



**Universidade Estadual de Maringá**

---

Mestrado em Física

Valdirlei Fernandes Freitas

Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de  
Cerâmicas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

---

Maringá - PR, Fevereiro de 2009.

## **Agradecimentos**

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

Aos professores Dr. Walter Moreira Lima e ao Msc. Wilson Ricardo Weinand por dividirem comigo seus conhecimentos e suas enormes experiências no dia-a-dia do laboratório.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto e ao Dr. Jurandir Hillmann Rohling, pela grande contribuição nas análises térmicas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic e sua aluna de doutorado Silvia S. Favaro pela colaboração nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte para as análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura e pelas análises de difratometria de raios X.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Aos colegas e professores do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr/UFSCar), professora Dr. Ducinei Garcia, Prof. Dr. Michel Vernet, Msc. Fabio Zabotto e Msc. Eriton Botero, pelo grande apoio nas medidas piezelétricas.

Ao Dr. Adelino Aguiar Coelho (Unicamp) pelo auxílio nas caracterizações magnéticas.

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

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

A todos, minha eterna gratidão e sinceros agradecimentos.

## Lista de Figuras

Fig. 1 Diagrama esquemático do controle de fases em ferrícos e multiferrícos. Em ferrícos, o campo elétrico E controla a polarização P (em amarelo), o campo magnético H controla a magnetização M (em azul) e uma pressão ou tensão $\sigma$ (comumente chamada de stress) controla o strain $\epsilon$ , que é compactação ou contração (em vermelho). Em multiferrícos a coexistência de dois ou mais ordenamento ferrícos gera interações adicionais, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização (flechas verdes). (referência 5).....	5
Fig. 2 Os 14 reticulados de Bravais. (Referência 76).....	18
Fig. 3 Representação esquemática das celas unitárias nas quais os átomos são supostas esferas rígidas: a) cela cúbica de faces centradas e b) cela cúbica de corpo centrado. (Referência 76).....	19
Fig. 4 Ilustração da indexação de um plano cristalográfica indicada pelo índice de Miller (110) (Referência 76).....	19
Fig. 5 Comportamento magnético padrão de um material diamagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73).....	21
Fig. 6 Comportamento magnético padrão de um material paramagnético. (a) orientação de dipolos magnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73).....	22
Fig. 7 Curva de histereses ferromagnética. Com o aumento do campo a magnetização aumenta até o ponto de saturação a, com a remoção do campo a magnetização se reduz até um ponto de magnetização remanescente. A desmagnetização ocorre com a aplicação de um campo contrario (campo coercitivo)..	23
Fig. 8 Comportamento magnético padrão de um material ferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73).....	24
Fig. 9 Comportamento magnético padrão de um material antiferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73).....	25
Fig. 10 Comportamento magnético padrão de um material ferrimagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73).....	26
Fig. 11 Possíveis comportamentos magnético padrões em função da temperatura. (a) materiais sem magnetização remanescente (b) materiais com magnetização remanescente. (Referência 73).....	27
Fig. 12 Padrões de susceptibilidade magnética e inverso da susceptibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnético e paramagnético. (Referência 73).....	28
Fig. 13 Estruturas perovskita do composto $PbTiO_3$ . Simetria tetragonal na fase ferroelétrica e simetria cúbica na fase paraelétrica. (Referência 74).....	29
Fig. 14 Curva de histereses ferroelétrica. Com o aumento do campo a polarização aumenta até o ponto de saturação a, com a remoção do campo a polarização se reduz até um ponto de polarização remanescente. A despolarização ocorre com a aplicação de um campo contrário (campo coercitivo). .....	29
Fig. 15 Esquemática do deslocamento das esferas em um vaso de moagem de um moinho planetário de bolas (Referência 75).....	34
Fig. 16 Esquemática da difração de raios X por um cristal. (Referência 76).....	35
Fig. 17 Esquemática da técnica de difratometria de raios X. A esquerda, esquema de um difratometro de raios X. A direita, ilustração de um difratograma de raios X. (Referência 78).....	36
Fig. 18 Interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer e respectivos sinais gerados (Referência 79).....	39
Fig. 19 Esquemática do equipamento de análise térmica diferencial. (A) é o cadinho da amostra, (R) é o cadinho de referência e $(\Delta T)$ é a diferença de temperatura entre amostra e a referência.....	44
Fig. 20 Gráfico padrão obtido das medidas por análise térmica diferencial: (a) Variação do calor específico; (b) Reação exotérmica; (c) Reação endotérmica.....	45
Fig. 21 Gráfico padrão obtido da análise térmica diferencial por varredura de temperatura.....	47
Fig. 22 Desenho esquemático de um dilatômetro (Referência 81).....	48
Fig. 23 Curvas padrões de expansão térmica e taxa de expansão térmica obtidas das análises por dilatometria. ....	48
Fig. 24 Esquemática de um magnetometro de amostra vibrante. (Referência 83).....	50

Fig. 25 Diagrama esquemático de um circuito sawyer-tower. (Referência 85) .....	51
Fig. 26 Geometria padrão das amostras empregadas para a obtenção dos coeficientes piezelétricos por medidas de impedância em função da frequência (Referência 86) .....	52
Fig. 27 Difratoograma de raios X obtido das amostras na forma de pó submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e calcinadas a 950 °C por 1 h.....	61
Fig. 28 Curva de expansão térmica e taxa de expansão térmica obtida das amostras submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e compactadas isostaticamente a 148 MPa por 30 min na forma de cilindros com 20 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro sem a dopagem de La.....	62
Fig. 29 Difratoogramas de raios X obtido das amostras na forma de pó submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e calcinadas em diferentes temperaturas por 30 min.....	63
Fig. 30 Temperatura de máxima contração em função da concentração de $PbTiO_3$ . .....	64
Fig. 31 MEV das amostras $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ (a) Superfície sinterizada a 982 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1032 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 982 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 982 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 982 °C por 1 h.....	68
Fig. 32 MEV das amostras $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ (a) Superfície sinterizada a 993 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1032 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1043 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1043 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1043 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1043 °C por 2 h.....	70
Fig. 33 MEV das amostras $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ (a) Superfície sinterizada a 972 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1012 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1022 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1022 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1022 °C por 2 h.....	72
Fig. 34 MEV das amostras $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ dopadas com 3 mol % de La (a) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1052 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1072 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1052 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1052 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1052 °C por 1 h.....	74
Fig. 35 MEV das amostras $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ (a) Superfície sinterizada a 1065 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1115 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1125 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1065 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1065 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1065 °C por 1 h.....	76
Fig. 36 Difratomia de raios X obtida dos corpos cerâmicos sinterizados nas respectivas temperaturas e tempos otimizados. $(0,9)BF-(0,1)PT$ sinterizado a 982 °C por 1 h; $(0,8)BF-(0,2)PT$ sinterizado a 1043 °C por 2 h; $(0,75)BF-(0,25)PT$ sinterizado a 1022 °C por 2 h; $(0,7)BF-(0,3)PT$ sinterizado a 1052 °C por 1 h; $(0,6)BF-(0,4)PT$ sinterizado a 1065 °C por 1 h; .....	78
Fig. 37 Curvas de histerese elétrica obtidas das amostras de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ a 60 Hz. (a) $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ ; (b) $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ ; (c) $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ ; (d) $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ ; (e) $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ ; (f) Curvas de polarização e de campo coercivo em função da concentração de $PbTiO_3$ . .....	82
Fig. 38 Curvas de susceptibilidade magnética e sua inversa em função da temperatura, a campo fixo de 1 kOe. (a) $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ ; (b) $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ ; (c) $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ ; (d) $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ ; (e) $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ ; (f) Curvas de temperatura de transição magnética em função da concentração de $PbTiO_3$ . .....	84
Fig. 39 Curvas de magnetização das amostras de BF-PT em função do campo magnético aplicado. (a) $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ ; (b) $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ ; (c) $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ ; (d) $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ ; (e) $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ ; (f) Magnetização em função da concentração de $PbTiO_3$ .....	86
Fig. 40 Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.....	89
Fig. 41 Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.....	90
Fig. 42 Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.....	92
Fig. 43 Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.....	93
Fig. 44 Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.....	95
Fig. 45 Curva de temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica em função da concentração de $PbTiO_3$ .96	

- Fig. 46 Curvas das constantes dielétricas em função da frequência obtidas dos corpos cerâmicos com os parâmetros de sinterização otimizados. (a) Barra 1 de 1 a 1,5 kHz; (b) Barra 1 de 1 a 10 MHz; (a) Barra 3 de 1 a 1,01 kHz; (a) Barra 3 de 1,9 a 9 MHz;.....98
- Fig. 47 Curvas de impedância por frequência do composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ . Medida das frequências de ressonância e atirressonância: (a) Barra 1: L = 4,8 mm, C = 9,9 mm e E = 1,3 mm (b) Barra 2: L = 4,4 mm, C = 9,5mm e E = 2 mm (c) Barra 3: L = 4,0 mm, C = 9,8 mm e E = 1,0 mm (e) Disco d = 0,7 mm e E = 12 mm. ....99

## Lista de Tabelas

Tabela 1 Dados obtidos da literatura referentes as soluções sólidas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ .....	15
Tabela 2 Matriz elástica, dielétrica e piezométrica para a classe de cristais 6mm com simetria cilíndrica. (Referência 6) .....	33
Tabela 3 Parâmetro tabelado t em função do numero de medidas n.....	43
Tabela 4 Geometria das amostras do composto $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ utilizadas neste trabalho para obtenção dos coeficientes piezométricos através das medidas de impedância por frequência. ....	58
Tabela 5 Estudo de densidade em função dos parâmetros de sinterização (tempo e temperatura). As linhas destacadas em negrito apresentam os valores de densidade aparente total das amostras cujos parâmetros de sinterização foram considerados os melhores nos estudos de sinterização.....	66
Tabela 6 Composição x, densidade aparente total $\rho_{apt}$ , densidade teórica $\rho_t$ , densidade relativa $\rho_{apt}/\rho_t$ , parâmetro de rede a, angulo entre os parâmetros de rede $\alpha$ , volume da cela unitária V, tamanho de cristalito l, diâmetro médio de grão $\bar{d}$ e resistividade $\rho$ dos corpos cerâmicos de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ . ....	80
Tabela 7 Valores das constantes elásticas, dielétricas e piezométricas, obtidos da amostra de $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ e valores tabelados da cerâmica de PZT - EC-64 (tipo I). (referencia 89).....	101

RESUMO	1
ABSTRACT	2
<b>1. CAPÍTULO 1</b>	<b>3</b>
1.1. INTRODUÇÃO	3
1.1.1. <i>Materiais Multifuncionais, Multiferróicos e Piezelétricos.</i>	3
1.1.2. <i>Os desafios e as perspectivas para as aplicações tecnológicas com o uso do BiFeO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub></i>	6
1.1.3. <i>Motivação e objetivos</i>	8
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
1.2.1. <i>O composto Óxido de Ferro e Bismuto - BiFeO<sub>3</sub></i>	10
1.2.2. <i>O composto Titanato de Chumbo - PbTiO<sub>3</sub></i>	10
1.2.3. <i>O Composto Óxido de Ferro, Bismuto, Titânio e Chumbo - (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub></i>	11
<b>2. CAPÍTULO 2</b>	<b>17</b>
2.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1.1. <i>Estruturas Cristalinas</i>	17
2.1.1.1. <i>Direções e Planos Cristalográficos</i>	19
2.1.2. <i>Ordens Magnéticas</i>	19
2.1.2.1. <i>Diamagnetismo</i>	20
2.1.2.2. <i>Paramagnetismo</i>	21
2.1.2.3. <i>Ferromagnetismo</i>	22
2.1.2.4. <i>Antiferromagnetismo</i>	24
2.1.2.5. <i>Ferrimagnetismo</i>	25
2.1.2.6. <i>Caracterizando de Acordo com a Natureza Magnética</i>	26
2.1.3. <i>Ferroeletricidade</i>	28
2.1.4. <i>Piezeletricidade</i>	30
2.1.4.1. <i>O efeito Piezelétrico</i>	30
2.1.4.2. <i>Os Coeficientes Piezelétricos <math>d_{mi}</math> e <math>g_{mi}</math></i>	31
2.1.4.3. <i>Propriedades piezelétricas em cerâmicas ferroelétricas</i>	32
2.1.5. <i>Moagem em altas energias</i>	33
2.1.6. <i>Difratometria de raios X</i>	34
2.1.6.1. <i>Cálculo de Tamanhos de Cristalito Usando a Difratometria de Raios X</i>	36
2.1.7. <i>Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa.</i>	38
2.1.8. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	39
2.1.9. <i>Determinação de Tamanhos de Grão</i>	40
2.1.9.1. <i>Método de Intercepção linear</i>	40
2.1.9.2. <i>Método de Intercepção Circular</i>	41
2.1.9.3. <i>Distribuição de Tamanhos de Grão</i>	41
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
2.2.1. <i>Análises Térmicas</i>	43
2.2.1.1. <i>Análise Térmica Diferencial</i>	44
2.2.1.2. <i>Análise Térmica Diferencial por Varredura de Temperatura</i>	45
2.2.1.2.1. <i>Compensação de Energia</i>	46
2.2.1.2.2. <i>Fluxo de Calor</i>	46
2.2.2. <i>Dilatometria</i>	47
2.2.3. <i>Magnetometria de Amostra Vibrante</i>	49
2.2.4. <i>Medidas Ferroelétricas - Circuito Sawyer-Tower</i>	50
2.2.5. <i>Método de Medida Piezelétrica</i>	51
2.2.5.1. <i>Método Ressonante</i>	52
<b>3. CAPÍTULO 3</b>	<b>54</b>
3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1.1. <i>Moagem em altas energias</i>	54

3.1.2.	<i>Conformação, compactação e tratamentos térmicos.</i>	54
3.1.3.	<i>Dilatometria</i>	55
3.1.4.	<i>Difratometria de raios X</i>	56
3.1.5.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	56
3.1.6.	<i>Análises Térmicas</i>	56
3.1.7.	<i>Magnetometria de Amostra Vibrante</i>	57
3.1.8.	<i>Medidas Ferroelétricas</i>	58
3.1.9.	<i>Medidas Piezelétricas</i>	58
<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>60</b>
4.1.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	60
4.1.1.	<i>Obtenção de Corpos Cerâmicos de <math>\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3</math></i>	60
4.1.2.	<i>Caracterizações Térmicas e Ferróicas dos Compostos <math>(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(x)PbTiO}_3</math></i>	80
	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>102</b>
	APÊNDICE A – CÁLCULO DE DENSIDADES TEÓRICAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	104
	APÊNDICE B – COEFICIENTES PIEZELÉTRICOS	107
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>110</b>

## Resumo

No presente trabalho as soluções sólidas de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ , com  $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3$  e  $0,4$ , foram sintetizados por moagem em altas energias. Corpos cerâmicos, altamente densos ( $> 90\%$ ), foram obtidos com prensagem isostática seguida de sinterização reativa. Os difratogramas de raios X dos corpos cerâmicos indicam que as amostras não contém fases espúrias. Todavia o contorno de fases morfotrópico entre as estruturas com simetria romboédrica e tetragonal é observado no difratograma das amostras com  $x > 0,2$ . As medidas de expansão e contração térmica, realizadas usando a técnica de dilatométrica, apontaram as temperaturas em que as amostras sofreram a máxima contração. Estas medidas também revelaram uma faixa de temperatura onde todas as amostras sofreram uma expansão seguida de uma contração. Com o uso da técnica de difratometria de raios X, constatamos que esta faixa de temperatura, onde as amostras expandiram e em seguida contraíram, é a faixa de temperatura na qual os precursores reagem para formarem o  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ . As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, juntamente com as medidas de densidade indicaram a temperatura e o tempo de sinterização das amostras com as microestruturas mais adequadas para as aplicações tecnológicas. As curvas de histerese revelaram o comportamento ferroelétrico de todas as amostras. Histereses magnéticas, juntamente com a análise das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, revelaram que as amostras possuem o caráter ferromagnético fraco. Os estudos realizados com o uso da técnica de análise térmica diferencial por varredura de temperatura, associadas com às medidas de magnetização em função da temperatura, revelaram que a temperatura das transições ferroelétrica-paraelétrica e ferromagnética-paramagnética diminuem com o aumento da concentração de  $\text{PbTiO}_3$  no composto  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ . Através das medidas de impedância por frequência foram obtidos todos os coeficientes piezelétricos da amostra de composição  $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$  no qual o coeficiente  $g_{31}$  e o  $g_{15}$  requeridos para transdutores eletromecânicos, foram obtidos com valores superiores ao material comercialmente mais utilizado, PZT-EC-64 (tipo I).

## Abstract

In the present work, the  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  compounds ( $x = 0.1, 0.2, 0.25, 0.3$  e  $0.4$ .) were synthesized for high energy ball milling. High dense ceramics bodies ( $> 90\%$ ) were obtained for hisostatic press following of the reactive sintered. The X ray diffraction patterns of the ceramic bodies indicate single phase samples. However, the morphotropic phase boundaries between the structures with symmetry rhombohedra and tetragonal is observed in the X ray diffraction patterns of the samples starting of the composition  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  com  $x > 0.2$ . The thermal expansion and contraction measurements accomplished using dilatometry technique indicate the maximum contraction temperature of the samples. The measurements either showed the temperature range where all samples expand after contract. Using the X ray diffraction technique, we observed that the range of temperature where the samples expand and contract is the temperature range where the starting powder react to create the  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$ . The images obtained for the scanning electron microscopy along with the density measurements indicated the temperature and time of sinterization of samples with microstructures more appropriate to technology applications. The histeresis loop reveals the ferroelectric behavior of all samples studded in the present work. Magnetic histeresis loops along with analyze of the magnetic susceptibility loops in the function of the temperature reveal the week ferromagnetic behavior of the samples. The analyze performed using diferential thermal analyze along with magnetization in function of temperature loops reveal that the ferro-paraelectric and ferro-paramagnetic transition temperature decrease with increase of the  $\text{PbTiO}_3$  concentration in the  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  compound. The piezoelectric coefficients of the  $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$  compound were obtained for impedance measurements where the  $g_{31}$  and  $g_{15}$  coefficients request for the electricmechanical transducers were obtained with superior values to the PZT commercial compound.

# 1. Capítulo 1

## 1.1. Introdução

Nas últimas décadas a sociedade tem buscado desenvolver novas tecnologias visando itens como conforto, segurança, comunicação, processamento de dados, entre outros. Para esses fins, o desenvolvimento de novos e inovadores dispositivos, como sensores, atuadores, memórias de múltiplo estado, entre outros, tornou-se indispensável. Entretanto, tais dispositivos necessitam ser compostos de materiais com propriedades específicas, bem compreendidas e que possam ser controladas para as aplicações tecnológicas. Torna-se então indispensável o estudo, desenvolvimento e aplicação de materiais, que apresentem especiais propriedades controláveis, capazes de ser utilizados na confecção destes novos dispositivos.

### 1.1.1. Materiais Multifuncionais, Multiferróicos e Piezelétricos.

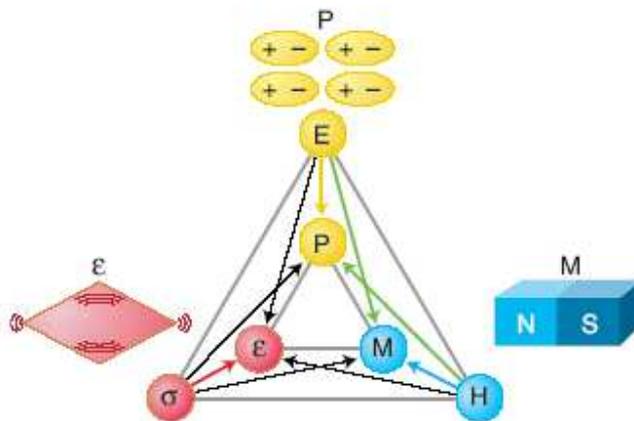
Hoje em dia já existem diversos tipos de materiais, chamados de materiais avançados, sendo utilizados nos mais diversos tipos de dispositivos com as mais diversas finalidades. Materiais com propriedades magnéticas, elétricas, piezelétricas, materiais com memória de forma, magnetostritivos, supercondutores, semicondutores, entre outros [1]; são utilizados por indústrias eletro-eletrônicas em dispositivos avançados para quase todos os fins. Por exemplo, equipamentos eletrônicos que armazenam dados comumente utilizam materiais ferromagnéticos em sua composição. Os materiais ferromagnéticos podem ser utilizados para tal função, pois possuem polarização magnética espontânea que pode ser revertida através da aplicação de um campo magnético [2], como veremos com mais detalhes na seção 2.1.2.3.

Outra classe de materiais muito utilizada nas aplicações tecnológicas são os ferroelétricos, que são materiais com polarização elétrica espontânea, que pode ser alterada por aplicação de um campo elétrico [2]. Materiais com propriedades ferroelétricas são muito usados na indústria de sensores [2], onde os campos elétricos produzidos pela polarização remanescente do material ferroelétrico podem ser detectados com o uso de um sensor. Muitos dos materiais ferroelétricos também são materiais ferroelásticos, nos quais uma mudança na polarização é acompanhada por uma mudança em sua forma. Este tipo de material é muito utilizado em sonares, convertendo

ondas de som em sinais elétricos, e também convertendo sinais elétricos em deslocamentos, como em micro e nano posicionadores, que são mecanismos atuadores [2].

Os materiais multifuncionais, que são materiais que possuem duas ou mais propriedades/funcionalidades em um único composto, têm alcançado grande interesse científico, acadêmico e tecnológico nos últimos anos. Isto porque, tais materiais poderão ser a chave para o desenvolvimento de uma série de dispositivos revolucionários que utilizarão duas ou mais propriedades de um único material multifuncional em um mesmo dispositivo.

Dentro da classe de materiais multifuncionais encontram - se os compostos multiferróicos, que são compostos que possuem, simultaneamente, ordenamentos ferroelétrico, ferromagnético e/ou ferroelástico, como ilustra Fig. 1. Estes compostos foram estudados sob alguns aspectos, nas décadas de 60 e 70. Porém os estudos declinaram frente a grande dificuldade de se obter tais compostos monofásicos [3]. Os estudos dos materiais multiferróicos foram retomados recentemente ganhando força com o avanço das ciências de materiais. De fato, as técnicas envolvendo síntese em altas pressões, possibilitaram à descoberta de novos materiais multiferróicos [3]. Outros avanços experimentais ocorreram também nas técnicas de crescimento de filmes finos, o que tem possibilitado a formação de fases e estruturas, multiferróicas, que não se obtêm por métodos químicos convencionais [3]. O efeito mais estudado em materiais multiferróicos é o acoplamento magnetoelétrico, no qual os ordenamentos elétricos são controlados por campos magnéticos, e vice e versa [4]. Atualmente, grande quantidade de amostras de compostos multiferróicos e inúmeros trabalhos teóricos e experimentais têm sido produzidos com o intuito de se compreender o comportamento multiferróico, abrindo assim as portas para o desenvolvimento futuro de possíveis dispositivos baseados no efeito magnetoelétrico [3].



**Fig. 1** Diagrama esquemático do controle de fases em ferróicos e multiferróicos. Em ferróicos, o campo elétrico  $E$  controla a polarização  $P$  (em amarelo), o campo magnético  $H$  controla a magnetização  $M$  (em azul) e uma pressão ou tensão  $\sigma$  (comumente chamada de stress) controla o strain  $\epsilon$ , que é compactação ou contração (em vermelho). Em multiferróicos a coexistência de dois ou mais ordenamento ferróicos gera interações adicionais, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização  $P$  ou um campo elétrico pode controlar a magnetização (flechas verdes). (referência 5).

Outros materiais bastante relevantes para as atuais tecnologias de dispositivos, principalmente no campo de atuadores, sensores e nanoposicionadores, são aqueles que apresentam propriedades piezelétricas. O efeito piezelétrico, de uma forma bastante simples, pode ser entendido como a conversão de energia mecânica em energia elétrica, e vice versa. Por exemplo, corpos cerâmicos de composto piezelétricos, quando submetido a pressões ou a trações geram uma diferença de potencial nas extremidades dos mesmos. Também, quando submetidas a uma diferença de potencial as amostras sofrem contração ou expansão, dependendo da direção do campo [6].

Os compostos piezelétricos viabilizam a construção de uma série de dispositivos, como as bobinas coletoras (“pick-up”) fonográficas [6]. Em especial, os chamados transformadores do estado sólido laminares também podem ser obtidos com os compostos piezelétricos. Tal dispositivo utiliza-se de um material piezelétrico e de um composto magnetostritivo, que converte energia magnética em energia mecânica. Então um campo eletromagnético alternado é aplicado no composto magnetostritivo provocando vibrações mecânicas. Estas vibrações são transmitidas ao material piezelétrico gerando uma diferença de potencial no mesmo. O ganho de tensão já foi reportado de 1 para 280 V em transformadores fabricados com material piezelétrico PLZT

$(Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3)$  [7]. A principal vantagem deste dispositivo, comparado com os transformadores convencionais, é que este possui reduzidas dimensões, menor consumo de energia e de matéria prima.

Alguns materiais bem conhecidos, por apresentarem os melhores coeficientes piezelétricos já medidos, poderiam ser empregados para a confecção do citado transformador, caso do  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) e o  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  (PLZT) [8]. Corpos cerâmicos de (1-x)PMN-(x)PT são comumente mencionados por terem os maiores coeficientes piezelétricos ( $d_{33} \sim 700$  pm/V) na região em torno do contorno de fases morfotrópico (MPB), que ocorre para  $x \sim 0,34$  [9]. No entanto, as cerâmicas de PZT são comercialmente as mais utilizadas na indústria, e têm bom rendimento piezelétrico, relativo ao PMN-PT ( $d_{33} \sim 400$  pm/V, que é aproximadamente 60% do PMN-PT) [10].

