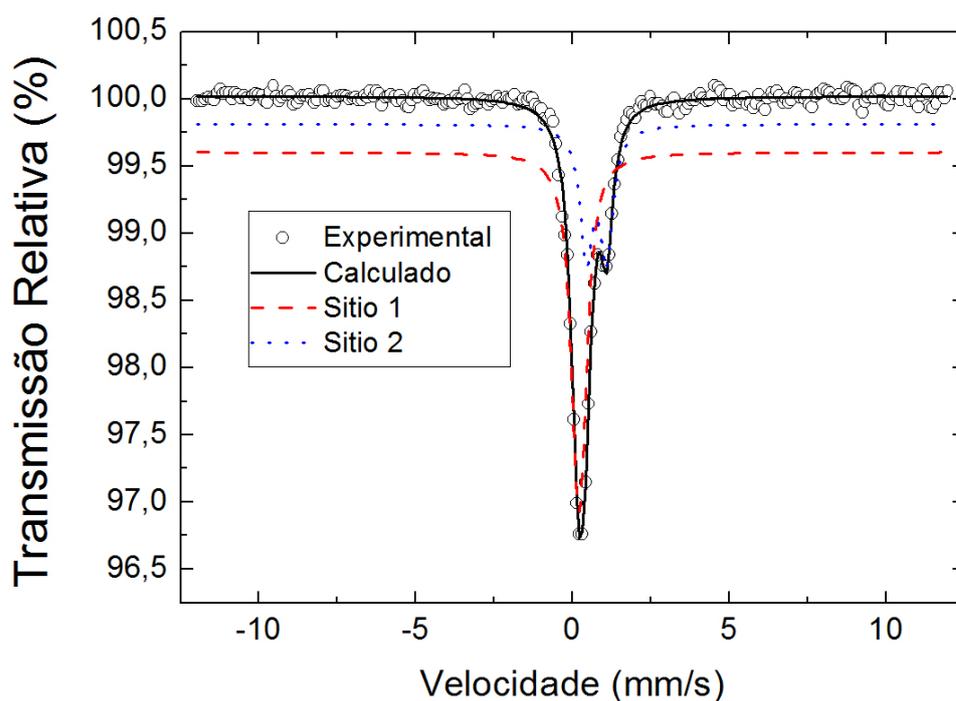


Figura 7.5 – Espectro Mössbauer para pós cerâmicos de LuFe_2O_4 a temperatura ambiente. Sítio 1 – ajuste para o subspectro Fe^{3+} , e Sítio 2 – ajuste para o subspectro $\text{Fe}^{2,5+}$.

7.6 Conclusões

Amostras policristalinas monofásicas de LuFe_2O_4 foram processadas com sucesso e as suas propriedades estruturais, dielétricas, magnéticas e o espectro Mössbauer foram investigados. Os estudos dielétricos revelaram uma grande dispersão dielétrica relacionada com a mobilidade de aglomerados polares e com distorções estruturais em baixas temperaturas, a qual é diferente das reportadas em amostras obtidas por outros métodos de preparação, para os quais a relaxação dielétrica somente é relacionada com o “hopping” de elétrons. Esse processo de relaxação, o qual pode estar relacionado com o acoplamento magnetoelétrico nesse sistema, termina em aproximadamente 225 K, o que é próximo da temperatura de Néel, 230 K, e perto da temperatura para a qual ocorre a formação de uma fase de vidro de spins, ou seja 220 K. Um ordenamento de cargas também foi observado, por espectroscopia Mössbauer, revelando uma contribuição desbalanceada dos íons de Fe para o

ordenamento de carga de amostras policristalinas de LuFe_2O_4 , o que pode estar ocasionando a formação de aglomerados, ou seja, a um “clustering” magnético e elétrico.