Todavia, um promissor composto cerâmico piezelétrico que poderá melhorar as condições de temperatura e frequência nos dispositivos atuadores, como o transformador de estado sólido, é o  $BiFeO_3 - PbTiO_3$  (BF-PT). As soluções sólidas de BF-PT são compostas pelo precursor  $BiFeO_3$  (BF) que é um conhecido multiferróico magnetoelétrico com altas temperaturas de transição ( $T_C \sim 830$  °C e  $T_N \sim 370$  °C [11]), e também por  $PbTiO_3$  (PT), que é um dos compostos piezelétricos mais estudados desde 1950 [12]. Estes dois compostos, BF e PT, quando combinados sintetizam um material BF-PT que apresenta propriedades piezelétricas [52, 55], ferroelétricas e ordens magnéticas com transições em altas temperaturas,  $T_C \sim 650$  °C e  $T_N \sim 250$  °C [42]. Além disso, o composto BF-PT possui magnetização remanescente que pode ser controlada com aplicação de campos magnéticos externos [54, 58]. Assim, como as frequências de vibração de um composto piezelétrico podem ser possivelmente alteradas com a aplicação de campos magnéticos, poderemos viabilizar a construção de dispositivos atuadores, com o emprego das soluções sólidas de BF-PT, que operarão a altas temperaturas com frequência de ressonância controlada.

### **1.1.2. Os desafios e as perspectivas para as aplicações tecnológicas com o uso do $BiFeO_3 - PbTiO_3$**

O grande desafio contido no processo de sintetização dos corpos cerâmicos de  $BiFeO_3 - PbTiO_3$  (BF-PT) está em se obter cerâmicas densas, estáveis e de baixa condutividade elétrica. Os compostos de BF-PT possuem estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$  e a ocorrência da condutividade é comumente atribuída a coexistência dos estados de valência dos íons do sítio B, Fe e/ou Ti,

nominalmente  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  e  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  [13]. Alguns trabalhos apontam para a dopagem do sítio do Ti com íons de Zr para a redução da condutividade [13, 14]. Um outro problema é controlar a tetragonalidade, que é a razão entre o parâmetro de rede  $a$  e o parâmetro de rede  $c$ , para manter a estabilidade da estrutura cristalina. Este problema tem sido solucionado modificando o sítio A com íons de  $La^{3+}$ , que reduzem a tetragonalidade [15]. Cerâmicas densas são necessárias para manter alta a rigidez dielétrica, fator preponderante quando se aplica altos campos nos processos de caracterização ferroelétrica e piezoeétrica ou mesmo em aplicações práticas. O caminho para a obtenção das cerâmicas densas são os cuidadosos estudos de sinterização, onde o controle de aglomerados no pó, o tipo e a quantidade de pressão de compactação, o tempo e a temperatura de sinterização podem ser a diferença entre uma cerâmica densa e uma porosa [16].

Assim, no presente trabalho, sintetizamos as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3$  e  $0,4$ ), dopando com La as composições  $x = 0,3$  e  $0,4$ , por moagem de bolas em alta energia seguido de compactação isostática e sinterização reativa. A dopagem com La teve como objetivo diminuir a tetragonalidade para manter a estabilidade da estrutura cristalina. A compactação isostática proporcionou maior compactação aos corpos cerâmicos. A sinterização reativa (na qual o material em estado de pó é prensado e tratado antes dos processos de calcinação permitindo que o material em tratamento sofra os processos de crescimento de grão e que os precursores reajam para formar o composto simultaneamente) permitiu o crescimento dos grãos simultaneamente a reação dos precursores para a formação do  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  (BF-PT) evitando futuros problemas de empacotamento de grãos. Esse processo viabilizou a obtenção de amostras mais densas, pois compostos que sofrem os processos de calcinação, no qual há crescimento de grão antes das compactações, passam por maiores dificuldades de empacotamento de grãos na sinterização. Os corpos cerâmicos obtidos a partir das soluções sólidas de BF-PT foram todos obtidos monofásicos. Esses corpos cerâmicos, estando monofásicos, evitaram que fases espúrias alterassem as propriedades das amostras, como por exemplo, diminuísse a rigidez dielétrica e ou aumentasse a condutividade elétrica das mesmas. Os estudos, variando tempo e temperatura de sinterização, foram realizados com o objetivo de apontarmos as melhores condições de tempo e temperatura para se obter corpos cerâmicos densos de BF-PT, compreendermos a cinética de sinterização e com isso preenchermos as lacunas de trabalhos reportados na literatura. Assim, estes estudos foram realizados cuidadosamente e acompanhados através de medidas de densidade e das análises por microscopia eletrônica de varredura (superficial e de fratura). As curvas de magnetização em função do campo magnético

aplicado revelaram o comportamento ferromagnético fraco, no qual as amostras apresentam pequenas curvas de histerese sem magnetização de saturação. Estudos semelhantes já foram reportados na literatura [55]. Porém, neste trabalho o comportamento magnético das amostras de BF-PT foi analisado através das curvas de susceptibilidade magnética, tal análise para estes compostos, não foi encontrada reportada na literatura. As análises das curvas de susceptibilidade magnética das amostras de BF-PT revelaram que as amostras possuem um caráter ferromagnético. Essas análises, juntamente com as medidas realizadas por análise térmica diferencial por varredura de temperatura, revelaram as temperaturas de transições ferromagnética-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica dos compostos BF-PT. Por fim, após obtermos cerâmicas densas, seguimos com uma completa caracterização piezométrica, na qual diferentemente dos trabalhos já reportados que obtiveram somente o coeficiente piezométrico  $d_{33}$  [53, 56], aqui obtivemos todos os coeficientes piezométricos da amostra  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  por espectroscopia de impedância.

### 1.1.3. Motivação e objetivos

O composto PMN-PT é apontado na literatura como sendo aquele que apresenta os maiores coeficientes ferroelétricos e piezométricos [17]. No entanto, os processos de síntese deste composto são bastante complexos quando comparado com os métodos de síntese de compostos como o PZT ou PLZT [7] e por isso não são muito viáveis para as aplicações em escala industrial. Assim o composto piezométrico mais utilizado em escala industrial é o PZT, que possui valores relativamente altos de coeficientes piezométricos, comparado com o PMN-PT, e seu processo de fabricação é relativamente mais simples.

No entanto, a possibilidade de se encontrar um composto de simples síntese e com valores relativamente altos dos coeficientes piezométricos para aplicações em transdutores eletromecânicos motivou este trabalho. Inicialmente a motivação veio do fato de termos um bom controle no processo de síntese do composto  $BiFeO_3$  (BF), [18, 19, 20]. Isto nos permitiria a possibilidade de sintetizar soluções sólidas com a matriz de BF com certa facilidade. Outro fato, bastante relevante que nos motivou a trabalhar em soluções sólidas com matriz de BF, é que BF tem altas temperaturas de transição ferroelétrica-paraelétrica e antiferromagnética-paramagnética. ( $T_C \sim 830$  °C e  $T_N \sim 370$  °C respectivamente [11]). Isso o potencializa para as aplicações em altas temperaturas. Posteriormente, outra grande motivação veio da possibilidade de que a composição

de soluções sólidas de BF com um material piezelétrico como PT, potencializaria aplicações tecnológicas como os dispositivos atuadores com frequência controlada e de operação em altas temperaturas, como transformadores do estado sólido.

Os objetivos deste trabalho estão sucintamente descritos abaixo:

- Sintetizar o composto  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3$  e  $0,4$ ) através da moagem de bolas em alta energia, a fim de obter compostos monofásicos.
- Obter corpos cerâmicos altamente densos, com densidades suficientes para se efetuar a caracterização ferroelétrica e piezelétrica.
- Caracterizar estruturalmente, microestruturalmente, eletricamente e magneticamente as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ .
- Obter todos os coeficientes piezelétricos dos compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  a fim de potencializar tais compostos para as aplicações práticas, tendo em vista as aplicações em transdutores eletromecânicos.

## 1.2. Revisão bibliográfica

No sentido de promover um bom entendimento com relação aos materiais que são foco deste trabalho, uma detalhada revisão bibliográfica, em ordem cronológica das publicações, será apresentada a seguir. Nessa, detalharemos os trabalhos existentes, os quais tivemos acesso, que versam sobre as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ . Também serão revisados alguns estudos referentes aos precursores  $BiFeO_3$  e  $PbTiO_3$ , buscando dar uma visão geral sobre os mesmos, já que existe um número grande de trabalhos reportados na literatura referente a estes materiais. Apresentaremos, ainda, no fim desta seção, uma tabela contendo os principais dados reportados na literatura sobre as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , tais como temperaturas de transições ferroelétricas e transições magnéticas, valores de magnetizações e polarizações remanescentes, densidade, resistividade elétrica, entre outros. Esta tabela tem como objetivo promover a comparação entre os dados obtidos na literatura com os dados obtidos neste trabalho.

### **1.2.1. O composto Óxido de Ferro e Bismuto - BiFeO<sub>3</sub>**

O composto BiFeO<sub>3</sub> (BF) é um conhecido multiferrítico magnetoelétrico, com estrutura perovskita romboédrica distorcida do tipo ABO<sub>3</sub>, com grupo espacial R3c [4, 11]. Este composto possui altas temperaturas de transições [transição antiferro – paramagnética, temperatura de Néel ( $T_N \sim 370$  °C), e transição ferro – paraelétrica, temperatura de Curie ( $T_C \sim 830$  °C)]. Estudos referentes ao composto BF vem sendo realizados desde a década de 60, onde em 1965, V.G Bhide e colaboradores [21] investigaram, e indicaram com emprego da espectroscopia Mossbauer, uma transição antiferromagnética, com temperatura de Néel em torno de 372 °C. Posteriormente, em 1969, C. Michel e colaboradores [22] determinaram as posições atômicas do BF empregando difratometria de raios X e difração de nêutrons, e concluíram que naquele tipo de estrutura poderia haver ferroeletricidade. Mais tarde, em 1970, J.R. Teague e colaboradores [23] obtiveram curvas de histerese em monocristais, confirmando que o BF é ferroelétrico. Já em 1975, W. Kaczmarek e colaboradores [24] observaram, através de análise térmica diferencial por varredura de temperatura, uma reação endotérmica em torno de 820 °C, que foi relacionada com a temperatura de transição ferro – paraelétrica. Uma década depois, em 1986, T. Fujii e colaboradores [25] obtiveram e caracterizaram magnética e eletricamente os primeiros filmes finos de BF obtidos por “Sputtering”. Assim, muitos outros trabalhos foram produzidos posteriormente com o intuito de se compreender os processos de obtenção do BF na forma de pó, cerâmica e filmes, e também de se conhecer sua estrutura, suas propriedades magnéticas e elétricas [26, 27]. Recentemente, análises visando compreender o comportamento das propriedades do BF em função das substituições iônicas dos cátions A e B por íons de Mn, La, e Eu foram realizadas [18, 28, 29]. Por fim, alguns trabalhos teóricos, utilizando simulações computacionais de primeiros princípios, têm tentado elucidar o comportamento multiferrítico do BF assim como a natureza do acoplamento magnetoelétrico deste [4, 11, 30].

### **1.2.2. O composto Titanato de Chumbo - PbTiO<sub>3</sub>**

O titanato de chumbo, PbTiO<sub>3</sub> (PT), é conhecido por ser um composto piezelétrico com estrutura perovskita tetragonal, com alta temperatura de transição ferro – paraelétrica (temperatura de Curie ( $T_C \sim 490$  °C) [31]). Um grande fator de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede  $c/a \sim 1,063$ ) é reportada [32] para o PT. Esta grande distorção faz com que

este composto, puro, não seja comumente utilizado nas aplicações práticas, por apresentar difícil sinterabilidade e grande fragilidade. No entanto, as propriedades ferroelétricas, dielétricas e piezelétricas desse material, o torna muito atrativo para aplicações tecnológicas. A temperatura de transição ferro – paraelétrica no PT já despertava interesse na década de 50, onde a temperatura de Curie ( $T_C \sim 490 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foi observada através da transição da tetragonalidade ( $c/a \sim 1,06$  em  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $c/a = 1$  acima dos  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por difratometria de raios X [33]. Outros estudos se seguiram visando compreender o comportamento ferroelétrico do PT. Em 1962, V.G. Bhidé e colaboradores [34] realizaram medidas dielétricas e de condutividade elétrica como função da temperatura em monocristais de PT. Essas medidas, também apontaram anomalias ocorrendo em torno da temperatura de  $495 \text{ }^\circ\text{C}$ , que foram relacionadas, por eles, com a transição ferro – paraelétrica. Em 1969, L.H. Brixner e colaboradores [35] observaram altas constantes dielétricas em amostras de PT com substituição de átomos de Nb e Mg, porém observaram também que a temperatura de Curie ( $T_C$ ) diminui com as substituições atômicas. Mais tarde, em 1976, V.A. Russell e colaboradores [36] estudaram, por análise térmica diferencial por varredura de temperatura, as reações dos precursores PbO e TiO<sub>2</sub> na formação do PT. Observaram que estas reações ocorrem em torno da temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em 1981, Y. Matsui e colaboradores [37] produziram filmes finos de PT por “Sputtering” seguido de tratamentos térmicos a laser. As curvas de histerese destes filmes revelaram o comportamento ferroelétrico dos mesmos. Na década de 90 os estudos sobre o PT tiveram foco nas modificações estruturais, buscando controlar a condutividade elétrica, fragilidade e aperfeiçoar sua sinterabilidade. Atualmente são poucos os estudos sobre o composto PT puro, provavelmente devido a grande dificuldade de se sinterizar tal composto [32]. Recentemente, alguns estudos em simulação computacional (Cálculo de primeiros princípios) têm mostrado a transição estrutural de tetragonal para cúbica, ativada por pressão em torno da pressão de 32 GPa [38, 39].

### **1.2.3. O Composto Óxido de Ferro, Bismuto, Titânio e Chumbo - $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$**

Os compostos cerâmicos de  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$  (BF-PT) possuem estrutura perovskita e apresentam um contorno de fases morfotrópico (MPB), entre as estruturas romboédrica e tetragonal, para  $x \sim 0,3$  [12]. No contorno de fases morfotrópico a razão entre os parâmetros de rede  $c/a$  é bastante alta, segundo V.V.S.S. Sunder e colaboradores [40] é de

aproximadamente 18 % e diminui com o aumento da concentração de PT até 6 %. Assim, os compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  possuem estrutura romboédrica para  $x < 0,2$ , uma região de MPB para  $0,2 > x > 0,4$  e estrutura tetragonal para  $x > 0,4$  [69]. Além disso, os compostos BF-PT possuem altas temperaturas de transição ferroelétrica ( $T_C \sim 632$  °C) [12, 41]. A região do diagrama de fases que possui estrutura tetragonal tem sido apontada como promissora para aplicações ferroelétricas, as quais requerem materiais que apresentem estabilidade em altas temperaturas e alto grau de polarização [64]. Em função deste grande potencial para aplicações práticas, os compostos BF-PT despertaram interesses e vêm sendo alvo de estudos desde a década de 60. Em 1964, S.A. Fedulov e colaboradores [42] construíram os primeiros diagramas de fase do BF-PT empregando de difratometria de raios X (DRX), medidas magnéticas e elétricas. Paralelamente em 1967, R.T. Smith e colaboradores [14] estudaram os parâmetros cristalográficos do  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  e propuseram um diagrama de fases estrutural. Este diagrama revelou basicamente a estrutura perovskita, com o contorno de fases morfotrópico entre as estruturas com simetria tetragonal e romboédrica para  $0,2 < x < 0,3$ . Posteriormente, de 1969 a 1971, C.M. Yagnik e colaboradores [43, 44] estudaram os espectros Mössbauer obtidos do BF-PT em função da temperatura e observaram uma descontinuidade do deslocamento isomérico destes espectros em torno da temperatura de Curie. Também observaram o comportamento antiferromagnético do BF-PT analisando o campo magnético hiperfino do núcleo de ferro em função da temperatura, observando que o mesmo desaparece na temperatura de 595 °C (identificada como temperatura de Néel). No entanto, os estudos a cerca dos compostos BF-PT perderam força nas décadas seguintes, talvez pela dificuldade de se processar tais materiais pelos métodos cerâmicos convencionais, sendo retomados na década de 90. Assim, em 1991, A. Kajima e colaboradores [45, 46] sintetizaram filmes finos de BF-PT por “sputtering” reativo e estudaram a relação entre as propriedades magnéticas e a estrutura dos filmes através da técnica de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), magnetização e espectroscopia Mössbauer. Posteriormente, em 1994, V.V.S.S. Sunder e colaboradores [40], através da técnica de difratometria de raios X observaram a grande tetragonalidade do  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $c/a = 1,187$  para  $x = 0,3$ ). Esses autores observaram também, que a tetragonalidade diminui com o aumento da concentração de  $PbTiO$ , obtendo uma razão  $c/a = 1,06$  para  $x = 1$ . Mais tarde, em 1996, T. Wada e colaboradores [47] sintetizaram filmes finos por sol-gel, os quais apresentaram grande magnetização de saturação ( $M_S$  maior que 0,1 T). Na década atual, muitos estudos se seguiram a cerca das intrigantes propriedades do BF-PT. No ano de

2003, J.-R. Sheng e colaboradores [48, 15] investigaram a consequência das substituições de átomos de Bi por La e de átomos de Fe por Ga nos compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , para  $x = 0,3$  e  $0,6$ . Estes estudos mostraram que as substituições atômicas aumentam a resistividade e a rigidez dielétrica dos compostos estudados. Ainda em 2003, D.I. Woodward e colaboradores [49] observaram a ocorrência do contorno de fases morfotrópico em torno de  $x \sim 0,3$ , para soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , através das técnicas de difratometria de raios X e de microscopia eletrônica de varredura. Em 2004, T.P. Comyn e W.M. Zhu [50, 51] discutiram paralelamente o processamento e as propriedades elétricas de cerâmicas de BF-PT. Cerâmicas densas foram obtidas, com densidades superiores a 95 % da densidade teórica [50]. A sinterização em fluxo de  $O_2$  resultou na diminuição da condutividade elétrica do BF-PT [51]. No ano de 2005 alguns trabalhos relevantes, que trataram da obtenção de compostos BF-PT sintetizados por moagem em altas energias, foram produzidos [52, 53]. Os difratogramas indicaram o melhor tempo de moagem (20 h) e a melhor temperatura de calcinação ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) das amostras [53]. Nanopartículas de BF-PT com tamanhos entre 40 e 600 nm foram produzidas por moagem em altas energias [53]. Também foram obtidos monocristais de BF-PT por crescimento em fluxo de  $PbO:Bi_2O_3$ , com tamanhos que variaram de 0,5 a 5 mm [52]. No mesmo ano as propriedades multiferróicas do BF-PT em função da substituição iônica de La, foram novamente estudadas e comparadas com o BF-PT puro, por N. Wang e colaboradores [54]. Neste mesmo ano, o coeficiente piezelétrico  $d_{33}$  do composto BF-PT puro foi medido em função da temperatura de polarização, sendo que, o melhor coeficiente ( $d_{33} = 15\text{ pm/V}$ ) foi obtido, usando um campo de  $0,5\text{ MVm}^{-1}$ , corrente de 20 nA, para a temperatura de polarização de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [55]. No ano seguinte, as propriedades dielétricas do BF-PT foram analisadas nas soluções sólidas, filmes finos e cerâmicas [56, 57, 58]. Ainda em 2006, J. Cheng e colaboradores [59] mediram o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_V = -3,92 \cdot 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) para o composto (0,6)BF-(0,4)PT. No mesmo ano, 2006, S. Yu e colaboradores [60] sintetizaram heteroestruturas de BF-PT. Por fim, em 2006, A.B.K Njiwa e colaboradores [61] obtiveram curvas de tensão-deformação do composto  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , para  $x = 0,2, 0,3$  e  $0,35$ , juntamente com módulo elástico, deformação remanescente após aplicado uma tensão de deformação e tensão coercitiva. Estes estudos revelaram o caráter ferroelástico dos compostos de BF-PT. No ano seguinte, em 2007, L. Zhang e colaboradores [62] sintetizaram o composto (0,7)BF-(0,3)PT usando apenas a moagem em altas energias por 8 h. Neste trabalho, os autores obtiveram por moagem o composto BF-PT na fase tetragonal. Também em 2007, M.A. Khan e colaboradores [63, 64] sintetizaram filmes finos de BF-PT em substrato

de Pt/Si. Estes filmes apresentaram grandes polarizações remanescentes ( $2P_r > 100 \mu\text{Ccm}^{-1}$ ). Ainda em 2007, S. Bhattachajee e colaboradores [65] investigaram o contorno de fases morfotrópico do  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  que ocorre para  $x \sim 0,3$ . Assim, com uso do refinamento de estruturas Rietveld observaram que a grande tetragonalidade da amostra ( $c/a = 1,187$ ) é devida ao caráter covalente das ligações Fe/Ti-O e Bi/Pb-O. Por fim, no ano de 2008, cresce o interesse no composto BF-PT e muitos trabalhos são apresentados na literatura [66,67,68]. Novas técnicas para a produção de pó, cerâmicas e filmes finos são apresentadas neste ano e as caracterizações ferróicas são novamente realizadas [69,70,71]. Assim, em meados de 2008, A. Singh e colaboradores [72] observaram o comportamento do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico ( $\alpha$ ) e da capacitância (C) como função do campo magnético aplicado para compostos de BF-PT com substituição de La. Neste estudo ambos  $\alpha$  e C diminuíram com o aumento do campo magnético.

Estes foram os trabalhos encontrados na literatura versando sobre o sistema BF-PT. Para facilitar a comparação dos resultados apresentados na literatura com os resultados obtidos neste trabalho, reunimos na Tabela 1 os dados que foram obtidos de trabalhos anteriormente publicados sobre BF-PT. Da esquerda para a direita apresentaremos: número da referência, estado do composto, concentração de BF e ou modificante, concentração de PT, porcentagem do referido modificante, temperatura de Néel, temperatura de Curie, magnetização remanescente, campo magnético coercivo, polarização remanescente, campo elétrico coercitivo, constante dielétrica, fator de perda dielétrica, resistividade elétrica, taxa de densificação, coeficiente piezoeletrico  $d_{33}$ , tetragonalidade (razão dos parâmetros da estrutura com simetria tetragonal  $c/a$ ) e tamanho médio de partículas (para pós) ou tamanho médio de grãos (para cerâmicas).

**Tabela 1** Dados obtidos da literatura referentes as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ .

Ref. N°	Amostra	Concentração (mol % BF)	Concentração (mol % PT)	x (%)	T <sub>N</sub> (°C)	T <sub>C</sub> (°C)	M <sub>r</sub> (emu/g)	H <sub>c</sub> (Oe)	P <sub>r</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)	κ	ρ (Ω.m)	P (%)	d <sub>33</sub> (pC/N)	c/a	Tamanho de partícula ou de grão (nm)
42	Pó	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>		250	650										
42	Pó	(0,80)BiFeO <sub>3</sub>	(0,20)PbTiO <sub>3</sub>		300	780										
42	Pó	(0,90)BiFeO <sub>3</sub>	(0,10)PbTiO <sub>3</sub>		400	795										
44	Pó	(0,74)BiFeO <sub>3</sub>	(0,26)PbTiO <sub>3</sub>		185											
44	Pó	(0,80)BiFeO <sub>3</sub>	(0,20)PbTiO <sub>3</sub>		222											
44	Pó	(0,90)BiFeO <sub>3</sub>	(0,10)PbTiO <sub>3</sub>		322											
45	Filme fino	(0,33)BiFeO <sub>3</sub>	(0,67)PbTiO <sub>3</sub>													
48	Cerâmica	(0,70)Bi[Fe <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> ]O <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>	5		650			2 (10Hz)		400 (10 <sup>2</sup> Hz)	1,00.10 <sup>10</sup>			1,160	
48	Cerâmica	(0,40)Bi[Fe <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> ]O <sub>3</sub>	(0,60)PbTiO <sub>3</sub>	5		550			4 (10Hz)		400 (10 <sup>2</sup> Hz)					
50	Cerâmica	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>			650							95			
51	Cerâmica	(0,67)BiFeO <sub>3</sub>	(0,33)PbTiO <sub>3</sub>								166 (10 <sup>2</sup> Hz)				1,167	
52	Mono cristal	(0,75)BiFeO <sub>3</sub>	(0,25)PbTiO <sub>3</sub>								250 (10 <sup>3</sup> Hz)			18	1,110	
53	Pó	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>												1,159	40-600
54	Cerâmica	(0,57)[Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> ]FeO <sub>3</sub>	(0,43)PbTiO <sub>3</sub>	20		227	0,25	3000	20	60	1800 (10 <sup>3</sup> Hz)	1,00.10 <sup>10</sup>				
55	Cerâmica	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>											15		
56	Cerâmica	(0,67)BiFeO <sub>3</sub>	(0,33)PbTiO <sub>3</sub>	10		650			0,7 (10 Hz)	100			94			
57	Filme fino	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>						3 (1 kHz)	109	450 (10 <sup>2</sup> Hz)					
58	Cerâmica	(0,45)[Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> ]FeO <sub>3</sub>	(0,55)PbTiO <sub>3</sub>	10		450	0,06	2500	11(10 Hz)	55		1,34.10 <sup>10</sup>			1,080	
58	Cerâmica	(0,45)[Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> ]FeO <sub>3</sub>	(0,55)PbTiO <sub>3</sub>	20		331	0,09	2500	24 (10 Hz)	45		2,13.10 <sup>11</sup>			1,040	
58	Cerâmica	(0,45)[Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> ]FeO <sub>3</sub>	(0,55)PbTiO <sub>3</sub>	30		189	0,14	2500	28 (10 Hz)	31		8,17.10 <sup>11</sup>			1,010	
60	Filme fino	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>						16 (1 kHz)	170						
62	Pó	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>													400-500
63	Filme fino	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>						50 (5 kHz)	230	800 (10 <sup>2</sup> Hz)					
64	Filme fino	(0,20)BiFeO <sub>3</sub>	(0,80)PbTiO <sub>3</sub>						22,5	118	457 (2 kHz)					
64	Filme fino	(0,30)BiFeO <sub>3</sub>	(0,70)PbTiO <sub>3</sub>						26	118	1096 (2 kHz)					
64	Filme fino	(0,60)BiFeO <sub>3</sub>	(0,40)PbTiO <sub>3</sub>						50	185	953 (2 kHz)					
64	Filme fino	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>						35	205	573 (2 kHz)					
65	Pó	(0,69)BiFeO <sub>3</sub>	(0,31)PbTiO <sub>3</sub>												1,187	
66	Mono cristal	(0,50)BiFeO <sub>3</sub>	(0,50)PbTiO <sub>3</sub>												1,100	
69	Pó	(0,69)BiFeO <sub>3</sub>	(0,31)PbTiO <sub>3</sub>		357										1,187	
70	Cerâmica	(0,90)BiFeO <sub>3</sub>	(0,10)PbTiO <sub>3</sub>				0,04	132			75 (10 <sup>5</sup> Hz)	7,40.10 <sup>7</sup>				1000-2000
70	Cerâmica	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>				0,016	76			85 (10 <sup>5</sup> Hz)	9,60.10 <sup>7</sup>				1000-2000
71	Cerâmica	(0,70)BiFeO <sub>3</sub>	(0,30)PbTiO <sub>3</sub>										95			
72	Cerâmica	(0,50)[Bi <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> ]FeO <sub>3</sub>	(0,50)PbTiO <sub>3</sub>	50			0,25	2000	61,5 (25 Hz)	11,8	7500 (100 Hz)					1000-7000

A Tabela 1 lista os dados obtidos da literatura que são relevantes para este trabalho. Podemos observar, porém, que ainda restam muitas lacunas a serem preenchidas na busca pela compreensão e controle das propriedades dos compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , para que estas possam ser utilizadas em aplicações práticas. Assim, o presente trabalho teve por finalidade preencher algumas destas lacunas. Para isso, apresentaremos um detalhado estudo de sinterização de corpos cerâmicos, no qual, as melhores temperaturas e os melhores tempos de sinterização dos compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3$  e  $0,4$ ) foram apontados. Apresentaremos, ainda, estudos inéditos que investigaram a natureza magnética das amostras com o uso das curvas de susceptibilidade magnética. Nestes estudos o caráter ferromagnético fraco das amostras foi evidenciado. As temperaturas de transições, ferroelétrica-paraelétrica e ferromagnética-paramagnética, foram observadas neste trabalho com o uso da análise térmica diferencial por varredura de temperatura. E por fim, também de forma inédita inédita, uma completa caracterização piezométrica da cerâmica  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  modificada com 5 mol% de La foi realizada com o intuito de observar coeficientes piezométricos que possam ser utilizados nas aplicações tecnológicas. Nestes estudos o coeficiente  $g_{31}$  e  $g_{15}$ , que são relevantes nas aplicações em transdutores eletromecânicos que visam converter energia mecânica em energia elétrica, foram obtidos com valores aproximadamente maiores que o PZT, que é o material atualmente mais utilizado em tais aplicações. Além disso, o coeficiente piezométrico  $d_{15}$  foi obtido com valores próximos aos obtidos para o PZT.

No sentido de melhor apresentar os resultados obtidos neste trabalho, esta dissertação terá a seguinte organização: Iniciamos, com um capítulo introdutório, apresentando os principais temas que cercaram este trabalho, juntamente com a revisão bibliográfica dos compostos  $BiFeO_3$ ,  $PbTiO_3$  e  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , capítulo 1. Seguiremos com um capítulo onde introduziremos a teoria assim como uma descrição das técnicas utilizadas, capítulo 2. Posteriormente descreveremos os detalhes experimentais de cada técnica, assim como as condições de preparação de amostras realizadas neste trabalho, no capítulo 3. Os resultados, juntamente com as respectivas discussões, serão apresentados no capítulo 4. Por fim, apresentaremos algumas conclusões tiradas dos resultados obtidos aqui. Este trabalho conta ainda com dois apêndices que tratam sobre cálculos realizados nos processos de investigações experimentais.

## 2. Capítulo 2

### 2.1. Fundamentação Teórica

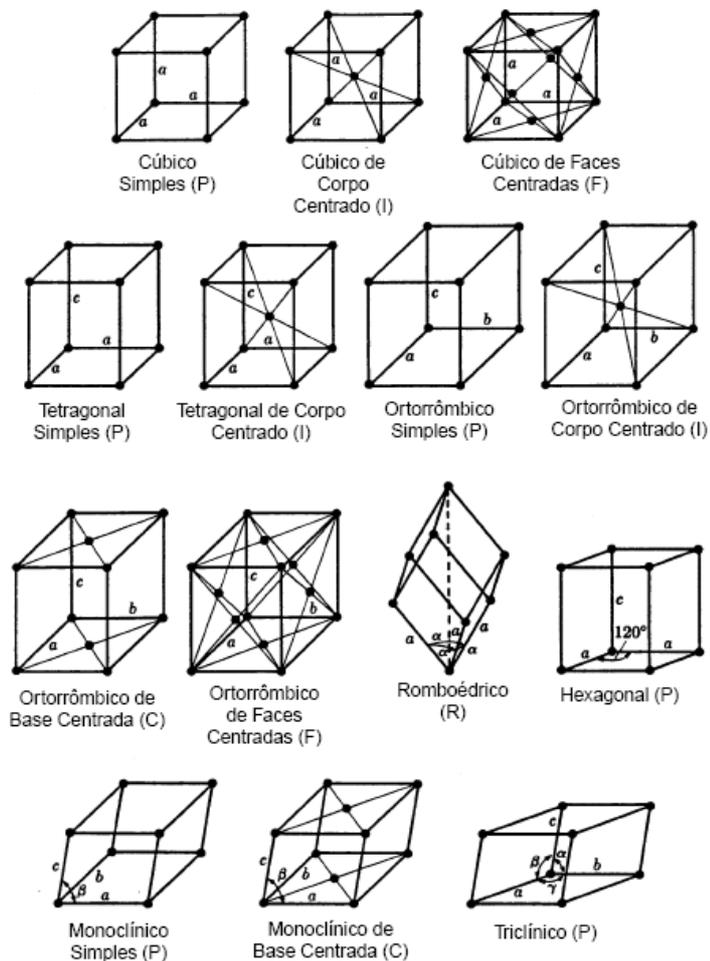
Várias foram as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho e também alguns conceitos básicos, referentes as propriedades das amostras estudadas aqui, foram necessários para a composição do mesmo. Então, para uma melhor compreensão do presente estudo, este capítulo dedicar-se-á a introduzir o leitor nos temas que serão discutidos posteriormente. Para tanto, apresentaremos, de forma bastante abreviada, as teorias que cercam os estudos de estruturas cristalinas, magnetismo, ferroeletricidade e piezeletricidade. Visando garantir uma inteira compreensão dos procedimentos de medidas e dos propósitos das medidas realizadas neste trabalho, também apresentaremos uma resumida descrição das técnicas utilizadas. Porém, para se discutir a cerca destas técnicas é preciso compreender alguns conceitos relacionados a estrutura de um material cristalino, que é o tema do tópico a seguir.

#### 2.1.1. Estruturas Cristalinas

Um cristal é geralmente definido como um composto que tem seus átomos arranjados em um reticulado periódico tridimensional [78]. Idealmente, o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume [78] ou, em outras palavras, aquele que:

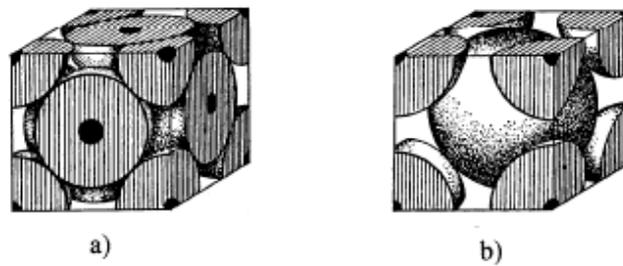
- Preserva a neutralidade elétrica;
- Satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- Minimiza as repulsões íon-íon e;
- Agrupa os átomos o mais compactamente possível.

Um reticulado espacial é um arranjo infinito e tridimensional de pontos no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto de rede. Segundo Bravais, os pontos do reticulado podem estar arranjados de 14 maneiras diferentes, denominadas redes de Bravais envolvendo 7 sistemas diferentes, chamados sistemas de Bravais [76], como ilustra a Fig. 2.



**Fig. 2 Os 14 reticulados de Bravais. (Referência 76)**

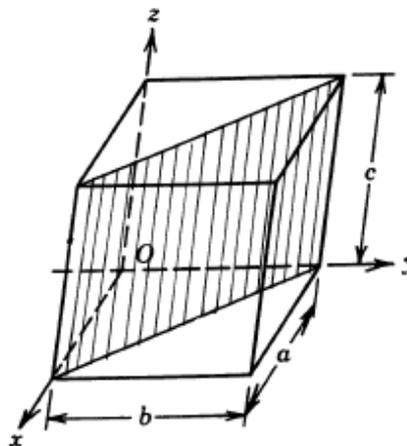
A Fig. 3 apresenta as celas unitárias cúbica de faces centradas (a) e cúbica de corpo centrado (b), supondo que os átomos são esferas rígidas. A cela unitária é o menor volume de um sistema cristalino e para o caso de uma cela cúbica de corpo centrado Fig. 3 (b) a contribuição atômica é 1/8 átomos nos vértices e um átomo no centro, como têm 8 vértices, multiplicado por 1/8 átomos cada, temos então a contribuição de 1 átomo nos vértices e um no centro o que resulta na contribuição atômica de 2 átomos por cela unitária [2].



**Fig. 3** Representação esquemática das celas unitárias nas quais os átomos são supostas esferas rígidas: a) cela cúbica de faces centradas e b) cela cúbica de corpo centrado. (Referência 76)

### 2.1.1.1. Direções e Planos Cristalográficos

Ao estudar planos cristalinos é frequentemente necessário especificar determinadas direções e determinados planos cristalinos. Para esta finalidade é utilizado um sistema proposto por William Hallows Miller (1801-1880). Em 1839, Miller publicou o seu livro *A Treatise on Crystallography*, no qual ele propunha um novo sistema de indexação de direções e planos. Com isso, Miller criou uma notação chamada índices de Miller (h,k,l) a qual indicava a direção dos planos cristalográficos [76], como mostra o exemplo da Fig. 4.



**Fig. 4** Ilustração da indexação de um plano cristalográfica indicada pelo índice de Miller (110) (Referência 76)

### 2.1.2. Ordens Magnéticas

Conhecer a natureza magnética dos compostos é bastante relevante para se compreender o comportamento dos materiais que são o foco de estudos deste trabalho. Para isso é necessário

compreender os mecanismos internos que são responsáveis pelo comportamento magnético que observamos em todas as substâncias. Então, com a finalidade de tornarmos capazes de classificar a natureza magnética das amostras, que são alvo de estudos deste trabalho, apresentaremos a seguir, e de forma resumida, os possíveis comportamentos de um composto magnético.

A natureza magnética de uma substância qualquer está relacionada com o momento angular intrínseco spin, o qual é compreendido somente através da mecânica quântica. Esta natureza magnética, dependendo de seu comportamento, pode ser classificada como diamagnética, paramagnética, ferrimagnética, antiferromagnética ou ferromagnética [73]. Existem ainda materiais que possuem outras ordens magnéticas como, por exemplo, os materiais superparamagnéticos, metamagnéticos, “Spin glass”, etc. No entanto, como as ordens magnéticas dos compostos estudados neste trabalho são apresentadas na literatura (ver seção 1.2) como ferromagnético fraco, antiferromagnético e/ou paramagnético, a discussão realizada aqui versará sobre essas ordens.

Uma forma bastante simples de se classificar um material magnético é analisar o comportamento de suas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura [73]. Estas curvas podem ser medidas diretamente, ou como é o caso deste trabalho, podem ser obtidas a partir de medidas de magnetização  $M$  em função da temperatura. A partir da magnetização podemos obter a susceptibilidade magnética,  $\chi$ , através da seguinte relação:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Eq. 1

Sendo  $H$  o campo magnético aplicado.

Com o uso da Eq. 1 é possível construir o gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura a partir da curva de magnetização em função da temperatura. O comportamento desta curva é característico de cada ordem magnética.

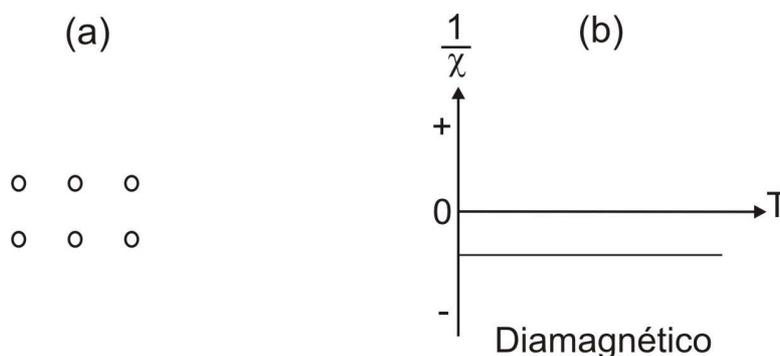
A seguir analisaremos alguns dos comportamento possíveis destas curvas com relação a sua natureza magnética.

### **2.1.2.1. Diamagnetismo**

Um material diamagnético é aquele que não possui momento magnético individual em seus átomos. Os materiais diamagnéticos quando sofrem a ação de um campo magnético externo

apresenta um momento de dipolo magnético induzido em uma direção antiparalela ao campo aplicado. Os dipolos não são permanentes, e na ausência de campos magnéticos externos os átomos dos materiais diamagnéticos não possuem momento de dipolo, com isso estes materiais não são afetados pela temperatura [73].

Na Fig. 5 (a) estão ilustrados os dipolos magnéticos de um composto diamagnético. Esses dipolos são representados por bolas abertas indicando a ausência de dipolo magnético nesses materiais. A curva padrão do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para um composto diamagnético, está ilustrada na Fig. 5 (b). Podemos observar que esta é sempre constante e negativa, tornando fácil a identificação de um composto diamagnético através da análise desta curva.



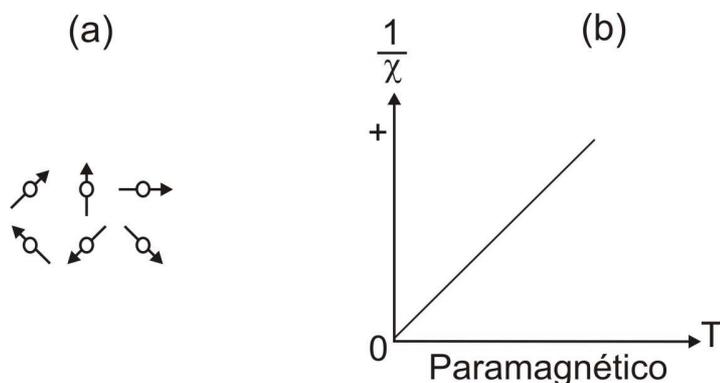
**Fig. 5** Comportamento magnético padrão de um material diamagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73)

### 2.1.2.2. Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos são aqueles que possuem momentos magnéticos individuais nos átomos ou moléculas, mas com a distinção de que dipolos individuais não interagem uns com os outros. No entanto estes momentos magnéticos são afetados pela aplicação de campos magnéticos externos e também pela agitação térmica [73]. Na ausência de um campo magnético externo os dipolos magnéticos individuais, em um material paramagnético, são aleatoriamente orientados tendo como resultado um momento magnético total nulo.

Os dipolos magnéticos de um material paramagnético, na ausência de campos magnéticos externos, não permanecem alinhados, como ilustra a Fig. 6 (a). A Fig. 6 (b) ilustra a curva padrão do inverso da susceptibilidade magnética e o alinhamento dos dipolos magnéticos

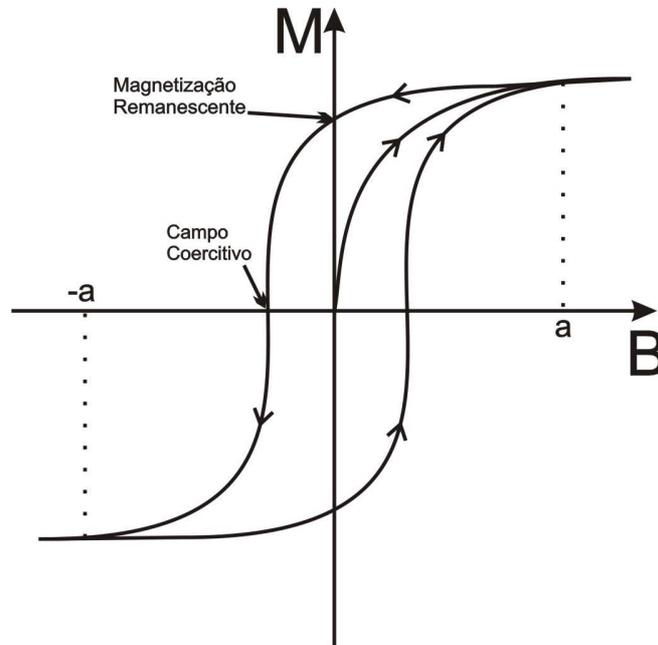
em um composto paramagnético. Os compostos paramagnéticos, como discutido anteriormente, sofrem a ação da mudança de temperatura, diminuindo sua susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura.



### 2.1.2.3. Ferromagnetismo

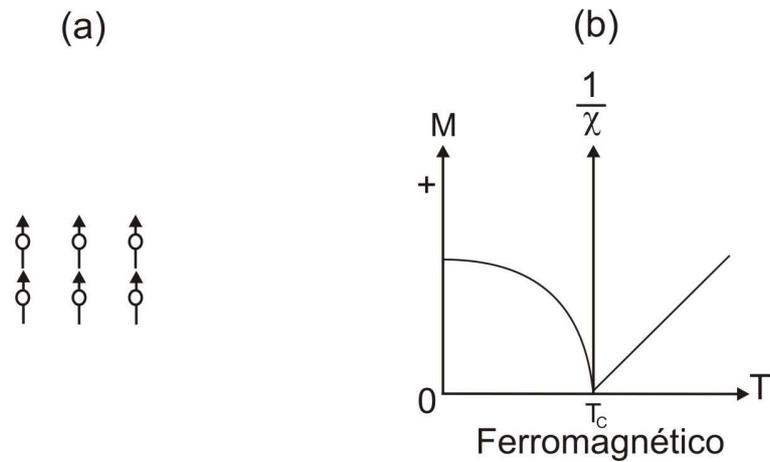
Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem momentos de dipolo magnético individuais nos átomos, sendo que esses dipolos interagem uns com os outros, podendo manter uma magnetização remanescente na ausência de campo magnético externo [73]. Esses materiais podem ser divididos em varias regiões cujos átomos estão com seus dipolos magnéticos orientados em uma mesma direção, estas regiões são chamadas de domínios magnéticos [73]. Esses domínios magnéticos são formados para minimizar as energias magnetocristalinas [2]. Os domínios magnéticos ocorrem na ausência de campo magnético externo e ficam aleatoriamente orientados, resultando em magnetização macroscópica nula. Sobre a ação de um campo magnético externo esses domínios são orientados em uma mesma direção, até o limite da magnetização de saturação. Quando o campo magnético é removido alguns desses domínios permanecem alinhados, gerando uma magnetização remanescente.

Os materiais ferromagnéticos, estando com seus domínios magnéticos ordenados aleatoriamente apresentam magnetização nula. Todavia, quando os materiais ferromagnéticos são submetidos a um campo magnético externo a magnetização aumenta com o aumento do campo até um ponto de saturação. No entanto, quando este campo magnético é removido, devido a interação entre os dipolos magnéticos individuais, o composto vai para um ponto de magnetização remanescente a campo zero, como ilustra a Fig. 7.



**Fig. 7** Curva de histereses ferromagnética. Com o aumento do campo a magnetização aumenta até o ponto de saturação  $a$ , com a remoção do campo a magnetização se reduz até um ponto de magnetização remanescente. A desmagnetização ocorre com a aplicação de um campo contrario (campo coercitivo).

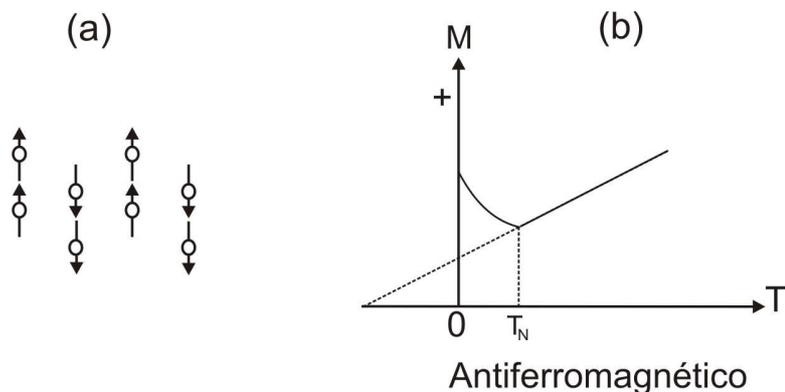
A Fig. 8 (a) ilustra o comportamento padrão dos dipolos magnéticos em um material ferromagnético. O comportamento da curva de magnetização dos materiais ferromagnéticos em função da temperatura, está ilustrado na Fig. 8 (b). A magnetização espontânea do material ferromagnético se mantém constante até próximo da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética, temperatura de Curie ( $T_C$ ), quando vai a zero. Acima da  $T_C$ , a curva inverso da susceptibilidade magnética apresenta o comportamento padrão do estado paramagnético, como foi apresentado anteriormente na seção 2.1.2.2. O inverso da susceptibilidade  $1/\chi$  cruza o eixo das temperaturas em  $T_C$ , e a partir deste ponto aumenta linearmente com o aumento da temperatura, como ilustra a Fig. 8. A Eq. 1 é utilizada para representar o comportamento da curva, ilustrada na Fig. 8 (a), para regiões fora da temperatura critica de transição. Nesta temperatura,  $T_C$ , outras teorias são utilizadas para descrever o comportamento destas, como a teoria de Landau.



**Fig. 8** Comportamento magnético padrão de um material ferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73)

#### 2.1.2.4. Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são aqueles que possuem momento de dipolo magnético individuais nos átomos [73], os quais estão todos alinhados em uma mesma direção, porém, suas sub-redes magnéticas possuem orientações antiparalelas, como ilustra a Fig. 9 (a). O comportamento da susceptibilidade magnética inversa é ilustrado na Fig. 9 (b). Esta diminui com a temperatura até a transição antiferromagnética-paramagnética, temperatura de Néel ( $T_N$ ), acima da temperatura  $T_N$  ela adquire o comportamento paramagnético, aumentando linearmente com a temperatura.

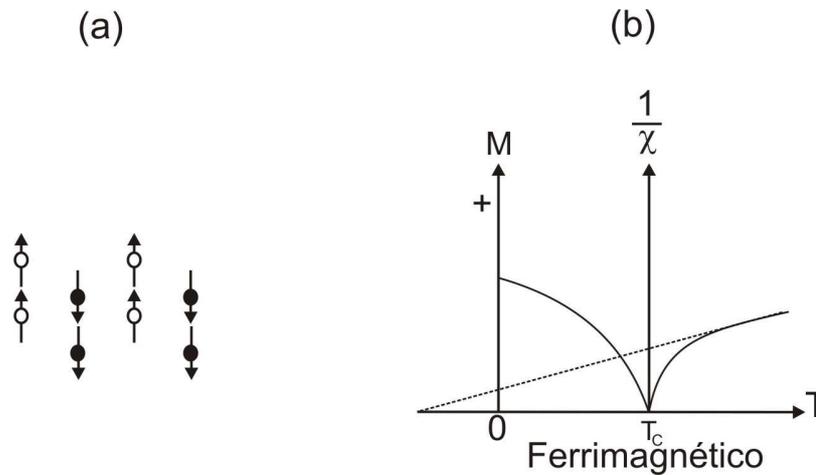


**Fig. 9** Comportamento magnético padrão de um material antiferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73)

Nos compostos antiferromagnéticos também existem regiões de alinhamento direcional, os chamados domínios magnéticos. Quando os materiais antiferromagnéticos são submetidos a campos magnéticos intensos alguns dos momentos magnéticos se alinham paralelamente com o campo, superando a interação antiferromagnética, e surgindo magnetização maior que zero. Geralmente, se requer um campo magnético muito intenso para conseguir alinhar todos os momentos magnéticos da amostra, onde a magnetização de saturação muito raramente é alcançada.

#### 2.1.2.5. Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos, são aqueles que possuem momento de dipolo magnético individuais nos átomos, e que exibem magnetização espontânea. Estes materiais possuem temperatura de transição ferrimagnética – paramagnética também chamada de temperatura de Curie [73]. Os materiais ferrimagnéticos possuem alinhamento de dipolos semelhantes aos antiferromagnéticos, porém suas sub-redes são descondensadas, como ilustra a Fig. 10 (a), onde os círculos cheios indicam momentos de dipolo mais intensos que os círculos vazios. As curvas de susceptibilidade magnética dos materiais ferrimagnéticos são semelhantes as dos materiais ferromagnéticos, a diferença ocorre em altas temperaturas quando o material transita para o estado paramagnético. Diferentemente dos materiais ferromagnéticos as curvas da susceptibilidade magnética inversa após a temperatura de Curie não são lineares com a temperatura, como ilustra a Fig. 10 (b).