7.7 Referências Bibliográficas

-
- [1] Xiang H J, Whangbo M –H 2007 Phys. Rev. Lett **98** 246403.
- [2] Naka M, Nagamo A, Ishihara S 2008 Phys. Rev. B **77** 224441.
- [3] Xiang H J, Kan E J, Wei S H, Whangbo M H, Yang J L 2009 Phys. Rev. B **80** 132408.
- [4] Ikeda N, Yamanda Y, Nohdo S, Inami T, Katana S 1998 Physica B **241** 820.
- [5] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 Nature **436** 1136.
- [6] Yamada Y, Kitsuda K, Nohdo S, Ikeda N 2000 Phys. Rev. B **62**, 12167.
- [7] Park J Y, Park J H, Jeong Y K, Jang H M 2007 Appl. Phys. Lett. **91** 152903.
- [8] Li C –H, Zhang X –Q, Cheng Z –H, Sun Y 2008 Appl. Phys. Lett. **92** 182903.
- [9] Bang B K, Kouch T, Kim C S 2008 J. Appl. Phys. **103** 07E307.
- [10] Yang H X, Tian H F, Zhang Y, Qin Y B, Zeng L J, Ma C, Shi H L, Lu J B 2010 Solid State Comm. **150** 14677.
- [11] Viana D S F 2011 “Síntese e Propriedades Ferróicas do Composto LuFe_2O_4 ” Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Estadual de Maringá.
- [12] Zhang Y, Yang H X, Guo Y Q, Ma C, Tian H F, Luo J L, Li J Q 2007 Phys. Rev. B **76**, 184105.
- [13] Wu W, Kiryukhin V, Noh H -J, Ko K -To, Park J -H, Ratcliff II W, Sharma P A, Harrison N, Choi Y J, Horibe Y, Lee S, Park S, Yi H T, Zhang C L, Cheong S –W 2008 Phys. Rev.Lett. **101** 137203.
- [14] Phan M H, Frey N A, Angst M, Groot de J, Sales B C, Mandrus B G, Srikanth H 2010 Solid State Comm. **150** 341.
- [15] Patankar S, Pandey(a) S K, Reddy V R, Gupta, Banerjee A, Chaddah P 2010 Euro. Phys. Lett. **90** 57007.
- [16] Long G J, Grandjean F 1996 Plenum, New York Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science Volume 2.

8 – Conclusões Finais

Ao longo dessa tese foram analisados três grupos de materiais multiferróicos, “Lone Pair”, “Spin Drive” e “Charge Ordering”, os quais apresentam diferentes propriedades e formas de acoplamento magnetoelétrico. No sistema $(x)\text{BiFeO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$, inicialmente, a ferroeletricidade e o magnetismo parecem se originar de diferentes íons, isto é, íons Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente. Desse modo, é esperado um fraco acoplamento magnetoelétrico nesses materiais, devido a natureza do BiFeO_3 , via interação Dzyalonsinskii – Morya, os ordenamentos possuem um certo acoplamento, sendo que foi reportado uma mudança nos planos de magnetização quando se muda a direção de polarização em monocristais. Contudo, o BiFeO_3 puro, devido a sua estrutura cicloidal dos spins, não apresenta um momento macroscópico resultante, o que impede a observação de um acoplamento magnetoelétrico linear e a sua aplicação direta em dispositivos magnetoelétricos. Nas soluções sólidas de $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$, a substituição dos íons Bi e Fe pelos íons Ba e Ti mostrou-se capaz de destruir a estrutura cicloidal dos spins, permitindo a observação de um momento macroscópico resultante. Assim, se as soluções sólidas mantiverem as propriedades do BiFeO_3 , com relação ao acoplamento magnetoelétrico, será possível o desenvolvimento de dispositivos nos quais seria possível controlar o estado de magnetização, isto é, os estados “up” e “down” com a aplicação de campos elétricos. Isso seria tecnologicamente muito favorável e viável, uma vez que escrever informações com campos elétricos é muito mais fácil do que com campos magnéticos, enquanto que ler informações por meio de campos magnéticos é muito mais fácil do que por meio de campos elétricos. Porém, além da quebra da estrutura cicloidal dos spins, resultando na liberação do momento magnético macroscópico, essas substituições deram origem a outra modificação, via formação da fase monoclinica C_m , nas propriedades desses materiais. Como visto, ocorre nas soluções sólidas $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ a coexistência entre os mecanismos de ferroeletricidade do BiFeO_3 , “Lone Pair”, e do BaTiO_3 , ligação covalente Ti – O, que para altas concentrações de Bi e Fe mostrou-se competitiva, diminuindo a polarização em comparação com a

esperada para o BiFeO_3 puro. De fato, com o aumento da quantidade dos íons Ba e Ti essa coexistência passou a aumentar a polarização, chegando em um máximo em torno de $x = 0,67$. Por fim, para grandes quantidades de Ba e Ti, o mecanismo de ferroeletricidade do BaTiO_3 se torna o dominante, o que é observado pela aproximação dos valores de polarização com os valores reportados para o BaTiO_3 . De forma, que concentrações intermediárias, $0,8 < x < 0,6$, talvez sejam as mais indicadas para aplicações, pois apresentam os maiores valores de polarização, possuindo momento magnético macroscópico resultante. Ainda, para altas concentrações dos íons Ba e Ti, $x = 0,3$, um efeito não esperado foi observado. Esperava-se que com a diminuição dos íons de Fe, os quais são os responsáveis pelo magnetismo no BiFeO_3 , se observaria um comportamento paramagnético. Contudo, a amostra $0,3\text{BiFeO}_3 - 0,7\text{BaTiO}_3$ apresentou valores de magnetização comparáveis com os apresentados pelas amostras com altas concentrações de Fe, sendo observada claramente uma mudança no comportamento das curvas de magnetização, cujos estudos e observações realizados apontam que os íons de Ti estariam contribuindo diretamente com o magnetismo nessa amostra. Ou seja, um mesmo íon estaria contribuindo para a ferroeletricidade e para o magnetismo, resultando em um acoplamento magnetoelétrico muito maior. No entanto, ainda são necessários estudos para compreender, se está, e como está acontecendo a quebra simultânea das simetrias espacial e temporal, uma vez que a incompatibilidade d^0 vs. d^n permanece.