**Fig. 10** Comportamento magnético padrão de um material ferrimagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. (Referência 73)

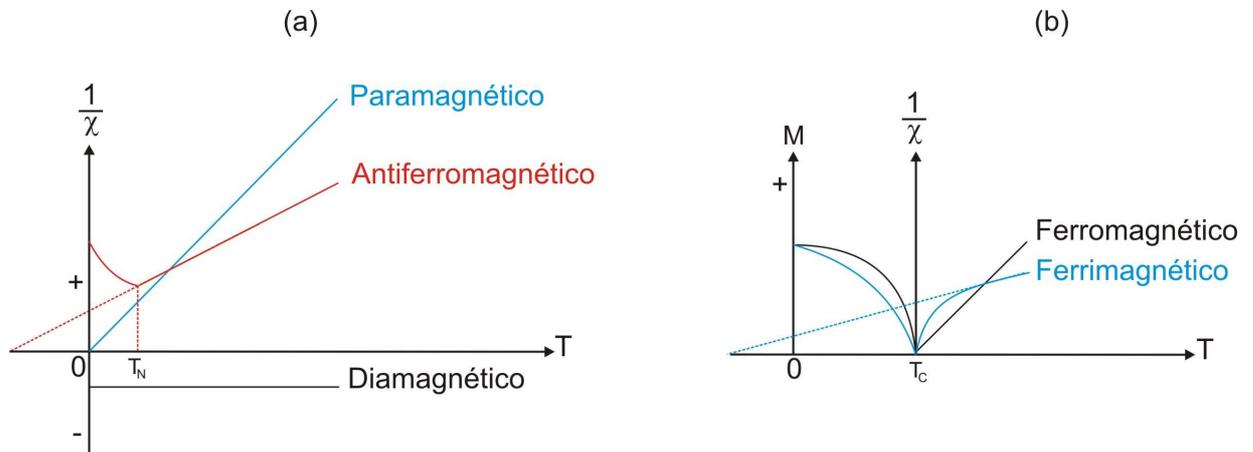
#### 2.1.2.6. Caracterizando de Acordo com a Natureza Magnética

Os possíveis comportamentos do inverso das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura estão ilustrados na Fig. 11. Assim, podemos analisar e identificar a natureza magnética de um material observando o comportamento da inversa de suas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura.

Dessa forma, observando a Fig. 11 (a), podemos definir que: o material em análise é diamagnético se a inversa da curva de susceptibilidade magnética for uma constante negativa [73]; o material em análise será paramagnético ideal se a inversa de sua curva de susceptibilidade tiver um comportamento linear com a temperatura cruzando o eixo das temperaturas em zero [73]; Se a inversa da curva de susceptibilidade possui um comportamento linear com a temperatura acima de certa temperatura, temperatura de Néel, porém a extensão desta curva cruzar o eixo das temperaturas abaixo de zero, o comportamento do material em análise é antiferromagnético [73].

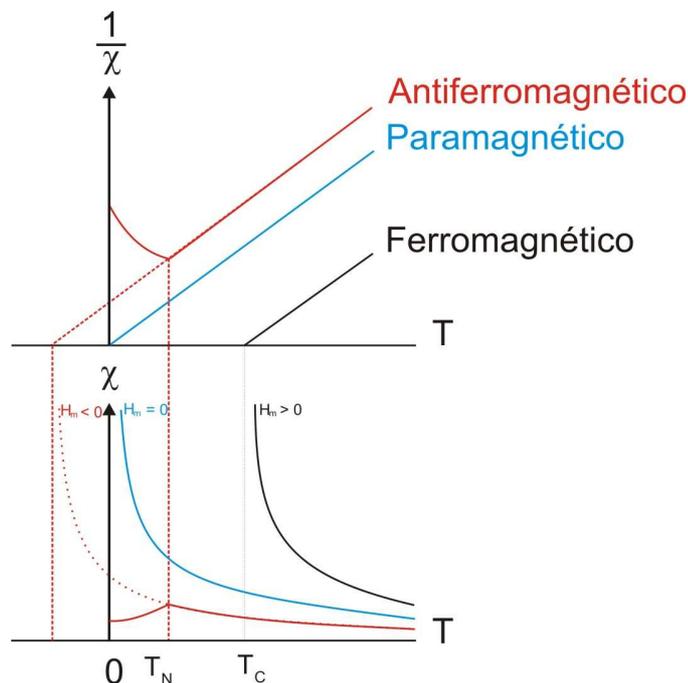
A Fig. 11 (b) ilustra o comportamento, da magnetização e da inversa das curvas de susceptibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, em função da temperatura. O comportamento das curvas de magnetização até a temperatura de Curie é semelhante, ou seja, ambas se mantêm constantes até próximo a  $T_C$  e diminuem indo a zero em  $T_C$ . A grande distinção entre esses materiais ocorre nas curvas da inverso da susceptibilidade

magnética acima da temperatura de Curie. Essa curva apresenta um comportamento linear com a temperatura para os materiais ferromagnéticos e não linear para os materiais ferrimagnéticos [73].



**Fig. 11** Possíveis comportamentos magnético padrões em função da temperatura. (a) materiais sem magnetização remanescente (b) materiais com magnetização remanescente. (Referência 73)

Também podemos classificar esses materiais de acordo com seus campos moleculares  $H_m$ , que são campos magnéticos internos causados pela interação entre os momentos magnéticos individuais dos átomos, como ilustra a Fig. 12. Assim, medindo a susceptibilidade magnética inversa de um material magnético, podemos analisá-la da seguinte maneira: se a linha de susceptibilidade magnética inversa de um composto cruzar o eixo das temperaturas acima de zero o composto possuirá  $H_m$  positivo e este será ferromagnético; se cruzar o eixo das temperaturas em 0 possui  $H_m$  nulo e este será paramagnético; e se cruzar abaixo de zero o  $H_m$  é negativo e o material será antiferromagnético [73]. As curvas de susceptibilidade magnética, como função da temperatura, também podem auxiliar na caracterização da natureza magnética dos compostos [73], o comportamento padrão destas curvas pode ser visto na Fig. 12.



**Fig. 12** Padrões de susceptibilidade magnética e inverso da susceptibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnético e paramagnético. (Referência 73)

### 2.1.3. Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são aqueles que possuem uma polarização elétrica permanente e espontânea que pode ser revertida com a aplicação de campo elétrico [74]. A polarização é um fenômeno que ocorre quando as cargas positivas e negativas, na cela unitária de um composto ferroelétrico, não possuem o mesmo centro de simetria. A Fig. 13 ilustra, como exemplo, a ausência de centro de simetria de cargas no material ferroelétrico  $\text{PbTiO}_3$  (PT). Podemos observar que esse material possui, em temperaturas ambiente, a estrutura perovskita com simetria tetragonal, na qual ocorre um deslocamento do átomo de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) no centro do octaedro de oxigênios ( $\text{O}^{2-}$ ). Esse deslocamento promove a falta de simetria na cela unitária é o que faz surgir a polarização elétrica espontânea. Acima da temperatura de Curie o composto PT transita para uma fase cúbica totalmente simétrica, adquirindo, a partir desta temperatura, o comportamento paraelétrico.

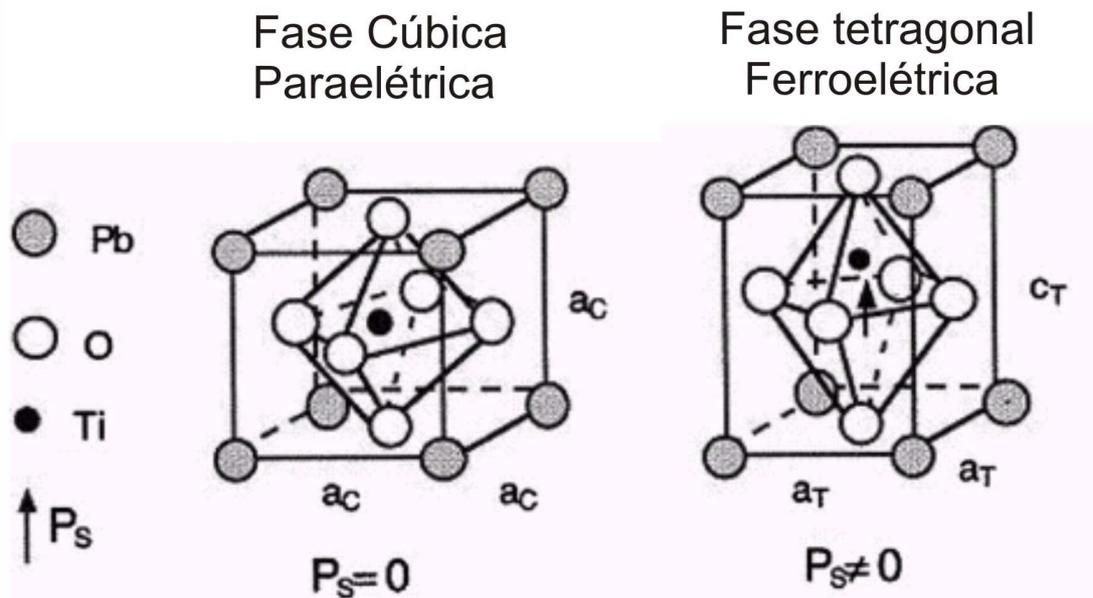


Fig. 13 Estruturas perovskita do composto  $\text{PbTiO}_3$ . Simetria tetragonal na fase ferroelétrica e simetria cúbica na fase paraelétrica. (Referência 74)

Assim como nos compostos ferromagnéticos, os ferroelétricos também apresentam curvas de histerese ferroelétrica, como ilustra a Fig. 14.

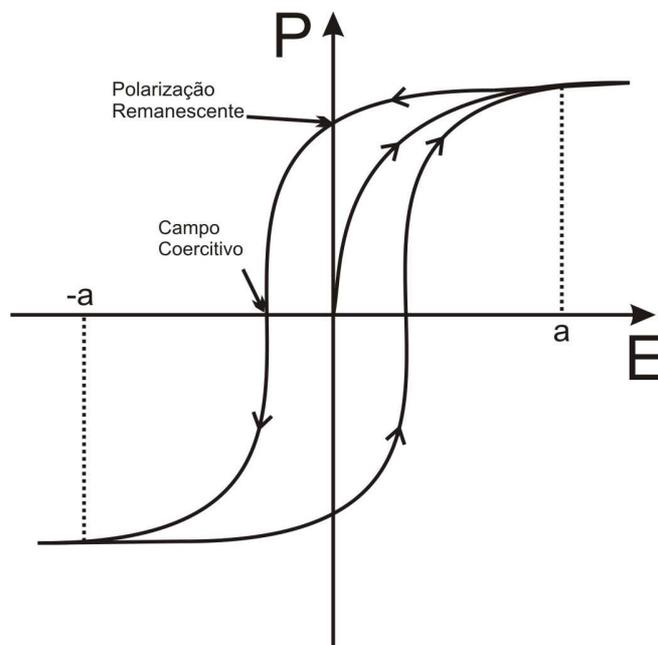


Fig. 14 Curva de histereses ferroelétrica. Com o aumento do campo a polarização aumenta até o ponto de saturação  $a$ , com a remoção do campo a polarização se reduz até um ponto de polarização remanescente. A despolarização ocorre com a aplicação de um campo contrário (campo coercitivo).

#### 2.1.4. Piezeletricidade

Piezeletricidade é a capacidade que certos materiais cristalinos têm de acumular cargas elétricas em suas extremidades a partir de deformações mecânicas (expansão ou contração) e, ao contrário, desenvolverem deformações mecânicas a partir de tensões elétricas aplicadas [6].

Comumente, para a maioria dos sólidos, uma tensão mecânica causa uma deformação mecânica. A piezeletricidade ocorre neste processo, porém nos materiais piezelétricos ocorrem deslocamentos elétricos adicionais em função de deformações mecânicas aplicada. As cargas elétricas acumuladas nas extremidades do material piezelétrico são proporcionais a força mecânica aplicada e têm sinal oposto para pressão e distensão. Em seguida, examinaremos como ocorrem estes fenômenos nos materiais piezelétricos.

##### 2.1.4.1.O efeito Piezelétrico

O efeito piezelétrico pode ser definido como a conversão de energia mecânica em energia elétrica e também a conversão de energia elétrica em energia mecânica. No entanto, a conversão de energia mecânica em energia elétrica é chamada de efeito piezelétrico direto e para o deslocamento elétrico pode ser descrito pela seguinte equação:

$$D_n = d_{mi}T_i + \epsilon_{mn}^T E_m$$

Eq. 2

Sendo D = Vetor deslocamento elétrico;

E = Campo elétrico;

T = Tensão mecânica;

$\epsilon$  = Permissividade dielétrica;

d = Coeficiente piezelétrico;

i = 1,2,...,6;

n,m = 1,2,3.

O efeito piezelétrico inverso é a conversão de energia elétrica em energia mecânica. Esse efeito pode ser descrito pela seguinte equação:

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m$$

Eq. 3

Sendo  $S$  = Deformação;

$s$  = Coeficiente elástico;

$j = 1, 2, \dots, 6$ .

O efeito piezométrico inverso também pode ser expresso em função do coeficiente piezométrico  $g$  e do deslocamento elétrico, como ilustra a seguinte equação:

$$S_i = s_{ij}^D T_j + g_{mi} D_m$$

Eq. 4

Sendo  $g$  = Coeficiente piezométrico.

As equações mostradas acima são as necessárias para o entendimento do presente trabalho. No entanto, existem ainda, outras maneiras de expressar o efeito piezométrico em função de seus coeficientes piezométricos, das constantes elásticas, dos coeficientes dielétricos, etc [87].

#### 2.1.4.2. Os Coeficientes Piezométricos $d_{mi}$ e $g_{mi}$

Os coeficientes piezométricos  $d_{mi}$ , que aparecem na Eq. 2, estão relacionados com a quantidade de vibração ou deslocamentos que são gerados a partir das tensões elétricas aplicadas, sendo expressos em metro por volt ( $mV^{-1}$ ) [6]. Materiais piezométricos que possuem altos valores para os coeficientes  $d_{mi}$  são utilizados em dispositivos como sonares ou transdutores/atuadores. Os subscritos que aparecem no coeficiente  $d$ ,  $m$  e  $i$ , são referentes as direções elétricas e mecânicas. O primeiro subscrito,  $m$ , refere-se a direção elétrica (campo  $E$  ou deslocamento dielétrico  $D$ ) e o segundo subscrito,  $i$ , refere-se a deformação mecânica (compressão ou expansão  $S$ ).

Outros coeficientes piezométricos bastante importantes para as aplicações tecnológicas são os coeficientes  $g_{mi}$ , que aparecem na Eq. 4. Os coeficiente piezométrico  $g$  são utilizados para gerar voltagem como resposta de tensões mecânicas, sendo expressos em volt metro por newton

( $\text{VmN}^{-1}$ ). Materiais que possuem altos valores de coeficientes piezelétricos  $g$  podem ser utilizados em aplicações práticas como bobinas coletoras (“pick-ups”) fonográficas. As direções indicadas pelos subscritos dos coeficientes  $g$ ,  $m$  e  $i$ , são as mesmas direções dos coeficientes  $d$ . Assim, o subscrito,  $m$ , refere-se a direção elétrica e o subscrito,  $i$ , refere-se a deformação mecânica.

#### **2.1.4.3. Propriedades piezelétricas em cerâmicas ferroelétricas**

Todos os compostos ferroelétricos são também piezelétricos [2]. As cerâmicas ferroelétricas são provenientes do resfriamento de estados paraelétricos, em altas temperaturas, para um estado ferroelétrico. Nesta etapa, ocorre uma distorção na cela unitária, com alongamento usual na direção de polarização. As tensões mecânicas intergranulares são minimizadas pela formação dos chamados domínios ferroelétricos. Esses domínios são regiões internas aos grãos (cada grão), que possuem a mesma orientação de dipolos elétricos espontâneos. Os domínios ferroelétricos, na ausência de campo elétrico externo, são orientados aleatoriamente, ou seja, cada domínio possui seus dipolos elétricos orientados em uma direção distinta. Uma cerâmica de um material piezelétrico, diferentemente de um monocristal deste mesmo material, não é inicialmente piezelétrica. Isso porque as diferentes orientações dos domínios ferroelétricos individuais cancelam-se mutuamente, suprimindo o efeito piezelétrico existente nos domínios individuais ferroelétricos [86]. Para que uma cerâmica ferroelétrica apresente o efeito piezelétrico é necessário aplicar um alto campo elétrico externo nessa. Esse campo elétrico é aplicado a fim de alinhar os eixos de polarização de cada domínio ferroelétrico das cerâmicas para as direções, permitidas por simetria, que estão mais próximas de se alinhar ao campo elétrico externo. Este tratamento com altos campos é conhecido por polarização (“poling”). As cerâmicas piezelétricas, depois de polarizadas, comportam-se como um monocristal com uma rede de momentos de dipolo que respondem linearmente a um campo elétrico aplicado ou a uma pressão mecânica.

Os coeficientes piezelétricos de um material podem ser expressos por matrizes tensoriais, mas devido a simetria das cerâmicas (chamada de simetria infinita) estas podem ser expressas pela matriz com simetria cilíndrica 6mm, como ilustra a Tabela 2.

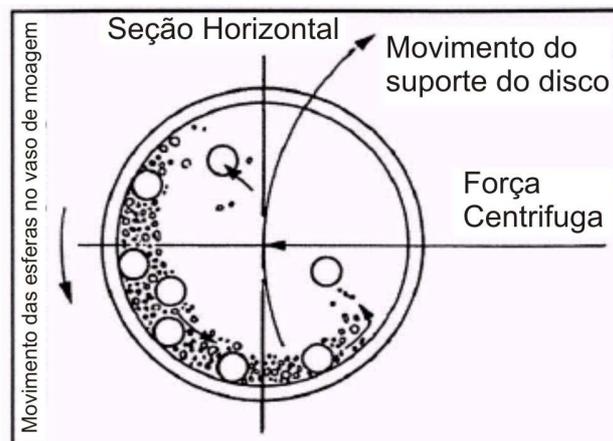
**Tabela 2 Matriz elástica, dielétrica e piezétrica para a classe de cristais 6mm com simetria cilíndrica. (Referência 6)**

$\infty$ mm (Simetria cilíndrica: = 6mm)								
$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{13}$	0	0	0			
$S_{12}$	$S_{11}$	$S_{13}$	0	0	0			
$S_{13}$	$S_{13}$	$S_{33}$	0	0	0			
0	0	0	$S_{44}$	0	0			
0	0	0	0	$S_{44}$	0			
0	0	0	0	0	$2(S_{11}-S_{13})$			
0	0	0	0	$d_{15}$	0	$K_1$	0	0
0	0	0	$d_{15}$	0	0	0	$K_1$	0
$d_{31}$	$d_{31}$	$d_{33}$	0	0	0	0	0	$K_3$

### 2.1.5. Moagem em altas energias

A moagem em altas energias (MAE) é uma técnica alternativa de sintetização de compostos por transferência de energia mecânica. Essa técnica é comumente empregada quando os processos de sintetização comuns não são efetivos. Por exemplo, quando há a necessidade de sintetizar precursores com pontos de fusão muito diferentes, onde um precursor volatiliza abaixo do ponto de fusão do outro [75]. Em alguns casos a MAE tem sido utilizada para diminuir a temperatura de tratamento térmico necessária para a formação de compostos. É o caso do  $\text{BiFeO}_3$ , que quando submetido a moagem em altas energias diminui a temperatura de calcinação de 880 °C para 700 °C, superando o problema de volatilização de um de seus precursores, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que se volatiliza em 815 °C [20].

A técnica de MAE consiste em misturar dois ou mais elementos precursores em um moinho de bolas de alta energia. Especificamente para caso de moinhos planetários, utilizado neste trabalho, os compostos são mecanicamente ativados através dos impactos das esferas, contidas em um vaso de moagem juntamente com os elementos precursores, como está ilustrado na Fig. 15.



**Fig. 15** Esquemática do deslocamento das esferas em um vaso de moagem de um moinho planetário de bolas (Referência 75)

Algumas das variáveis exploráveis e controláveis na MAE são: velocidade de rotação, tempo de moagem, atmosfera de moagem, razão entre a massa de esferas e a massa de amostras, tamanho e forma das esferas de moagem, volume do vaso de moagem, composição das ferramentas de moagem (vaso e esferas), entre outras [75].

#### **2.1.6. Difractometria de raios X**

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de identificação e de caracterização estrutural de compostos cristalinos. Esta técnica é de fundamental importância para os estudos de materiais, pois permite a identificação das fases que compõem um material além de fornecer informações sobre a natureza e os parâmetros estruturais do cristal desta fase, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

Na técnica de DRX, quando um feixe de raios X incide em uma rede cristalina com comprimento de onda aproximado da distância do espaçamento dos átomos nesta rede, acontecem fenômenos de interferência construtiva e destrutiva [76]. Analisando a Fig. 16 podemos observar que só ocorre reflexão, isto é, interferência construtiva, quando a distância extra, percorrida por cada feixe de raios X, for um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . As condições para que ocorram as interferências construtivas é descrito pela lei de Bragg.

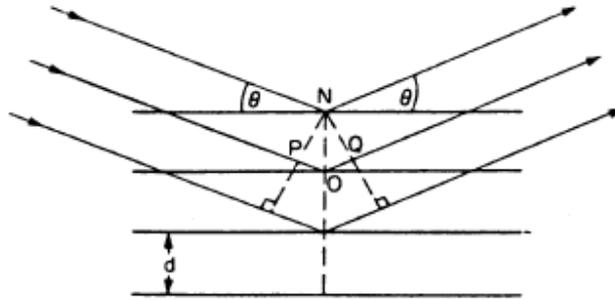


Fig. 16 Esquemática da difração de raios X por um cristal. (Referência 76)

O exemplo da Fig. 16 pode ser interpretado da seguinte forma: o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorrerá uma distância extra com relação ao primeiro plano, que é  $PO + OQ$ , e assim sucessivamente para os demais planos. Matematicamente a lei de Bragg pode ser expressa como:

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

Eq. 5

Sendo  $n = 1, 2, 3, 4$ ;

$d$  = distancia interplanar;

$\lambda$  = comprimento de onda do raio-X;

$\theta_B$  = Angulo de Bragg.

Um esquema do funcionamento de um difratômetro e um difratograma padrão estão ilustrados na Fig. 17. O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da Fig. 17. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2x$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $x$  graus da amostra. O contador pode varrer toda faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado em uma posição desejada. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, o qual pode ser um contador proporcional, Geiger, de cintilação ou ainda um semiconductor [76].

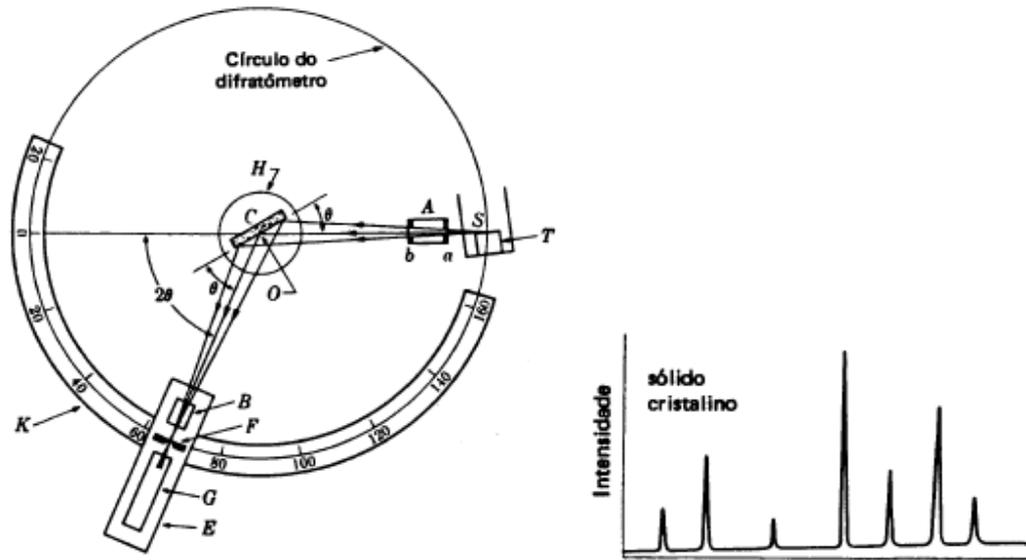


Fig. 17 Esquemática da técnica de difratometria de raios X. A esquerda, esquema de um difratômetro de raios X. A direita, ilustração de um difratograma de raios X. (Referência 78)

O uso de sistemas computacionais para a identificação dos difratogramas obtidos em DRX é bastante comum. Estes difratogramas, que são os gráficos de intensidade por ângulo de difração, identificam as amostra através da comparação destes com fichas catalogadas, como o arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [76].

A DRX é uma técnica poderosa nos estudos de materiais cristalinos, além dos já citados uso desta técnica para identificar e descobrir constituintes estruturais das amostras, podemos obter informações a respeito da densidade teórica e do tamanho de cristalito que compõem as amostras em análises, como veremos a seguir.

#### 2.1.6.1.Cálculo de Tamanhos de Cristalito Usando a Difratometria de Raios X

Um material policristalino é composto por grãos, para o caso de corpos cerâmicos, ou partículas para o caso de material em pó. Estes grãos ou partículas são compostos por pequenos cristais chamados de cristalitos. O tamanho desses cristalitos pode ser determinado indiretamente através da DRX utilizando o método de Scherrer, que leva em conta o fato de que as larguras dos picos de difração variam inversamente proporcional ao tamanho desses cristalitos [77]. O método consiste em misturar ao material que se deseja conhecer o tamanho de cristalito um material chamado de material padrão, que possua tamanho de cristalito superior a 2000 Å. Comumente o

Si ou o LaB<sub>6</sub> são empregados para tal fim. Em seguida, determina-se um difratograma de raios X em que picos de difração de ambos os materiais apareçam. Então, a largura a meia altura de picos de difração próximos, um do material investigado e outro do material padrão, são medidas. Com as respectivas larguras a meia altura, obtém-se o fator B a partir da seguinte relação matemática:

$$B^2 = B_A^2 - B_P^2$$

**Eq. 6**

Sendo  $B_A$  = Largura de meia altura do pico da amostra;

$B_P$  = Largura de meia altura do pico do material padrão.

Por fim, podemos obter o tamanho de cristalito  $\tau$  através da equação de Scherrer, que é expressa matematicamente na forma:

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta_B)}$$

**Eq. 7**

Sendo  $\lambda$  = Comprimento de onda do raio-X;

$\theta_B$  = Ângulo onde ocorre o pico da amostra.

$B$  = Leva em conta a largura de meia altura de ambos os picos.

Na equação de Scherrer, para evitar confusões relacionadas com conversões de valores, é recomendado que todos os valores obtidos do difratograma, as larguras de meia altura e o ângulo de Bragg, devem ser expressos em radianos.

Outro uso possível da técnica de DRX é obter densidades teóricas de materiais cristalinos. No entanto, para se compreender o processo de obtenção das densidades teóricas através do uso da DRX é preciso antes entender e conhecer sobre a natureza desta e de outras densidades que podem ser determinadas para materiais cerâmicos. Para isso os estudos de densidades são o tema do próximo tópico.

### 2.1.7. Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa.

Os estudos de densidade são bastante relevantes para a obtenção de corpos cerâmicos ferroelétricos eletricamente polarizáveis. De fato, a rigidez dielétrica está diretamente relacionada com a porosidade. Poros no interior de uma cerâmica atuam, em uma medida elétrica, como pequenos capacitores com dielétricos de ar, os quais tem baixa rigidez dielétrica, acarretando em faíscas quando estes são submetidos a altos campos. Por este motivo, o próximo tópico dedica-se aos estudos de densidade realizados neste trabalho.

Três tipos de densidade são utilizados para caracterizar o quão denso está um composto cerâmico qualquer: a densidade teórica, a densidade aparente total e a densidade relativa [16]. A densidade teórica,  $\rho_T$ , é a densidade da cela unitária, ou seja, é razão da massa dos átomos, que contribuem em cada cela, pelo volume da cela unitária. Existem alguns métodos para se obter esta densidade, o Apêndice A – Cálculo de densidades teóricas por difratometria de raios X traz os detalhes de um dos métodos de se obter a densidade teórica de compostos cristalinos [78]. A densidade aparente total,  $\rho_{at}$ , é razão entre toda a massa da amostra por todo o volume desta, e é facilmente medida por empuxo usando o método de Arquimedes. O princípio de Arquimedes trata da relação entre o peso de um corpo submerso em um líquido, a densidade deste líquido e o respectivo peso deste corpo em atmosfera livre. A relação matemática que descreve este princípio é dada na forma:

$$\rho_{amostra} = \frac{P_{seco} \rho_{\acute{a}gua}}{P_{seco} - P_{molhado}}$$

Eq. 8

Sendo  $p_{seco}$  = a massa da amostra medida em ar;

$p_{molhado}$  = a massa da amostra medida em água;

$\rho_{\acute{a}gua}$  = é a densidade da água.

Por fim, a densidade relativa, que efetivamente fornece o dado de quão densa está a cerâmica, é a razão da densidade aparente total pela densidade teórica, que é matematicamente expressa por:

$$\rho_r = \frac{\rho_{at}}{\rho_T}$$

Eq. 9

### 2.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser utilizada para verificar a microestrutura de um composto e seus constituintes, como defeitos, porosidades, morfologia, tamanho, orientação, composição, entre outros.

Na técnica de MEV, elétrons comumente provenientes de um filamento de tungstênio são acelerados através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV, criando um feixe de elétrons em uma câmara de vácuo. Estas lentes direcionam o feixe, bastante colimado (50 Å de diâmetro), o qual atinge a superfície da amostra varrendo-a num formato retangular [79]. A interação de um feixe de elétrons com uma amostra, assim como os tipos de sinais gerados desta interação, estão ilustrados na Fig. 18.

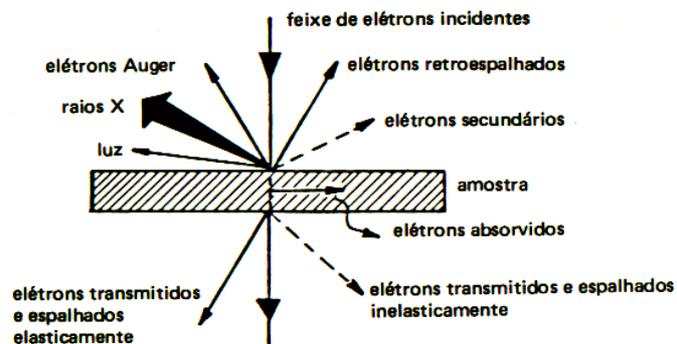


Fig. 18 Interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer e respectivos sinais gerados (Referência 79)

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza-se de dois dos sinais provenientes da interação elétrons-amostra para gerar a imagem: os elétrons secundários e os elétrons retro-espalhados. Os elétrons secundários, por possuírem baixa energia, são atraídos para o detector através de um potencial positivo. O detector dos elétrons retro-espalhados é posicionado de forma a capturar o maior número possível desses elétrons. Isso porque, elétrons retro-espalhados são mais energéticos e oferecem grande dificuldade para serem atraídos para um respectivo detector.

Após atingirem o detector os elétrons geram uma corrente elétrica, e esta corrente resultante é eletronicamente amplificada e utilizada para formar as micrografias das amostras.

As micrografias obtidas por MEV podem ser utilizadas para se obter informações sobre tamanho e distribuição de tamanhos de grãos, como foi mencionado acima. Assim, o próximo tópico dedicar-se-á a estas medidas.

### **2.1.9. Determinação de Tamanhos de Grão**

Analisando as micrografias obtidas da técnica de MEV, podemos obter o tamanho dos grãos de uma amostra. A determinação do tamanho médio de grãos é importante porque pode fornecer informações sobre a eficiência de alguns parâmetros de sinterização, assim como a temperatura e o tempo. Isso porque, para se obter um determinado tamanho médio de grãos são necessárias determinadas temperatura e tempo de sinterização.

Do ponto de vista científico a formação de um composto qualquer por reação de estado sólido pode estar vinculada aos tamanhos de grãos, pois a cinética química depende do tamanho da interface entre grãos. É fato conhecido que “todo sistema físico natural tende a minimizar a energia”. Os processos de reação do estado sólido não são diferentes. Um material qualquer composto por grãos relativamente maiores tem menor área superficial e conseqüentemente menor energia livre. Assim, o composto que possui tamanho médio de grãos maiores tenderá a ser mais estável. Ou seja, quanto maior forem os grãos de uma cerâmica maior será sua estabilidade química.

Para quase todo tipo de medida existe os chamados métodos padrões internacionais que são regidos pela ASTM (American Society for Testing and Materials). Para se estimar o tamanho médio de grãos de um composto cerâmico podemos destacar dois dos métodos existentes nas ASTM, ou seja, interceptação linear e circular.

#### **2.1.9.1. Método de Interceptação linear**

O método de interceptação linear (Heyn 1903, seção 10 da ASTM E112) consiste em traçar uma linha de tamanho conhecido em uma micrografia e contar quantos grãos são intersectados por esta linha. Em casos de grãos não-uniaxiais e microestrutura orientada, existe a necessidade de que a linha seja traçada em várias direções aleatoriamente para compensar a não

uniformidade dos grãos individuais. A relação matemática entre o diâmetro dos grãos e a contagem de intersecção é dada por:

$$d = \frac{LA_1}{MN}$$

Eq. 10

Sendo  $d$  = diâmetro do grão;

$L$  = comprimento da linha superposta;

$A_1$  = fator de relação de forma, normalmente 1;

$M$  = magnificação (ampliação usada no MEV);

$N$  = quantidade de grãos interceptados.

### 2.1.9.2. Método de Interceptação Circular

O método de interceptação circular (Hilliard 1964, E112) consiste em traçar um círculo de tamanho conhecido em uma micrografia e contar quantos grãos são intersectados por este círculo. Esse método é indicado para microestruturas orientadas e que não sejam uniaxiais. A relação matemática que descreve o método de interceptação circular é dada por:

$$d = \frac{CA_1}{MN}$$

Eq. 11

Sendo  $d$  = diâmetro do grão;

$C$  = comprimento da circunferência superposta na micrografia;

$A_1$  = fator de relação de forma, normalmente 1;

$M$  = magnificação (ampliação usada no MEV);

$N$  = quantidade de grãos interceptados.

### 2.1.9.3. Distribuição de Tamanhos de Grão

Como as medidas de tamanhos de grão não são medidas exatas, a melhor forma de fazê-las é com um tratamento estatístico. Assim procedemos da seguinte forma: utiliza-se algum dos métodos acima citados para medir o tamanho médio de grãos, repete-se esta medida algumas

vezes em regiões distintas das amostras. Com estes dados podemos calcular o desvio padrão 's' através da equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_i - \bar{d})^2}{N-1}}$$

**Eq. 12**

Sendo: N = o número de medidas;

$d_i$  = o diâmetro de cada medida calculada usando um dos métodos já citados;

$\bar{d}$  = o diâmetro médio.

O diâmetro médio é descrito segundo a equação:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N}$$

**Eq. 13**

Outro cálculo relevante na determinação da distribuição de tamanhos de grão é o intervalo de confiança 'IC'. Esse intervalo indica uma faixa de tamanhos de grão, onde se encontram 95% dos grãos. A equação que explicita IC é:

$$IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

**Eq. 14**

Sendo n = número de medidas realizadas;

t = é dado como função de n, e está listado na Tabela 3:

**Tabela 3** Parâmetro tabelado t em função do numero de medidas n

n	t	n	t
5	2,776	13	2,179
6	2,571	14	2,160
7	2,447	15	2,145
8	2,365	16	2,131
9	2,306	17	2,120
10	2,262	18	2,110
11	2,228	19	2,101
12	2,201	20	2,093

Por fim, o coeficiente de precisão relativa PR fornece um parâmetro de qualidade estatística, devendo ser obtido a baixo dos 10%, e pode ser calculado a partir da seguinte relação:

$$PR = \frac{IC}{d} 100\% = \frac{t.s}{\sqrt{nd}} 100\%$$

Eq. 15

Assim, podemos afirmar que 95% dos grãos encontram se com diâmetro médio entre:

$$IC_{95\%} = \bar{d} \pm \left(\frac{PR}{100\%}\right)\bar{d}$$

Eq. 16

## 2.2. Técnicas de Caracterização

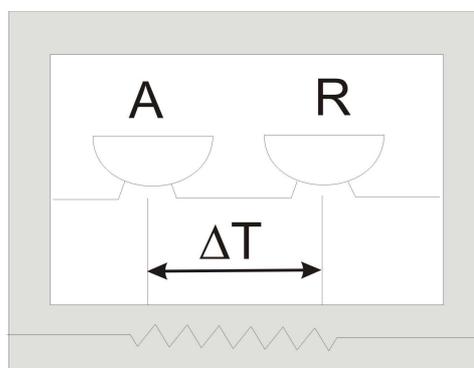
### 2.2.1. Análises Térmicas

As análises térmicas são cruciais para um completo conhecimento a cerca do comportamento térmico de um material. Essas análises podem fornecer informações tanto físicas quanto químicas, que são cruciais para o estudo de materiais cotados para aplicações práticas [80]. Com essa finalidade, algumas técnicas de análise térmica foram utilizadas neste trabalho a

fim de se investigar o comportamento dos materiais em função da temperatura. Neste sentido, os próximos tópicos deste trabalho trazem uma descrição resumida das técnicas utilizadas abordando itens relevantes no contexto deste trabalho.

### 2.2.1.1. Análise Térmica Diferencial

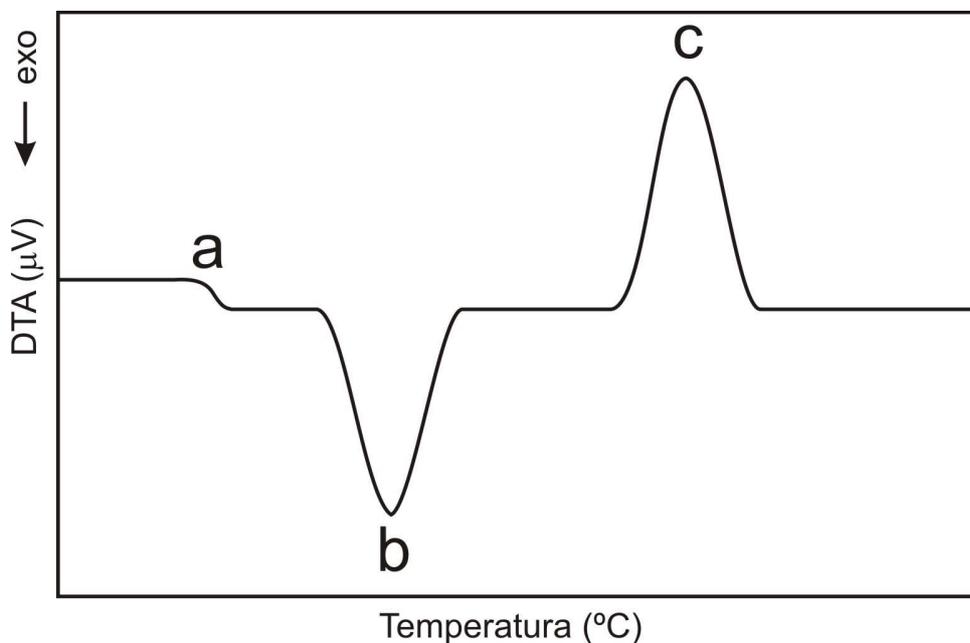
A análise térmica diferencial (ATD) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra que se deseja investigar (amostra) e uma amostra de referência (referência) é monitorada enquanto elas são submetidas a variações de temperaturas controladas e idênticas. Essa técnica pode ser utilizada para diversas aplicações, como montar diagramas de fase, medir a capacidade calorífica, a condutividade térmica, entre outros [80]. Nos processos de ATD a amostra que se deseja investigar e a amostra de referência, que comumente é o próprio cadinho vazio, são aquecidas por uma mesma fonte de calor e a uma mesma taxa, como ilustra a Fig. 19. Dois sensores térmicos são instalados, um próximo a amostra de referência e outro próximo a amostra que se deseja investigar.



**Fig. 19** Esquemática do equipamento de análise térmica diferencial. (A) é o cadinho da amostra, (R) é o cadinho de referência e ( $\Delta T$ ) é a diferença de temperatura entre amostra e a referência.

A amostra e o material de referência são submetidos a mesma programação de aquecimento, e são monitorados pelos termo/sensores. Ao longo do aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais, até que alguma alteração física ocorra na amostra. Se a alteração física não envolver calor latente, como por exemplo, uma transição magnética que altera o calor específico da amostra, as consequências na curva de  $\Delta T$  por  $T$  será apenas uma mudança na linha de base, como ilustra a Fig. 20 (a). No entanto, se esta alteração envolver calor latente um pico ou um vale ocorrerá. Se for uma reação exotérmica, a amostra liberará calor e

ficara durante um período de tempo com a temperatura maior que a referência. Com isso um pico na curva de  $\Delta T$  por T ocorrerá, como ilustra a Fig. 20 (b). Da mesma forma se uma reação endotérmica ocorre, a amostra absorve calor ficando com temperatura menor, Fig. 20 (c).



**Fig. 20** Gráfico padrão obtido das medidas por análise térmica diferencial: (a) Variação do calor específico; (b) Reação exotérmica; (c) Reação endotérmica

Devido a engenharia do equipamento de ATD para se calcular o calor envolvido com as reações é necessário uso de outra técnica mais precisa, como veremos a seguir. Assim, o uso do ATD fica restrito a detecções iniciais das temperaturas de reações ou transições, e também para caracterizar qualitativamente tais processos como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, etc.

#### **2.2.1.2. Análise Térmica Diferencial por Varredura de Temperatura**

A análise térmica diferencial por varredura de temperatura, do termo em inglês “Differential Scanning Calorimetry” (DSC), foi desenvolvida com o intuito de quantificar os processos termodinâmicos que ocorrem no ATD [80]. Existem dois tipos de equipamento, um por condensação de energia e outro por fluxo de calor.

#### 2.2.1.2.1. Compensação de Energia

No DSC por compensação de energia a amostra e a referência ficam em locais distintos com fontes de calor distintas [80]. A temperatura e a energia, da amostra e da referência, são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando como termômetros resistivos e aquecedores. Nesse processo, a energia fornecida à amostra é aumentada ou diminuída no momento das reações, mantendo a amostra e a referência com a mesma temperatura. Uma vez que a energia envolvida na reação é proporcional a energia extra fornecida à amostra é possível quantificá-la.

#### 2.2.1.2.2. Fluxo de Calor

No DSC por fluxo de calor, usado neste trabalho, a amostra e a referência são dispostas sobre uma placa condutora [80]. Ambos são aquecidos pela mesma fonte de calor. Em tal sistema, a cada reação um fluxo de calor é estabelecido entre a amostra e a referência através da placa condutora. Neste caso, o fluxo é medido através dos sensores térmicos posicionados próximos a amostra e a referência, obtendo-se um sinal proporcional a diferença de capacidade térmica entre elas. Em ambos os casos, fluxo de calor ou compensação de energia, os gráficos obtidos do DSC são comumente expressos em miliwatts por miligramas (mW/mg) em função da temperatura (T), como ilustra o gráfico esquemático de DSC na Fig. 21. A temperatura de 737,6 °C indica o início de uma transição estrutural qualquer e a área abaixo do pico, ilustrado na Fig. 21, indica a quantidade de energia envolvida na transição.

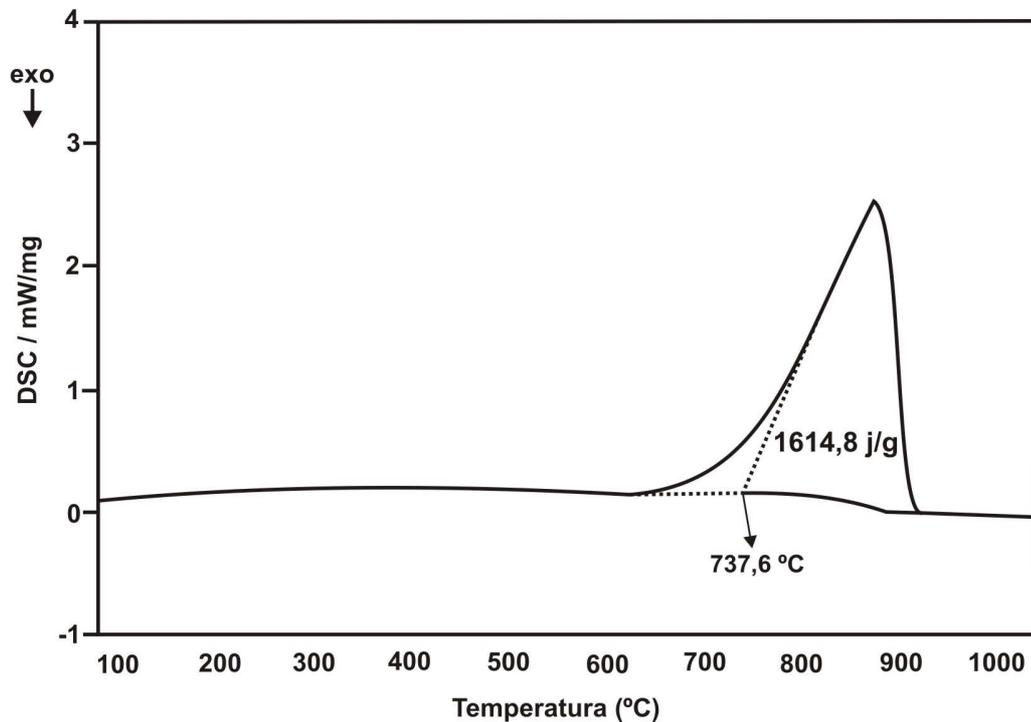


Fig. 21 Gráfico padrão obtido da análise térmica diferencial por varredura de temperatura

Os equipamentos de DSC, quando bem calibrados, podem detectar transições de fase estrutural, magnéticas, etc. As transições estruturais são observadas através de picos de absorção ou emissão de calor. As transições magnéticas são observadas através de mudanças na linha de base das medidas. Essas transições magnéticas provocam mudanças na entropia das amostras, que por sua vez alteram o calor específico das mesmas, acarretando em mudanças na linha de base.

### 2.2.2. Dilatometria

A dilatometria é a técnica na qual se mede a mudança nas dimensões da amostra em função da temperatura. Esta técnica pode ser usada para se obter coeficientes de expansão térmica linear, estudar temperaturas de sinterização para obter materiais densos, construir diagramas de fase, entre outros. A técnica é constituída basicamente por um forno que aquece ou esfria uma amostra prensada que é presa a uma vareta ligada a um transdutor eletromecânico que gera um sinal elétrico quando a amostra contrai ou expande, como ilustra a Fig. 22.

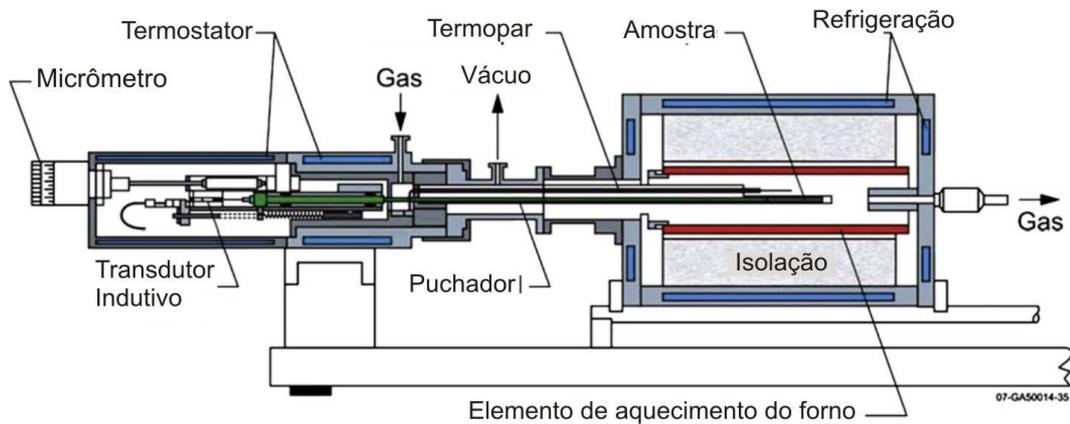


Fig. 22 Desenho esquemático de um dilatômetro (Referência 81)

A mudança de comprimento da amostra é proporcional ao comprimento inicial, sendo usualmente expressa em porcentagem sobre o comprimento inicial ( $\Delta L\%$ ). Os gráficos são construídos como expansão térmica (%) em função da temperatura, como ilustra a Fig. 23. A temperatura de 812 °C, ilustrada no gráfico padrão na Fig. 23, revela a compactação máxima de um material qualquer.

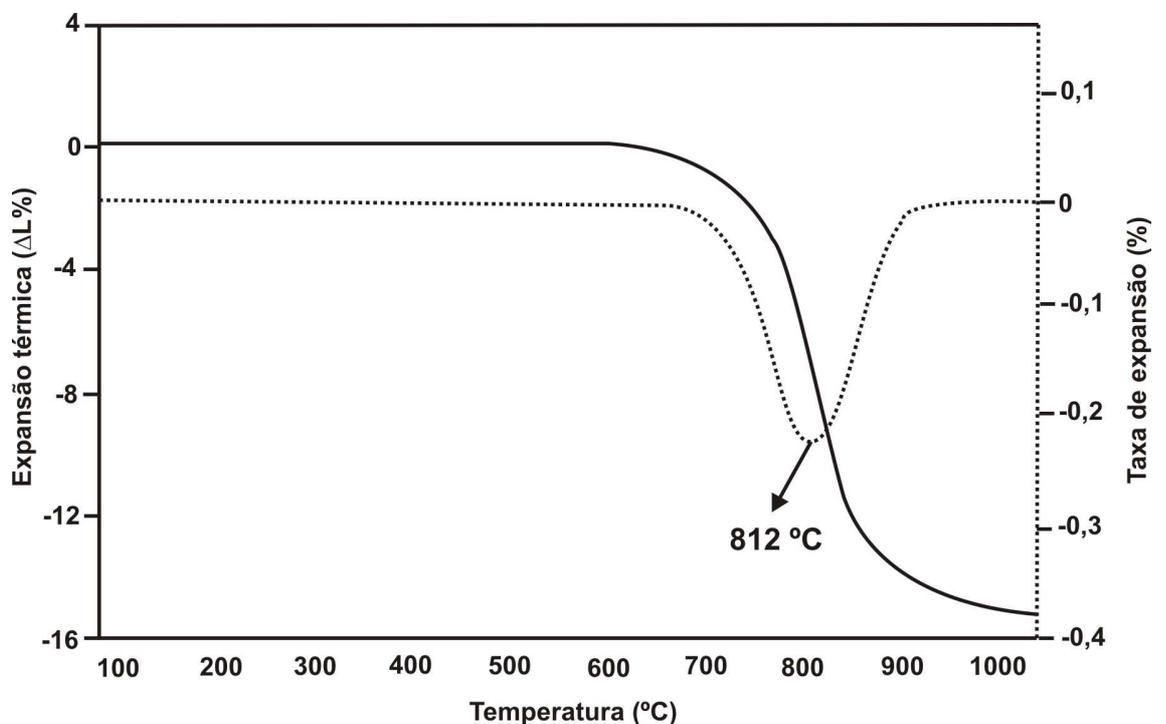


Fig. 23 Curvas padrões de expansão térmica e taxa de expansão térmica obtidas das análises por dilatometria.

Outra informação que se obtém das análises por dilatométrica é a taxa de expansão térmica, que é obtida através da derivada da curva de expansão térmica, como ilustra a linha pontilhada na Fig. 23. Quando a amostra em análise contrai ocorre um pico para baixo na curva da taxa de expansão térmica, quando a amostra expande um pico para cima ocorre na mesma. A temperatura 812 °C ilustrada no pico de contração que ocorre na curva da taxa de expansão térmica da Fig. 23 pode ser considerada como a temperatura ideal de sinterização do composto ali ilustrado.

### 2.2.3. Magnetometria de Amostra Vibrante

A Magnetometria de Amostra Vibrante, do inglês Vibrating Sample Magnetometry (VSM), é uma técnica de medida magnética muito utilizada em laboratórios de pesquisas, pois tem bom desempenho, simplicidade de funcionamento e é de baixo custo operacional [82]. Nos magnetômetros tipo VSM, a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida, e esta por sua vez, é presa a um vibrador que impõe à amostra um movimento de vibração. Em seguida, um campo magnético é aplicado perpendicularmente a direção de vibração da amostra, como ilustra a Fig. 24. Assim, uma amostra magnética disposta em tal esquema induz uma variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras (“pick-up”). Quando a amostra vibra a uma dada frequência  $f$ , uma voltagem é induzida nas bobinas coletoras [82]. Esta voltagem é expressa matematicamente através da relação:

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft)$$

Eq. 17

Sendo  $\sigma$  = Momento magnético;

$G$  = Função da geometria das bobinas de detecção;

$A$  = Amplitude da vibração;

$t$  = Tempo.