Diferentemente do BiFeO_3 , e de materiais que tem como base o BiFeO_3 , a manganita TbMnO_3 , possui um acoplamento magnetoelétrico muito forte, sendo que a ferroeletricidade surge somente com o ordenamento cicloidal dos spins. As amostras policristalinas estudadas apresentaram um comportamento diferente daquele reportado para monocristais, pois apenas foram observadas anomalias nas derivadas das curvas de magnetização em função da temperatura, e não as transições relacionadas aos ordenamentos dos íons Mn. Essa diferença foi atribuída ao fato de que amostras policristalinas não possuem partículas orientadas e, como visto, as propriedades ferróicas do TbMnO_3 são muito dependentes da orientação, uma vez que se pode rotacionar ou suprimir a polarização com a aplicação de altos campos magnéticos em uma determinada direção. No entanto, os estudos realizados

mostraram que ainda ocorre certo acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas em amostra policristalinas, acoplamento esse que é observado por meio da formação de domínios e do aprimoramento da relaxação abaixo da temperatura de ordenamento dos íons Mn. De fato, a formação de domínios também foi observada em monocristais de manganitas de terras raras RMnO_3 , $R = \text{Tb}$ e Dy , por meio da aplicação de campos magnéticos em direções entre os eixos \mathbf{c} e \mathbf{a} , sendo observada, para uma certa direção e um certo valor de campo magnético aplicado, uma polarização em ambas as direções. Dessa forma, para as amostras policristalinas é esperado que a aplicação de campos magnéticos possa induzir a observação da ferroeletricidade nesses materiais, de maneira semelhante à mudança na direção da polarização em monocristais, que permite a coexistência da polarização nas direções \mathbf{c} e \mathbf{a} . Assim, seria possível processar um material que somente seria ferroelétrico quando se aplicasse um campo magnético. Porém, as temperaturas na qual esse efeito seria possível ainda são muito baixas e os campos magnéticos necessários são muito altos. Um estudo em filmes finos, que são amplamente apontados por intensificar tanto as propriedades magnéticas como as ferroelétricas, seria altamente desejável, e ainda, a substituição parcial dos íons de Tb por íons como o Ca, por exemplo, tem-se mostrado capaz de elevar as temperaturas das transições de fase do TbMnO_3 . Como tanto o ordenamento sinusoidal quanto o cicloidal dos spins de Mn são originários de frustração magnética, a substituição parcial dos íons Mn, ou a dopagem do material com íons que intensificassem ou que alterassem essa frustração, poderia resultar em propriedades que se aproximassem das desejáveis para aplicações tecnológicas.

Assim como o TbMnO_3 , o material de valência mista LuFe_2O_4 , também apresenta um forte acoplamento entre as propriedades ferróicas. Mas se difere dos demais pelo fato de que, apesar de íons de Fe contribuírem tanto para as propriedades magnéticas quanto para as elétricas, os ordenamentos acontecem a temperaturas diferentes. Isso se deve, principalmente, a estrutura na forma de camadas do LuFe_2O_4 , a qual em aproximadamente 330 K, os íons se ordenam de tal forma que cada camada adjacente fica com excesso e deficiência de cargas, o que permite a formação de dipolos elétricos. O acoplamento entre as propriedades pôde ser observado nas medidas

dielétricas, que apresentaram uma forte dispersão e a aparente formação de domínios, em torno da temperatura de transição ferrimagnética do LuFe_2O_4 e da temperatura onde ocorre a formação de fases tipo vidro de spin. Outra característica observada foi o ordenamento desbalanceado, o qual pode ser a origem da formação de aglomerados, “clustering” polares e magnéticos. Acredita-se que essas características façam com que tanto a aplicação de campos elétricos, quanto a de campos magnéticos, influencie consideravelmente as propriedades elétricas e as magnéticas, possibilitando o uso desse material em aplicações, nas quais é necessário alterar certas propriedades por meio da aplicação de campos elétricos ou magnéticos.

Em suma, os três sistemas estudados possuem diferentes mecanismos para a formação de dipolos elétricos e, conseqüentemente, para o desenvolvimento da ferroeletricidade. Sendo que a maneira pela qual se dá o acoplamento magnetoelétrico depende das características desses mecanismos.