Controlando a frequência  $f$  e tempo de medida  $t$ , medindo a voltagem  $E$ , conhecendo a função da geometria das bobinas  $G$  e calculando a amplitude de vibração  $A$  é possível obter o momento magnético da amostra  $\sigma$ .

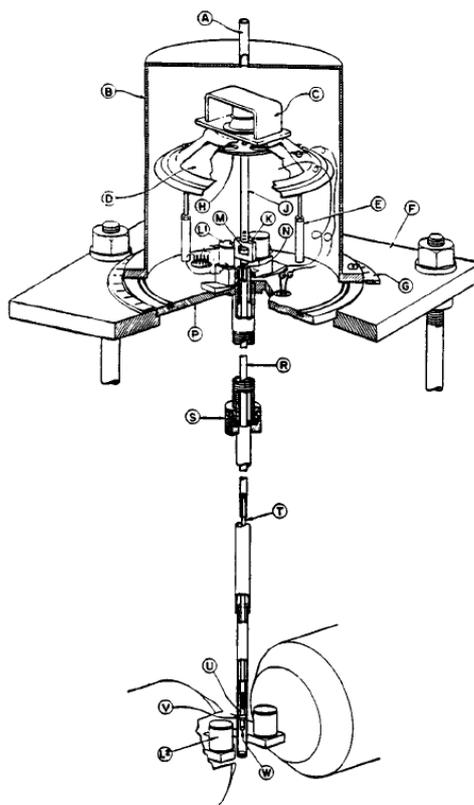


Fig. 24 Esquemática de um magnetometro de amostra vibrante. (Referência 83)

#### 2.2.4. Medidas Ferroelétricas - Circuito Sawyer-Tower

As curvas de histerese ferroelétrica são comumente medidas em um circuito Sawyer-Tower ou em circuitos equivalentes. Os primeiros a utilizarem circuitos desta natureza foram C.B. Sawyer e C.H. Tower [84] para medir as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. O diagrama de tal circuito é ilustrado na Fig. 25 onde a amostra representada por um capacitor ferroelétrico é ligada em paralelo a um resistor e em série com outro circuito semelhante (de referência). Uma voltagem dependente do tempo  $V_i(t)$ , é aplicada ao circuito, resultando em uma voltagem de saída  $V_0(t)$ . O resistor  $R_f(t)$  simula o efeito da corrente de deslocamento através de um capacitor ferroelétrico (amostra) com resistência finita. A resistência  $R_n(t)$  representa a impedância de entrada do instrumento utilizado para a medida da voltagem de saída [85]. Quando a voltagem de entrada é nula a de saída também será, porém na medida em que aumentarmos a voltagem de entrada, a voltagem de saída será proporcional a resposta do capacitor ferroelétrico (amostra). Então quando removermos a voltagem de entrada, a voltagem de saída será

proporcional a polarização remanescente no capacitor ferroelétrico (amostra), como discutido por S.L. Miller [85].

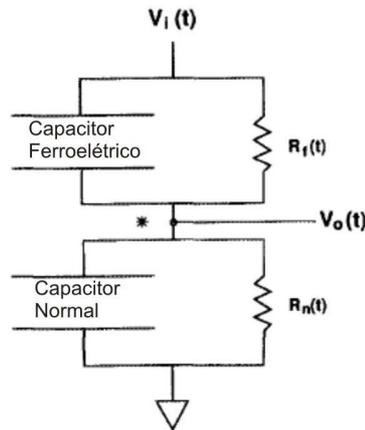


Fig. 25 Diagrama esquemático de um circuito sawyer-tower. (Referência 85)

Com uso do circuito citado acima algumas equações são utilizadas para construir as curvas de histerese ferroelétricas [85]:

$$X(t) = \frac{V_i(t)}{d_f} \quad \text{Eq. 18}$$

$$Y(t) = \frac{V_o(t)C_n}{A_f} \quad \text{Eq. 19}$$

Sendo  $d_f$  = a espessura da amostra com os eletrodos;

$C_n$  = Capacitância dos capacitores (amostra e capacitor de referência);

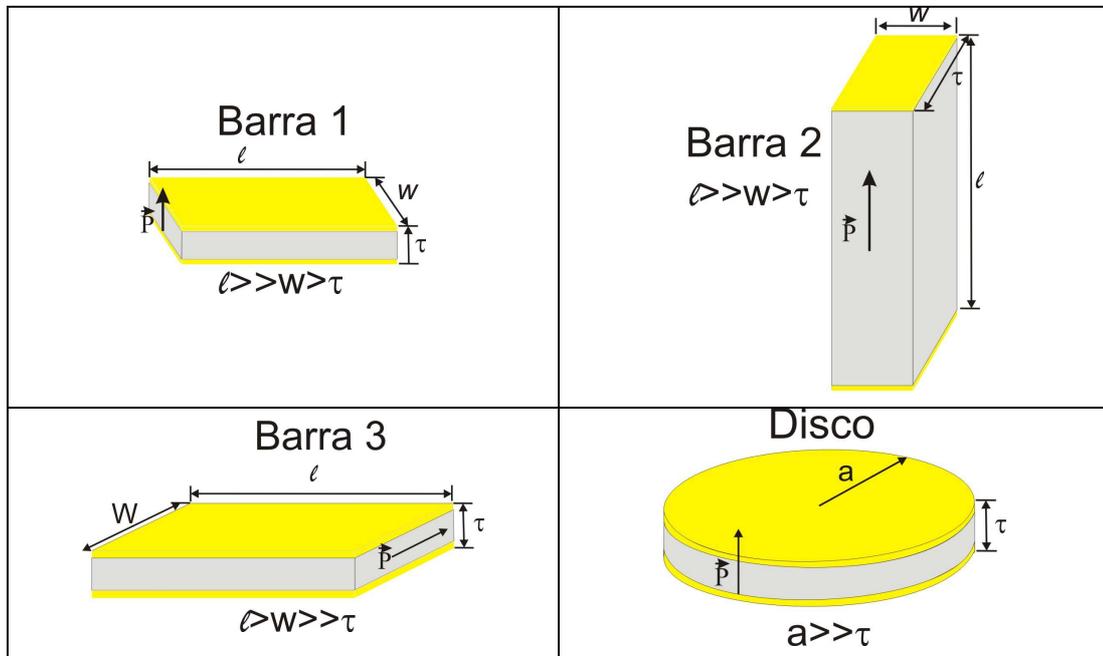
$A_f$  = Área dos eletrodos.

Então a função  $X(t)$  é uma aproximação do campo elétrico aplicado e a função  $Y(t)$  é uma aproximação da polarização ferroelétrica total.

### 2.2.5. Método de Medida Piezelétrica

Os materiais cerâmicos piezelétricos apresentam alguns modos de vibração mecânica, com uma ressonância fundamental e seus respectivos harmônicos. Para excitar um determinado modo de vibração é preciso desacoplá-lo dos demais, isolando sua frequência de ressonância das frequências dos demais modos. Em materiais cerâmicos isso é obtido conformando as amostras para que sua geometria (comprimento, largura, espessura e diâmetro) seja adequada para

desacoplar estes modos. A Fig. 26 mostra as geometrias e direções de polarização necessárias para se determinar todos os coeficientes piezelétricos de um material cerâmico.



**Fig. 26** Geometria padrão das amostras empregadas para a obtenção dos coeficientes piezelétricos por medidas de impedância em função da frequência (Referência 86)

As cerâmicas piezelétricas, depois de polarizadas, podem ter seus coeficientes piezelétricos, dielétricos e elásticos obtidos com o uso de métodos utilizados nas medidas em cristais [87, 88]. Porém algumas propriedades, em particular das cerâmicas, priorizam o uso de alguns métodos [89]. Aqui discutiremos somente o método utilizado por este trabalho para a caracterização piezelétrica das amostras, que foi o método ressonante.

### 2.2.5.1. Método Ressonante

O método ressonante consiste basicamente em se medir a impedância do material em função da frequência. Com isso observam-se as frequências de ressonância e de anti-ressonância das amostras. As frequências de ressonância ( $f_r$ ) e anti-ressonância ( $f_a$ ) de uma cerâmica piezelétrica polarizada dependem das dimensões da amostra e de algumas propriedades como constante dielétrica, constantes elásticas e coeficientes piezelétricos. Com isso, a partir das  $f_r$  e  $f_a$

podemos calcular estas constantes e com elas obter os coeficientes piezelétricos [87], que também são os objetos de estudo deste trabalho.

Também é necessário realizar as medidas das constantes dielétricas em função da frequência da Barra 1 e Barra 2 a fim de se obter as permissividade dielétricas, que são necessárias para a obtenção dos coeficientes piezelétricos. Essas medidas são realizadas em faixas de frequência que se encontram bem acima e bem abaixo da frequência de ressonância fundamental. Assim, com o valor das constantes dielétricas, a permissividade  $\epsilon$  pode ser obtida através da seguinte relação matemática:

$$\mathcal{E} = \epsilon_0 K$$

**Eq. 20**

Sendo  $\epsilon_0$  = permissividade no vácuo;  
 $\kappa$  = constante dielétrica.

Os cálculos realizados para se obter os coeficientes elásticos e piezelétricos a partir das frequências  $f_r$  e  $f_a$  estão sucintamente descritos no Apêndice B – Coeficientes piezelétricos.

## 3. Capítulo 3

### 3.1. Procedimento experimental

Neste capítulo, apresentaremos uma detalhada descrição dos procedimentos experimentais, realizando uma descrição qualitativa e quantitativa das sínteses e caracterizações promovidas nas amostras estudadas.

As amostras, de composição nominal  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$  e  $0,4$ ), foram estequiometricamente preparadas a partir dos precursores óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), óxido de chumbo ( $PbO$ ) e óxido de titânio ( $TiO_2$ ), todos de pureza analítica. As amostras, de composição nominal  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,3$  e  $0,4$ ) foram dopadas com 3 e 5 mol % de La, respectivamente.

Os compostos, pesados em balança analítica e homogeneizados em almofariz de ágata, foram sintetizados por moagem em altas energias, como descreveremos a seguir.

#### 3.1.1. Moagem em altas energias

A moagem em altas energias foi realizada com o uso de um moinho planetário de bolas Fritsch Pulverisette 6. As ferramentas de moagem (vaso e esferas) tinham a composição de aço/carbono endurecido VC-131. Os parâmetros de moagem em todas as amostras foram mantidos fixos. Os parâmetros da moagem foram: tempo de 1 h, velocidade de  $31,4 \text{ rad.s}^{-1}$ , relação de massa de bola para massa de amostra de 30:1 e atmosfera de moagem livre (atmosfera de ar). Após a moagem, todas as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, como descreveremos a seguir.

#### 3.1.2. Conformação, compactação e tratamentos térmicos.

Os compostos  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$  e  $0,4$ ) obtidos da moagem foram divididos em três partes, para estudos de calcinação, sinterização reativa e análises térmica (ATD, DSC e dilatométrica).

Os estudos de calcinação foram realizados, nas amostras como pó, com taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 950 °C onde foram calcinados por 1 h em atmosfera de ar.

A sinterização utilizada neste trabalho foi a sinterização reativa, que são os tratamentos térmicos aplicados nas amostras somente moídas e prensadas sem tratamentos térmicos prévios. Em tal estudo, as amostras foram conformadas em discos, com 0,6 cm de diâmetro e aproximadamente 0,15 cm de espessura, compactados isostaticamente com pressão de 148 MPa por 30 min e sinterizados com três temperaturas e três tempos distintos em atmosfera de ar. As temperaturas de sinterização, utilizadas neste estudo, foram obtidas das análises por dilatométrica, como veremos mais adiante. Os corpos cerâmicos obtidos, após passarem pelo processo de sinterização reativa, foram polidos e atacados termicamente as respectivas temperaturas de sinterização por 1 minuto.

As amostras com o tempo e a temperatura de sinterização reativa otimizados, foram repetidas submetidas a análises por difratometria de raios X. Porém estas foram conformadas em discos, com 1,2 cm de diâmetro e aproximadamente 0,8 cm de espessura, compactados isostaticamente com pressão de 148 MPa por 30 min e sinterizados com os respectivos tempo e temperaturas de sinterização otimizados em atmosfera de ar.

Os estudos de temperatura de sinterização reativa, que foram realizados nos discos compactados, partiram da temperatura de máxima contração obtida através da dilatométrica. Essa técnica, compressão/expansão térmica por dilatométrica, será detalhada no item seguinte.

### **3.1.3. Dilatometria**

A dilatométrica foi realizada com o uso de um dilatômetro Dil 402-PC Netzsch na central de análises avançadas de materiais (CAM) no complexo de centrais de apoio a pesquisa (COMCAP/UEM). As amostras, para os estudos de dilatométrica, foram compactadas isostaticamente com pressão de 148 MPa por 30 minutos e conformadas em cilindros, com diâmetro de 0,6 cm e comprimento de 2,5 cm. Nessas análises, a taxa de aquecimento foi mantida constante em 3 °C/min até a temperatura de 950 °C. A medida foi realizada com fluxo de ar de 100 ml/min.

#### **3.1.4. Difractometria de raios X**

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram conduzidas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação de Cu K $\alpha$  da central de materiais avançados (CAM/COMCAP/UEM). As análises das amostras na forma de pó foram conduzidas com velocidades de varredura de 2 °/min, 0,6 segundos de interação por ponto, no intervalo 2 $\theta$  de 20° a 60° e a temperatura ambiente.

Os corpos cerâmicos, que foram analisados por DRX, foram conformados em discos, com 1,2 cm de diâmetro e aproximadamente 0,8 cm de espessura. As análises por DRX desses corpos cerâmicos foram realizadas com velocidades de varredura de 2 °/min, 0,6 segundos de interação por ponto, no intervalo 2 $\theta$  de 20° a 60° e a temperatura ambiente.

#### **3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 na central de microscopia e imagem (CMI/COMCAP/UEM). As micrografias foram obtidas analisando a superfície e as fraturas dos corpos cerâmicos. Nos processos de fratura, os corpos cerâmicos são quebrados e o interior desses, o local da fratura, é micrografado. As amostras micrografadas foram antes recobertas por um filme condutor de Au através do processo de “Sputtering”. Todas as micrografias foram obtidas com a aceleração de feixe de 15 keV através do detector de elétrons secundários. As micrografias de superfície, para todas as composições dos corpos cerâmicos sintetizadas neste trabalho, foram obtidas com ampliações de 5000X, 3000X, 1000X e 300X e as micrografias de fratura foram obtidas com ampliação de 1000X.

#### **3.1.6. Análises Térmicas**

A análise térmica diferencial (ATD) e a análise térmica diferencial por varredura de temperatura (DSC) foram realizadas em um analisador térmico simultâneo STA 402-PC Netzsch (CAM/COMCAP/UEM).

As análises por ATD foram conduzidas nas amostras, na forma de pó, como moídas. As amostras, na análise por ATD, foram submetidas a aquecimento com taxa de 10 °C/mim. O experimento varreu uma faixa de temperatura que foi da temperatura ambiente até 950 °C. A atmosfera de aquecimento, a que estavam sujeitas as amostras, foi controlada com um fluxo de ar de 50 ml/min.

As análises por DSC foram conduzidas nas amostras cerâmicas. Essas amostras, foram conformadas em discos com 0,6 cm de diâmetro e aproximadamente 0,15 cm de espessura, compactados isostaticamente com pressão de 148 MPa por 30 min e pré-sinterizadas a 950 °C por 10 min. Os corpos cerâmicos pré-sinterizados, na análise por DSC, foram submetidos a aquecimento com taxa de 10 °C/mim. Nessas análises a temperatura de monitoramento foi variada de ambiente a 950 °C e de 950 °C a ambiente. A atmosfera de aquecimento, a que estava sujeito as amostras, foi controlada com um fluxo de ar de 50 ml/min.

### **3.1.7. Magnetometria de Amostra Vibrante**

As análises por magnetometria de amostras vibrante (VSM) foram conduzidas em um magnetometro LakeShore 7307-7Inch do Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Essas análises tiveram dois parâmetros variados, o campo magnético aplicado a temperatura ambiente, nas medidas de histerese magnética; e a temperatura a campo magnético constante, nas medidas de magnetização em função da temperatura. O campo magnético aplicado nas amostras, nas medidas de histerese magnética, teve intensidade máxima de 15 kOe. Os campos aplicados, que foram mantidos constantes nas medidas de magnetização como função da temperatura, foram 200 Oe e 1 k Oe. A temperatura, nas medidas de magnetização em função da temperatura, variou de ambiente a 450 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### 3.1.8. Medidas Ferroelétricas

As curvas de histerese ferroelétricas foram obtidas usando um circuito Sawyer – Tower instalado no grupo de cerâmicas ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr/UFSCar). As amostras, para as medidas ferroelétricas, foram corpos cerâmicos conformados na forma de discos com diâmetro de 0,6 cm e aproximadamente 0,15 cm de espessura, compactados isostaticamente com pressão de 148 MPa por 30 minutos e sinterizados nas respectivas temperaturas e tempos de sinterização que foram otimizados no estudo de sinterização reativa. Os eletrodos, filme-finos de ouro que recobriram a superfície das amostras, foram inseridos através do processo de “Sputtering” por 15 min. As medidas foram conduzidas a frequência de 60 Hz e os campos elétricos, utilizados para obtenção das histereses ferroelétricas, variaram de acordo com a resistência das amostras à aplicação de campo elétrico.

### 3.1.9. Medidas Piezelétricas

As medidas piezelétricas foram realizadas utilizando-se uma ponte RLC Agilent E4980. As amostras foram conformadas, segundo as especificações do método de ressonância discutido na seção 2.2.5, em quatro geometrias distintas, sendo 3 barras e 1 disco. As especificações geométricas das amostras estão descritas pela Tabela 4.

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

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

As amostras, para as medidas piezelétricas, foram submetidas antes à aplicação de campos elétricos de polarização de 2 kV/mm por 30 min, mergulhadas em óleo de silicone a 100 °C de temperatura. A impedância das amostras foi determinada em função da frequência (de 100 kHz a 1 MHz), para determinarmos as frequências fundamentais de ressonância. Em seguida, o

intervalo de frequências foi reduzido para aumentar a resolução na determinação das frequências de ressonância e de anti-ressonância.

## 4. Capítulo 4

### 4.1. Resultados e Discussões

#### 4.1.1. Obtenção de Corpos Cerâmicos de $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$

Os primeiros esforços, empregados neste trabalho, tiveram como propósito obter as soluções sólidas  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(x)PbTiO}_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$  e  $0,4$ ) sem a presença de fases espúrias, pois as fases espúrias, que usualmente surgem no processamento destas soluções sólidas, podem não conter as características físicas desejadas para as aplicações almejadas. Para este fim, foram preparadas amostras, na forma de pó, através da moagem em altas energias seguida de tratamentos térmicos (calcinação) a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. Essas amostras, na forma de pó, foram analisadas por difratometria de raios X com o intuito de observarmos e identificarmos as fases presentes nas mesmas. Assim, os difratogramas de raios X, ilustrados na Fig. 27, indicam que todas as composições estudadas, obtidas neste trabalho na forma de pó, são monofásicas. Os picos de difração, que foram observados no difratograma obtido das soluções sólidas com as concentrações de 10, 20 e 25 mol% de PT, foram todos indexados com o padrão de difração da fase BF-PT com estrutura perovskita e simetria romboédrica (JCPDS n°74-2497). No entanto, nos difratogramas obtidos das soluções sólidas contendo 30 e 40 mol% de PT observamos a existência de duas simetrias da estrutura perovskita do BF-PT, romboédrica e tetragonal (JCPDS n° 74-2497 e 74-2494). Essas duas simetrias indicam que estamos na região do contorno de fases morfotrópico, assim como reportado na literatura [69, 49].

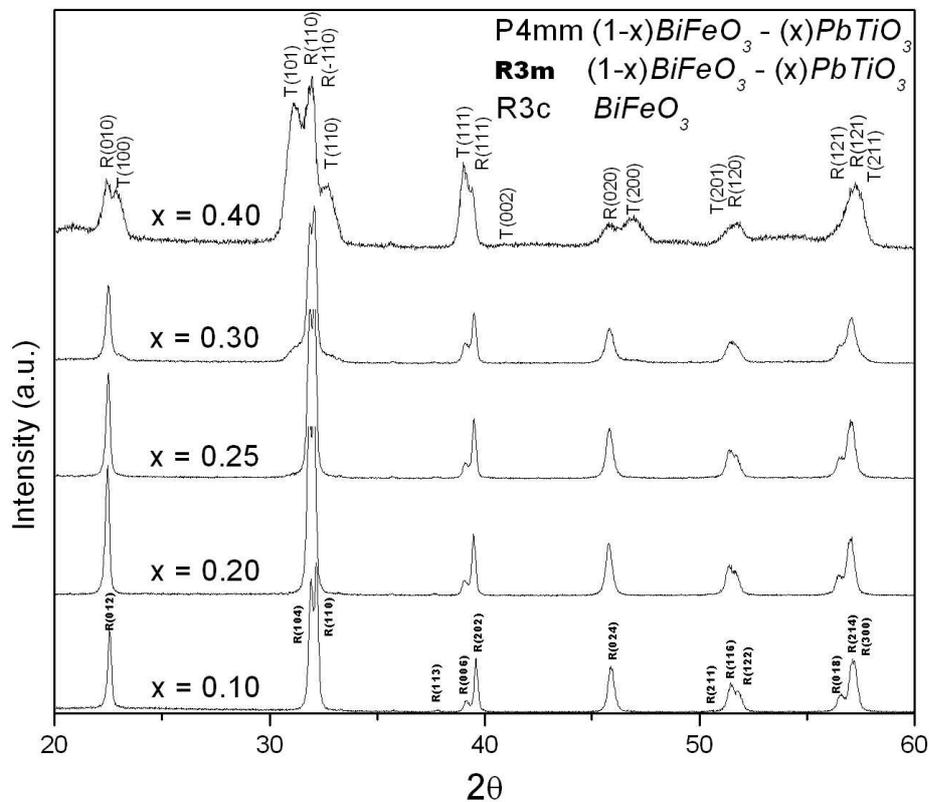
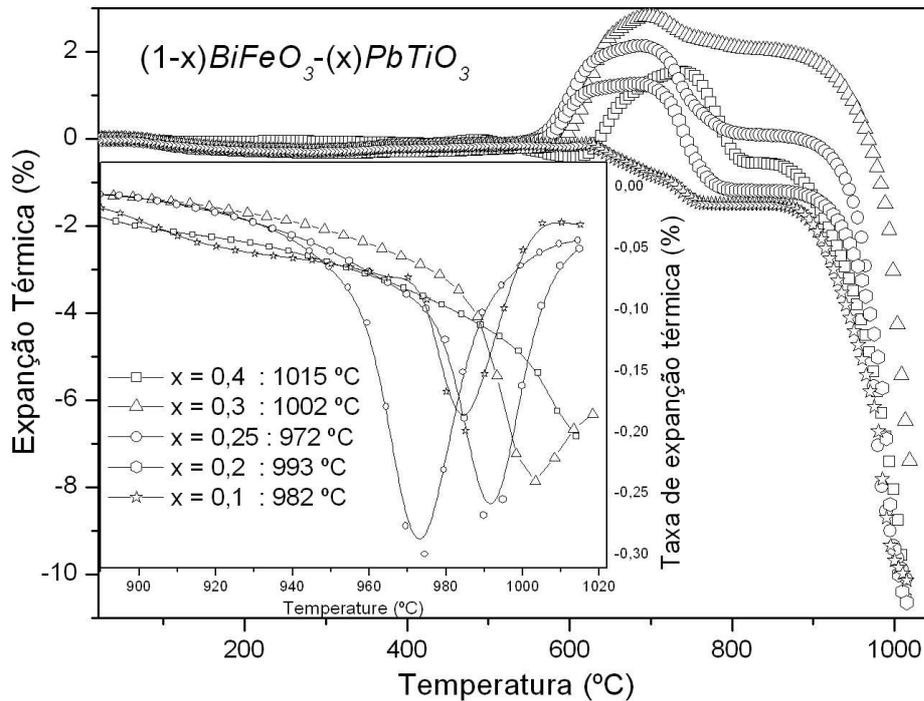


Fig. 27 Difratoograma de raios X obtido das amostras na forma de pó submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e calcinadas a 950 °C por 1 h.

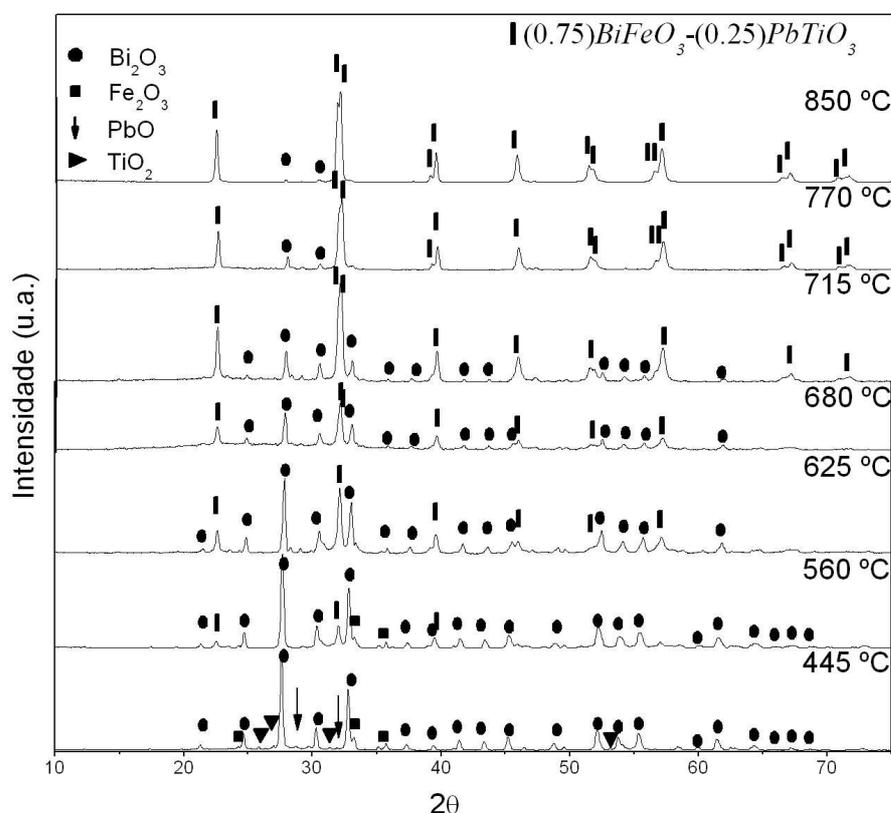
Os esforços seguintes tiveram como objetivo encontrar as temperaturas de sinterização ideais para cada uma das soluções sólidas  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  estudadas. Para tanto, buscamos encontrar as respectivas temperaturas de máxima contração das amostras através das análises das medidas de expansão e contração por dilatometria. Essas temperaturas, como comentado na seção 2.2.2, foram utilizadas como temperaturas iniciais para os estudos de sinterização reativa, os quais veremos mais adiante. Tais estudos, para os corpos cerâmicos de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , são pioneiros, pois esses não foram ainda reportados na literatura. Assim, a Fig. 28 ilustra as curvas de expansão e contração térmica, as taxas de contração e as temperaturas de máxima contração das amostras investigadas neste trabalho. As temperaturas de máxima contração, apesar de muito próximas, foram distintas para cada amostra. Essas temperaturas distintas nos levaram a investigar, individualmente, a melhor temperatura de sinterização para cada uma das amostras estudadas.



**Fig. 28** Curva de expansão térmica e taxa de expansão térmica obtida das amostras submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e compactadas isostaticamente a 148 MPa por 30 min na forma de cilindros com 20 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro sem a dopagem de La.

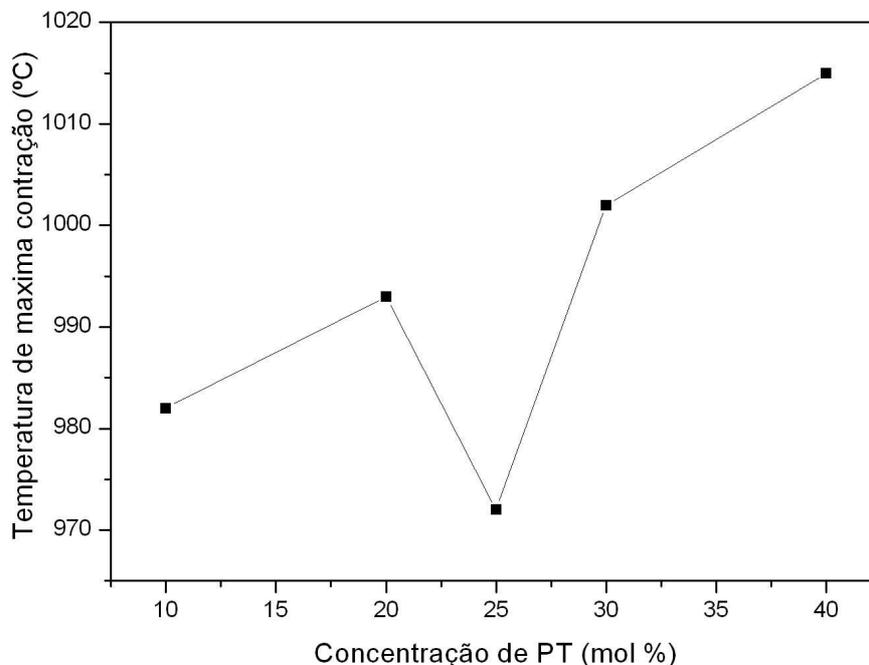
Um comportamento bastante interessante foi observado também nas curvas de expansão e contração térmica ilustradas pela Fig. 28 na faixa de temperatura que vai de 550 °C até 800 °C. Nessa faixa, uma expansão térmica seguida de contração foi observada. Esse comportamento intrigante foi investigado através das análises por DRX. Essas análises, para todas as amostras, apresentaram resultados muito semelhantes. Assim, apresentaremos somente aquelas realizadas na solução sólida contendo 25 mol% de concentração de PT. Para tanto, as amostras de composição  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ , na forma de pó, foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas e analisadas por DRX. Essas análises tiveram o propósito de observar a evolução de fases com a temperatura durante a formação da fase BF-PT. Os difratogramas obtidos na análise destas amostras estão ilustrados na Fig. 29. Podemos notar que no difratograma da amostras tratada a 445 °C os picos de difração são todos indexados com o padrão de difração dos precursores da solução sólida de BF-PT, ou seja, o  $Bi_2O_3$  (JCPDS nº 76-2478),  $Fe_2O_3$  (JCPDS nº 72-0469),  $PbO$  (JCPDS nº 72-0151) e  $TiO_2$  (JCPDS nº 76-0320). No entanto, no difratograma da amostra tratada a 560 °C, temperatura próxima ao início da expansão térmica

observada na Fig. 28, surge em meio aos picos dos precursores os principais picos do padrão de difração do BF-PT com estrutura perovskita e simetria romboédrica (JCPDS nº74-2497). Assim, como o aumento da temperatura de tratamento térmico, as intensidades dos picos de difração indexados aos precursores diminuem. Porém, a intensidade dos picos de difração da fase BF-PT aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, restando, no difratograma da amostra tratada a 850 °C, os picos majoritários característicos do padrão de difração do BF-PT juntamente com picos de baixa intensidade do precursor  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O comportamento das fases em função da temperatura observado na amostra de composição  $(0,75)\text{BiFeO}_3-(0,25)\text{PbTiO}_3$ , Fig. 29, parece indicar que a expansão térmica observada na faixa de temperatura de 560 °C a 800 °C na Fig. 28, é devido a reação dos precursores para a formação do composto  $(0,75)\text{BiFeO}_3-(0,25)\text{PbTiO}_3$ . No entanto, como veremos mais adiante nas análises das curvas de DSC, as transições ferroelétrica-paraelétrica que ocorrem nessas amostras são observadas nessa faixa de temperatura. Contudo, estudos mais detalhados envolvendo análises por DRX em função da temperatura deverão ser realizados para elucidar tal comportamento.



**Fig. 29** Difratomogramas de raios X obtido das amostras na forma de pó submetidas a moagem em altas energias por 1 h, a 300 RPM e calcinadas em diferentes temperaturas por 30 min.

A Fig. 30 ilustra as temperaturas de máxima contração em função da concentração de PT. Podemos notar que a temperatura de máxima contração, com exceção da composição com 25 mol % de PT, aumenta linearmente com a concentração de PT.



**Fig. 30** Temperatura de máxima contração em função da concentração de  $PbTiO_3$ .

Os estudos que se seguiram tiveram o objetivo de encontrar as condições de otimização, temperatura e tempo, para a sinterização de cerâmicas das soluções sólidas  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  investigadas neste trabalho. Para tanto, cinco amostras de cada composição foram conformadas na forma de discos com 0,6 cm de diâmetro e aproximadamente 0,15 cm de espessura, e compactadas isostaticamente a uma pressão de 148 MPa por 30 minutos. As primeiras análises, para a otimização do processo de sinterização, procuraram, a partir das temperaturas de máxima contração obtidas por dilatometria, as melhores temperaturas de sinterização dos compostos BF-PT. Nesse sentido, três amostras de cada composição foram sinterizadas a temperaturas distintas, a partir da temperatura de máxima contração, por um tempo fixo de 1 h. As melhores temperaturas de sinterização foram apontadas através das análises por microscopia eletrônica de varredura e por medidas de densidade por empuxo. Assim, utilizando as melhores temperaturas de sinterização obtidas para cada composição, outras duas amostras, de cada composição, foram sinterizadas por tempos distintos. Estudos detalhados dos parâmetros de sinterização por MEV não foram encontrados reportados pela literatura. Esperamos, através

desses estudos, suprimir as lacunas encontradas na mesma e, associando aos estudos de densidade, apontar as melhores condições para se obter corpos cerâmicos de baixa porosidade e em condições para as aplicações práticas, notadamente em dispositivos piezelétricos.

Os resultados dos estudos de densidade aparente total das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  obtidas neste trabalho estão listados na Tabela 5. Podemos observar que as temperaturas de sinterização que obtiveram as maiores densidades para cada composição foram bastante distintas. Essas temperaturas, diferente do que é comumente reportado na literatura [48, 54], não aumentam linearmente com a concentração de  $PbTiO_3$ . Este fato pode ser devido ao surgimento do contorno de fases morfotrópico que ocorre na concentração de 25% de PT. As linhas destacadas em negrito são os resultados de densidade das amostras, com os tempos e temperaturas de sinterização, que apresentaram a maior eficiência para se obter corpos cerâmicos densos das respectivas composições. Esses parâmetros, tempo e temperatura de sinterização, foram confirmados como sendo os melhores parâmetros através das análises por MEV, como veremos a seguir. As densidades relativas não foram listadas na tabela em função de não termos submetido todas as amostras à análise por DRX.

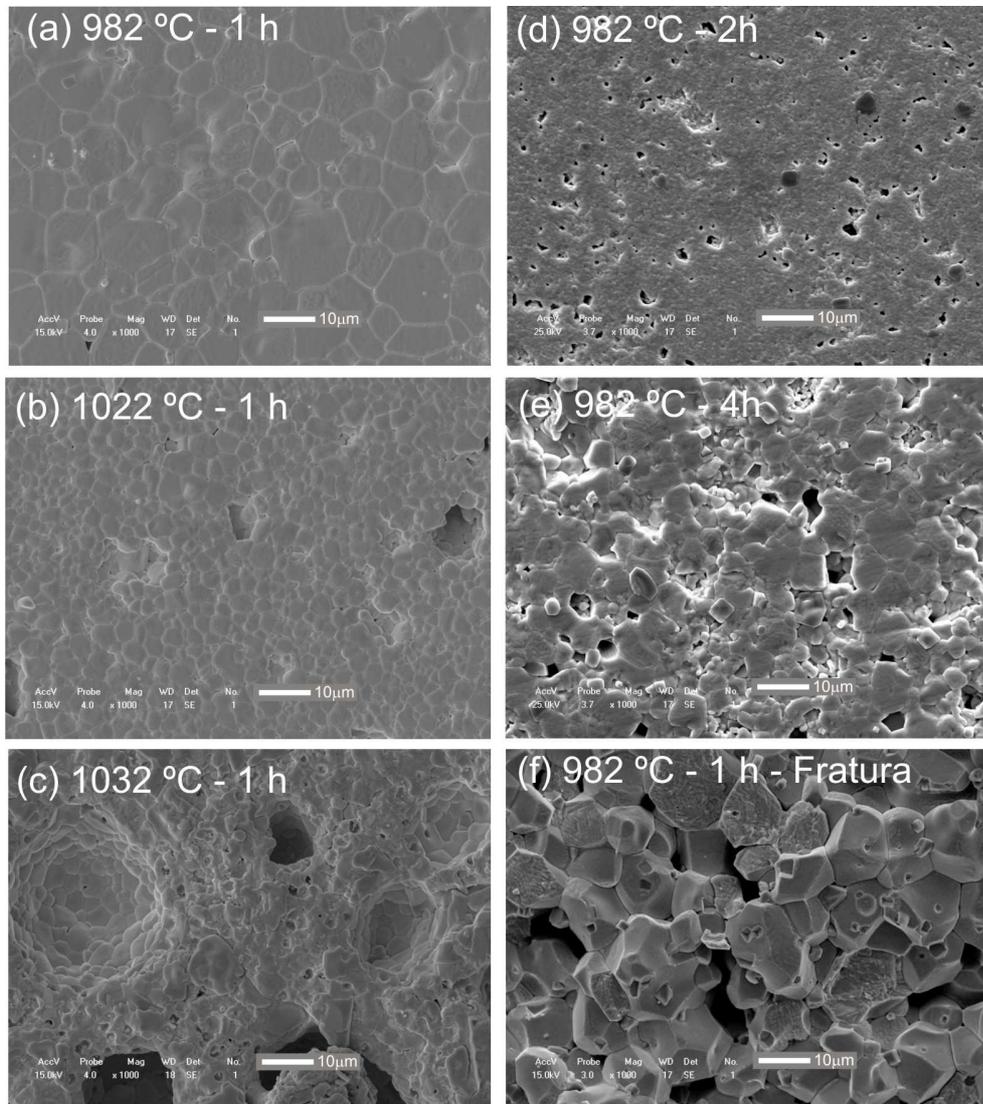
**Tabela 5** Estudo de densidade em função dos parâmetros de sinterização (tempo e temperatura). As linhas destacadas em negrito apresentam os valores de densidade aparente total das amostras cujos parâmetros de sinterização foram considerados os melhores nos estudos de sinterização.

Composição das amostras	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Massa Seca (g)	Massa molhada (g)	Densidade da Água (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade da Amostra (g/cm <sup>3</sup> )
<b>(0,6)BF-(0,4)PT + 5%La</b>	<b>1065</b>	<b>1</b>	<b>0,64771</b>	<b>0,56445</b>	<b>0,9965</b>	<b>7,75 ± 0,20</b>
(0,6)BF-(0,4)PT + 5%La	1115	1	0,1173	0,10189	0,9973	7,59 ± 1,05
(0,6)BF-(0,4)PT + 5%La	1125	1	0,03375	0,02941	0,9973	7,76 ± 3,08
(0,6)BF-(0,4)PT + 5%La	1065	2	0,0808	0,07032	0,9968	7,69 ± 1,56
(0,6)BF-(0,4)PT + 5%La	1065	4	0,05014	0,04278	0,9968	6,79 ± 1,98
(0,7)BF-(0,3)PT + 3%La	1022	1	0,18376	0,15859	0,9973	7,28 ± 0,62
<b>(0,7)BF-(0,3)PT + 3%La</b>	<b>1052</b>	<b>1</b>	<b>0,21068</b>	<b>0,18364</b>	<b>0,9973</b>	<b>7,77 ± 0,61</b>
(0,7)BF-(0,3)PT + 3%La	1072	1	0,12073	0,1052	0,9973	7,75 ± 1,06
(0,7)BF-(0,3)PT + 3%La	1052	2	0,17644	0,15313	0,9968	7,55 ± 0,69
(0,7)BF-(0,3)PT + 3%La	1052	4	0,19197	0,16693	0,9968	7,64 ± 0,65
(0,75)BF-(0,25)PT	972	1	0,16221	0,13996	0,9973	7,27 ± 0,70
(0,75)BF-(0,25)PT	1012	1	0,1613	0,14008	0,9973	7,58 ± 0,76
(0,75)BF-(0,25)PT	1022	1	0,15019	0,13043	0,9973	7,58 ± 0,82
<b>(0,75)BF-(0,25)PT</b>	<b>1022</b>	<b>2</b>	<b>0,17735</b>	<b>0,15449</b>	<b>0,9973</b>	<b>7,74 ± 0,72</b>
(0,75)BF-(0,25)PT	1022	4	0,20075	0,17472	0,9968	7,69 ± 0,63
(0,8)BF-(0,2)PT	933	1	0,2066	0,17926	0,9973	7,54 ± 0,59
(0,8)BF-(0,2)PT	1033	1	0,14006	0,1216	0,9973	7,57 ± 0,87
(0,8)BF-(0,2)PT	1043	1	0,17324	0,1506	0,9973	7,63 ± 0,72
<b>(0,8)BF-(0,2)PT</b>	<b>1043</b>	<b>2</b>	<b>0,17671</b>	<b>0,15422</b>	<b>0,9973</b>	<b>7,84 ± 0,74</b>
(0,8)BF-(0,2)PT	1043	4	0,17684	0,15375	0,9968	7,63 ± 0,70
<b>(0,9)BF-(0,1)PT</b>	<b>982</b>	<b>1</b>	<b>0,17424</b>	<b>0,15193</b>	<b>0,9973</b>	<b>7,79 ± 0,74</b>
(0,9)BF-(0,1)PT	1022	1	0,16745	0,1458	0,9973	7,71 ± 0,76
(0,9)BF-(0,1)PT	1032	1	0,15317	0,13282	0,9973	7,51 ± 0,79
(0,9)BF-(0,1)PT	982	2	0,17273	0,14974	0,9968	7,49 ± 0,69
(0,9)BF-(0,1)PT	982	4	0,17143	0,14876	0,9968	7,54 ± 0,71

As micrografias, obtidas por MEV para as amostras objeto de estudos deste trabalho, efetuadas para indicar a melhor temperatura de sinterização da amostra de composição (0,9)BiFeO<sub>3</sub>-(0,1)PbTiO<sub>3</sub>, estão ilustradas na Fig. 31 (a), (b) e (c). Através destas micrografias podemos perceber que a amostra que apresenta a menor porosidade superficial é a amostra cuja micrografia está ilustrada na Fig. 31 (a), sinterizada a temperatura de 982 °C. As micrografias

ilustradas nas Fig. 31 (a), (d) e (e) são micrografias das amostras sinterizadas a 982 °C com tempos de sinterização distintos. Analisando estas micrografias podemos perceber que a amostra com o tempo de sinterização que apresenta menor porosidade superficial é a ilustrada na Fig. 31 (a), sinterizada a temperatura de 982 °C por 1 h. Além disso, a micrografia ilustrada na Fig. 31 (a) também revela que a amostra possui grãos com morfologia e tamanhos bastante uniformes. Essa uniformidade é esperada para amostras monofásicas, já que grãos de mesma composição e estrutura, submetidos a tratamentos térmicos a temperaturas uniformes, devem apresentar a mesma morfologia e tamanhos muito próximos. Assim, os resultados obtidos na análise da micrografia da amostra  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$  sinterizada a 982 °C por 1 h corrobora com os resultados obtidos nas análises por DRX e também com os valores obtidos das medidas de densidade aparente total (Tabela 5). De fato, o difratograma obtido para essa amostra apresenta picos de difração característicos de um material monofásico, no qual identificamos somente o BF-PT romboédrico. As medidas de densidade aparente total, por sua vez, revelaram que a amostra sinterizada a 982 °C por 1 h obteve a maior densidade entre todas as amostras dessa mesma composição. Na amostra da Fig. 31 (a) também foi realizado uma análise por MEV da superfície de fratura. A micrografia para tal análise está ilustrada na Fig. 31 (f). Podemos observar que a amostra investigada aqui possui poros internos, diferentemente do que ocorre na superfície da mesma. Outra observação importante, na micrografia ilustrada pela Fig. 31 (f), é que a maioria dos grãos sofrem fraturas intergranulares, sendo que os grãos são separados inteiros uns dos outros. Fraturas transgranulares, nas quais os grãos são quebrados no processo de fratura, também aparecem, porém em menor número. A pequena quantidade de fraturas trans em relação as intergranulares pode estar relacionada com fases agregadas aos contornos de grão. Essas fases, caso existam, não são detectáveis por DRX nem através das análises por MEV, pois podem estar se agregando aos contornos de grão em pequenas quantidades e ou ainda podem ser fases amorfas. Fases agregadas a contornos de grão podem também ser a consequência de baixa resistência a altos campos elétricos, pois essas podem estar promovendo caminhos preferenciais de condução no interior do corpo cerâmico. Essas fases agregadas aos contornos de grão, se é que elas existem de fato em nossas amostras, podem ser as responsáveis pelo fato das amostras não estarem suportando altos campos elétricos no processo de polarização, como discutiremos mais adiante (seção 4.1.2). No entanto, futuros estudos deverão ser realizados para observarmos se há ou não fases segregadas nos contornos de grão. As perspectivas de solução para a detecção dessas fases são as análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Desta forma, a

amostra de composição  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$  teve a temperatura de sinterização otimizada em 982 °C com tempo de 1 h.

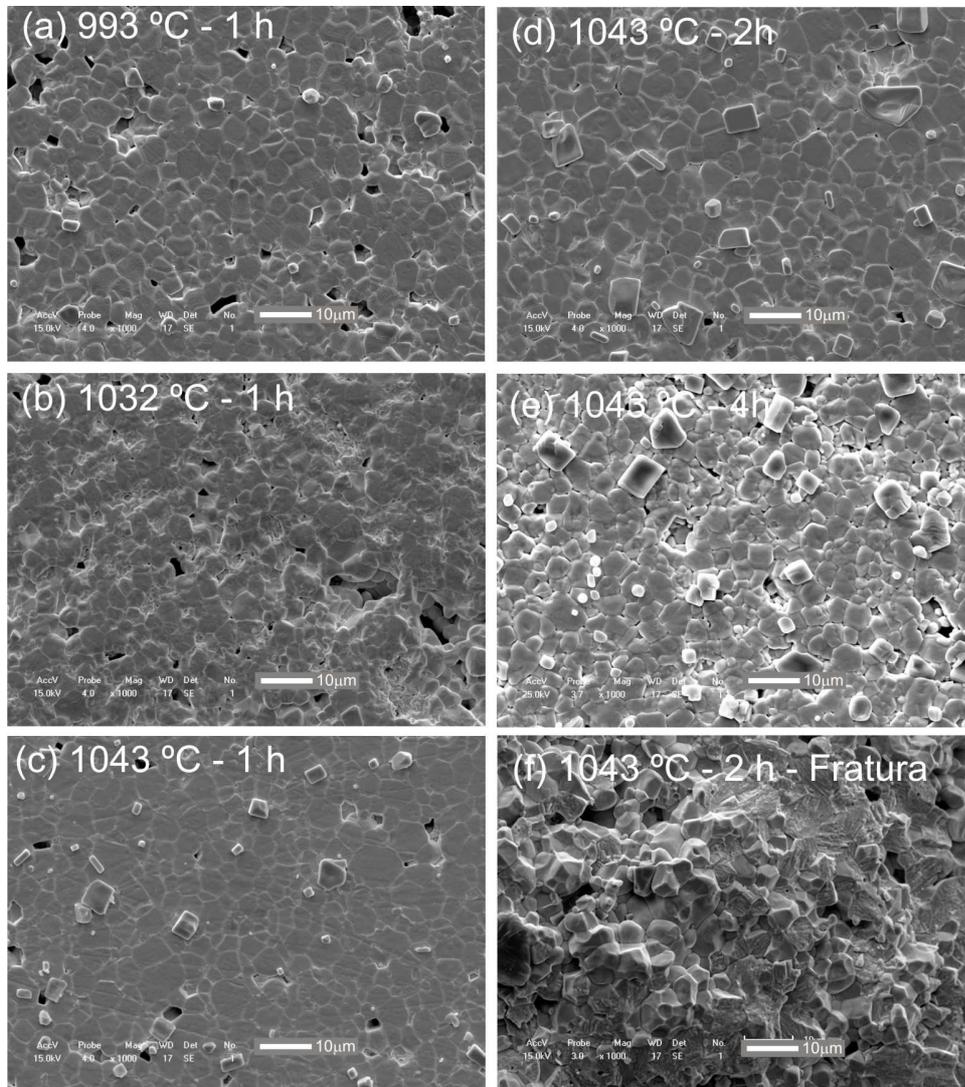


**Fig. 31** MEV das amostras  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$  (a) Superfície sinterizada a 982 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1032 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 982 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 982 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 982 °C por 1 h

As micrografias obtidas para o composto  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ , que tiveram por finalidade apontar a melhor temperatura e o melhor tempo de sinterização, estão ilustradas na Fig. 32. As micrografias (a), (b) e (c) são as micrografias das amostras sinterizadas a 1 h com temperaturas distintas. Estas micrografias indicam que a amostra com a superfície que apresenta menor porosidade, com morfologia mais uniforme e com tamanhos de grão mais homogêneo, foi

a superfície da amostra sinterizada a 1043 °C. Assim, a amostra sinterizada a 1043 °C foi repetida com tempos de sinterização distintos e novamente submetida a MEV. As micrografias para essas amostras estão ilustradas na Fig. 32 (d) e (e). Essas micrografias indicam que a amostra sinterizada a 1043 °C por 2 h apresenta uma superfície com morfologia homogênea e com tamanhos de grão bastante uniformes, assim como indicam as micrografias obtidas para a amostra sinterizada por 1 h na mesma temperatura. Porém, a amostra sinterizada por 2 h apresenta menor porosidade, e por isso é apontada como a amostra com os melhores parâmetros, tempo e temperatura de sinterização, para a amostra de composição  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ . Assim, quando comparada com a amostra de igual estequiometria cuja superfície foi apresentada por D. I. Woodward e colaboradores [49], a amostra obtida neste trabalho apresenta uma superfície consideravelmente menos porosa, mais homogênea e uniforme. Este fato deve estar atribuído aos parâmetros de síntese das amostras. A micrografia de superfície de fratura da amostra de composição  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$  sinterizada a 1043 °C por 2 h está ilustrada na Fig. 32 (f). No MEV de superfície de fratura, observamos que houve um crescimento das fraturas transgranulares com relação ao aumento da concentração de PT nos corpos cerâmicos das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ . O aumento das fraturas transgranulares nos corpos cerâmicos está relacionado com uma menor fragilidade dos mesmos, ou seja, em corpos cerâmicos mais quebradiços (frágeis) ocorrem, em maioria, as fraturas intergranulares. Isso porque a força de ligação entre os grãos (fratura intergranular) é menor que a força de ligação no interior de um grão (fratura transgranular) e assim a força necessária para se provocar fraturas transgranulares é maior que a para provocar as fraturas intergranulares. Assim, como observamos na Fig. 32 (f), o aumento de PT pode estar resultando no aumento das fraturas transgranulares. Por sua vez, o aumento das fraturas transgranulares induz nas amostras menor fragilidade e conseqüentemente estas se tornam mais adequadas as aplicações práticas onde se deseja ter amostras rígidas. Além disso, observamos na superfície de fratura a presença de poros internos residuais. Entretanto, os resultados obtidos da análise da micrografia da amostra  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$  sinterizada a 1043 °C por 2 h, que foi a amostra com os parâmetros otimizados nesse estudo, corroboram com os resultados observados no difratograma e nas medidas de densidade aparente total, obtidas para as amostras dessa composição. Isto se deve ao fato desta amostra apresentar a menor quantidade de poros superficiais e também a maior densidade aparente total, Tabela 5. Também, a amostra  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$  sinterizada a 1043 °C por 2 h foi a que apresentou a maior uniformidade e homogeneidade dos grãos, e o difratograma desta amostra

apresenta picos que são todos indexados com a fase  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ , como veremos adiante na Fig. 36.

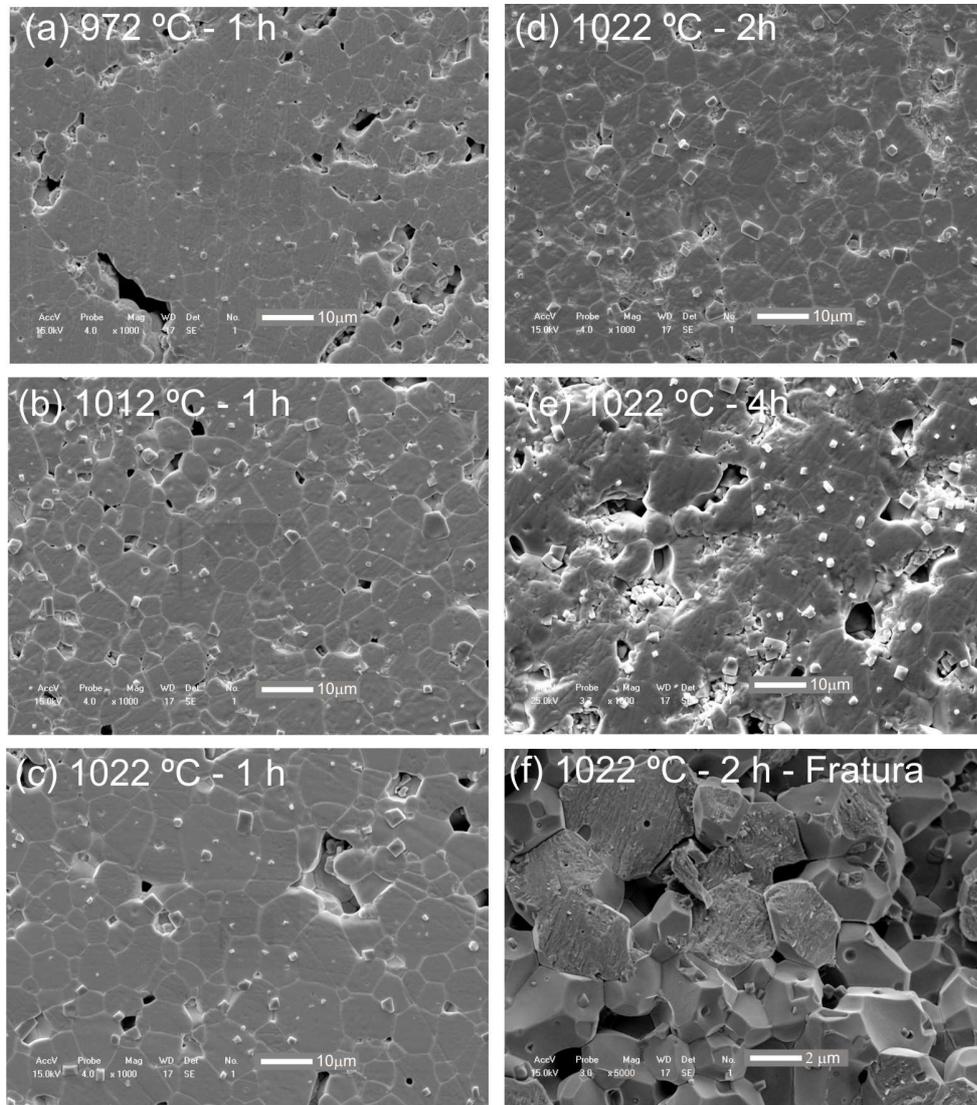


**Fig. 32** MEV das amostras  $(0,8)\text{BiFeO}_3\text{-(}0,2)\text{PbTiO}_3$  (a) Superfície sinterizada a 993 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1032 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1043 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1043 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1043 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1043 °C por 2 h

A Fig. 33 ilustra as micrografias obtidas para o composto  $(0,75)\text{BiFeO}_3\text{-(}0,25)\text{PbTiO}_3$ , as quais foram utilizadas para os respectivos estudos de sinterização. Assim, como nas demais composições, já discutidas acima, as micrografias da Fig. 33 (a), (b) e (c) são micrografias das amostras sinterizadas por 1 h com temperaturas distintas. A amostra, desses estudos, que apresenta menor porosidade está ilustrada pela micrografia da Fig. 33 (c), essa amostra foi

sinterizada a 1022 °C. Então, como nas amostras anteriores, a amostra de composição  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  foi sinterizada a 1022 °C por tempos distintos. As micrografias referentes aos estudos de tempo de sinterização são ilustradas na Fig. 33 (d) e (e). Essas micrografias indicam que a amostra sinterizada a 1022 °C por 2 h apresenta uma superfície menos porosa, mais homogênea e também mais uniforme que as demais. Portanto, essa amostra foi considerada a amostra de composição  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  que apresenta os melhores parâmetros de sinterização. No entanto, a micrografia da amostra sinterizada a 1022 °C por 2 h diverge do difratograma obtido para a mesma. O difratograma obtido para essa amostra, ilustrado na Fig. 36, revela que a mesma se situa no contorno de fases morfotrópico entre as estruturas com simetria romboédrica e tetragonal da fase  $BiFeO_3-PbTiO_3$ , como será apresentado e discutido mais adiante. E esperávamos que materiais com duas estruturas distintas apresentassem também duas microestruturas distintas. Porém, aparentemente, somente uma microestrutura é observada na micrografia referente a essa amostra, Fig. 33 (d). Todavia, a tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede  $c/a$ ) da fase com simetria tetragonal deve ser avaliada, pois se esta não for muito grande as estruturas com simetria romboédrica e tetragonal podem ser bastante semelhantes e, conseqüentemente, não apresentariam microestruturas consideravelmente distintas. Assim, análises de MEV mais específicas, micrografias visando procurar regiões onde as duas microestruturas possam ser observadas e também quantificadas, deverão ser realizados para podermos interpretar tal divergência. As análises por DRX também poderão auxiliar nesses estudos no sentido de quantificar não só a tetragonalidade, mas também a porcentagem das estruturas romboédrica e tetragonal presentes nessa amostra. No entanto, a micrografia da amostra  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  sinterizada a 1022 °C por 2 h, que teve os parâmetros de sinterização considerados os parâmetros otimizados nesse estudo, está em perfeito acordo com as medidas de densidade aparente total obtida para essa amostra, pois foi a que obteve a maior densidade. Por fim, a superfície de fratura da amostra sinterizada a 1022 °C por 2 h também foi investigada por MEV. A micrografia referente a tal amostra está ilustrada na Fig. 33 (f). As fraturas transgranulares e intergranulares são observadas na superfície de fratura em quantidades muito próximas. Poros residuais também são observados em consequência das fraturas intergranulares, como indicado por J. R. Cheng [48]. Outra observação referente a superfície de fratura é que, assim como na superfície dessas amostras, a micrografia de fratura também, aparentemente, apresenta somente uma morfologia. As análises por MEV de corpos cerâmicos do

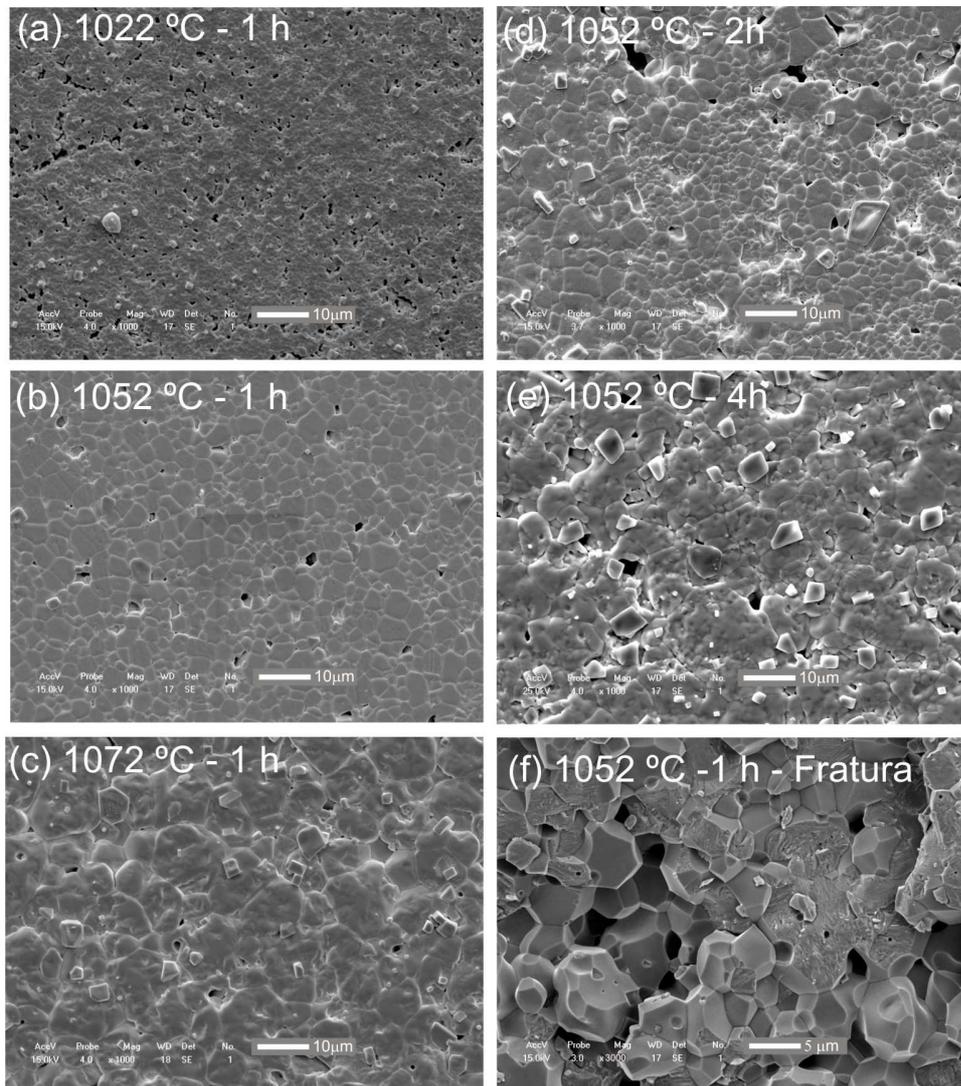
composto  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  não foram encontradas reportadas na literatura, tornando o presente estudo um estudo pioneiro para esse composto.



**Fig. 33** MEV das amostras  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  (a) Superfície sinterizada a 972 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1012 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1022 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1022 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1022 °C por 2 h

Os estudos buscando encontrar os melhores parâmetros de sinterização, tempo e temperatura, através das análises das micrografias, do composto  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ , obtidas por MEV estão ilustradas na Fig. 34. No entanto, estas amostras foram dopadas com 3 mol % de La, buscando obter amostras menos frágeis e quebradiças, como discutido na seção 1.1.2. Em função dessa dopagem, a temperatura de sinterização obtida das análises por

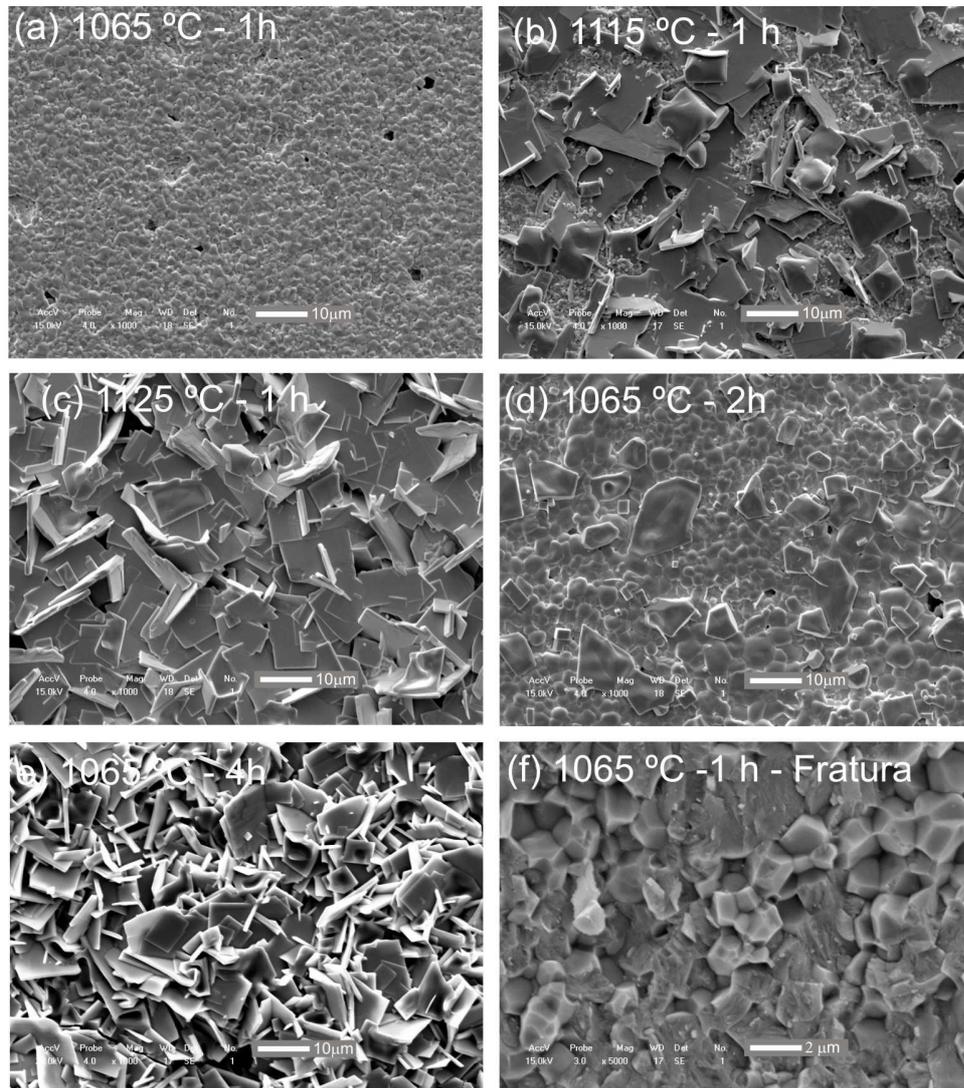
dilatometria nos compostos sem dopagem com La, é aumentada, pois estudos reportados na literatura [48, 50, 54] indicam que as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , quando modificadas com La, requerem temperaturas de sinterização mais elevadas. Assim, para a composição  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ , que apresentou temperatura de máxima contração, obtida por dilatometria foi de 1002 °C. Nesse sentido, o estudo de temperatura de sinterização se iniciou a temperatura de 1022 °C. As micrografias referentes ao estudo de temperatura de sinterização estão ilustradas na Fig. 34 (a), (b) e (c). Essas micrografias indicam que a amostra sinterizada a 1052 °C por 1 h apresenta a superfície menos porosa, com morfologia homogênea e com tamanhos de grão bastante uniformes. Neste sentido, outras duas amostras foram sinterizadas a temperatura de 1052 °C por tempos distintos, 2 e 4 h. Porém, a amostra sinterizada por 1 h a 1052 °C permanece com a superfície mais adequada e seus parâmetros de sinterização são considerados os melhores do estudo de sinterização para essa composição. Além disso, a superfície apresentada na micrografia ilustrada na Fig. 34 (b) revela poros em quantidades menores que a superfície de amostras da mesma composição, reportada na literatura [49]. A superfície de fratura, da amostra cujos parâmetros de sinterização foram otimizados por este estudo, foi analisada por MEV e está ilustrada na Fig. 34 (f). Nessa superfície, as fraturas intergranulares estão presentes em maior quantidade que as fraturas transgranulares. Novamente, como discutido para as amostras anteriores, fases agregadas aos contornos de grão podem ser causadoras de fraturas intergranulares majoritárias.



**Fig. 34** MEV das amostras  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$  dopadas com 3 mol % de La (a) Superfície sinterizada a 1022 °C por 1 h (b) Superfície sinterizada a 1052 °C por 1 h (c) Superfície sinterizada a 1072 °C por 1 h (d) Superfície sinterizada a 1052 °C por 2 h (e) Superfície sinterizada a 1052 °C por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a 1052 °C por 1 h

As micrografias com o objetivo de indicar a melhor temperatura de sinterização, da amostra de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , estão ilustradas nas Fig. 35 (a), (b) e (c). Esse composto também foi dopado, 5 mol % de La, pelos mesmos motivos citados para a composição  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ . A temperatura inicial dos estudos de sinterização, obtida anteriormente por dilatometria, foi aumentada de 1015 °C para 1065 °C. As micrografias obtidas para analisar as temperaturas de sinterização, Fig. 35 (a), (b) e (c), apresentam microestruturas com

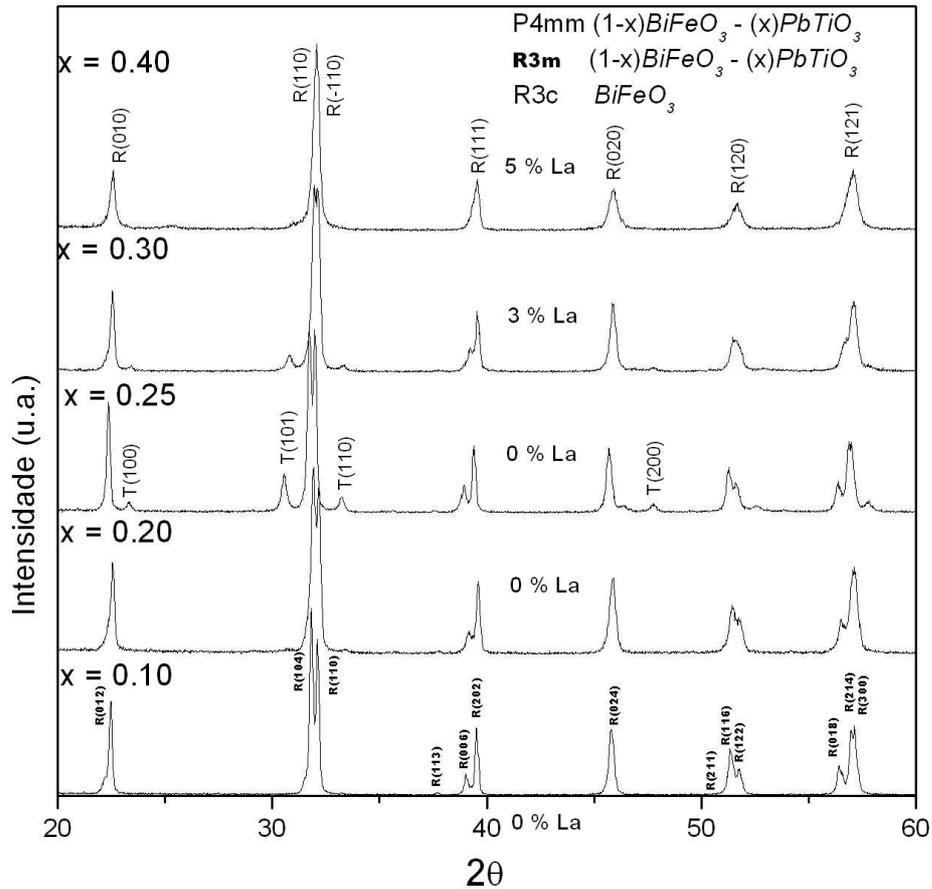
morfologias e granulometria bastante distintas. A micrografia da amostra tratada a 1065 °C por 1 h, Fig. 35 (a), indica morfologia homogênea, com baixa porosidade e tamanhos de grão uniformes, semelhantes aos reportados por D.I. Woodward e colaboradores [49]. No entanto, as microestruturas observadas nas micrografias da Fig. 35 (b) e (c) dificultam as análises. As distintas microestruturas reveladas nas micrografias indicam que pode haver duas estruturas na amostra, podendo essas ser provenientes do contorno de fases morfotrópico (MPB), que é comumente reportado na literatura [49, 51, 65, 66, 69]. Porém, as análises por DRX das amostras sinterizadas a 1115 °C por 1 h e 1125 °C por 1 h, Fig. 35 (b) e (c), ainda serão necessárias para comprovar a presença do MPB. Assim, apesar observarmos, dos estudos de densidade aparente total, que a amostra sinterizada a 1125 °C por 1 h é tão densa quanto a sinterizada 1065 °C por 1 h, optamos pela última em virtude dessa parecer menos porosa e com grãos melhor empacotados. Assim, outras duas amostras foram sinterizadas nessa temperatura, 1065 °C, com tempos de 2 e 4 h. No entanto, a amostra cuja micrografia é ilustrada Fig. 35 (a) sinterizada 1065 °C por 1 h tem os parâmetros de sinterização, tempo e temperatura, considerados os mais adequados. Isso porque essa amostra apresenta a menor porosidade, mais homogênea e uniforme granulometria e a que os grãos estão mais bem empacotados. A micrografia obtida da superfície de fratura, Fig. 35 (f), indica baixa porosidade interna. Este fato é bastante relevante para a fabricação de corpos cerâmicos com finalidades de aplicações elétricas, mas especificamente, as aplicações piezolétricas. Isso porque, nos processos de polarização das amostras altos campos elétricos são aplicados nas amostras cerâmicas e poros internos podem se tornar caminhos de condução elétrica que impediriam a polarização das amostras. A micrografia de fratura, obtida neste trabalho, é bastante parecida com a que obteve J.R. Cheng e colaboradores [48]. Ambas apresentaram elevada proporção de fraturas transgranulares. As fraturas transgranulares podem estar relacionadas com a ausência das fases agregadas nos contornos de grão, como discutido anteriormente. A ausência dessas fases, pode também ser o motivo pelo qual a amostra de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  é a única a suportar os altos campos de polarização, como veremos mais adiante nos resultados relativos a estudos de piezeletricidade.



**Fig. 35** MEV das amostras  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  (a) Superfície sinterizada a  $1065\text{ °C}$  por 1 h (b) Superfície sinterizada a  $1115\text{ °C}$  por 1 h (c) Superfície sinterizada a  $1125\text{ °C}$  por 1 h (d) Superfície sinterizada a  $1065\text{ °C}$  por 2 h (e) Superfície sinterizada a  $1065\text{ °C}$  por 4 h (f) Superfície de fratura sinterizada a  $1065\text{ °C}$  por 1 h

Após o processo de otimização das temperaturas e tempo de sinterização, as análises seguintes tiveram o objetivo de identificar as fases presentes nas amostras, corpos cerâmicos sinterizados. Para isso, análises por difratometria de raios X foram realizadas com o intuito de identificar e quantificar alguns parâmetros estruturais das amostras como parâmetros de rede, volume da cela unitária, tamanho de cristalito, entre outros. Assim, os difratogramas de raios X para os corpos cerâmicos das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$  e  $0,4$ ) estão ilustrados na Fig. 36. Os picos de difração presentes nas amostras de composição  $(1-$

$x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1$  e  $0,2$ ) são todos indexados com o padrão de difração do  $(Bi_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3)$  de estrutura perovskita, com simetria romboédrica e grupo espacial R3m (JCPDS nº74-2497). Porém, no difratograma do composto  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ , Fig. 36, entre os picos de difração da fase  $(Bi_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_3)$  surgem picos de uma segunda fase. Os picos de difração da nova fase que ocorre nesse difratograma são indexados com o padrão de difração  $(Bi_{0,5}Pb_{0,5}Fe_{0,5}Ti_{0,5}O_3)$  de estrutura perovskita, com simetria tetragonal e grupo espacial P4mm (JCPDS nº 74-2494). A presença de duas simetrias (mesma estrutura), em um mesmo composto, caracteriza a existência de um contorno de fases morfotrópico nesse sistema. Esse fenômeno, nesses sistemas, é bastante comum e é sempre reportado na literatura [49, 51, 65, 66, 69]. O que comumente ocorre nesses sistemas, com as fases presentes nas soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , é que a fase com simetria tetragonal aumenta com o aumento da concentração de  $PbTiO_3$  [69]. Por outro lado, a fase com simetria romboédrica diminui com o aumento da concentração  $PbTiO_3$  [69]. No entanto, os difratogramas de raios X, obtidos para as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  neste trabalho, revelam divergência com o comportamento usualmente reportado na literatura [69]. No difratograma do composto  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$  a fase com estrutura tetragonal diminui, ao invés de aumentar. Já no composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  a fase tetragonal praticamente desaparece, restando somente a fase com simetria romboédrica. O desaparecimento da fase com simetria tetragonal deve estar relacionado com a dopagem com La necessária para se obter corpos cerâmicos menos frágeis e quebradiços, como já discutido na seção 1.1.2. Quando olhamos para os difratogramas da Fig. 36, a fase com simetria tetragonal não é encontrada nas composições  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  com  $x = 0,1$  e  $0,2$ . Essa fase, surge na composição com  $x = 0,25$ , que não é dopada com La. Com o aumento da concentração de  $PbTiO_3$ , na composição com  $x = 0,7$  ocorre uma diminuição da fase com simetria tetragonal, e essa é dopada com 3 mol % de La. Para a composição com  $x = 0,4$  na qual o composto foi dopado com 5 mol % de La, a fase com simetria tetragonal desaparece por completo. O  $PbTiO_3$  possui uma anisotropia de rede, que é o crescimento diferente do cristal para direções distintas, muito grande, causado por seu alto fator de tetragonalidade ( $c/a \sim 1,064$ ) [33]. Esta elevada tetragonalidade torna as amostras frágeis e quebradiças. Um trabalho interessante conduzido por S.-Y. Chu [90], reportou que a substituição do sítio do Pb por Ca, Ba, Cd, La, etc, diminui a anisotropia da rede e torna as amostras estáveis e mais densas. Por esse motivo, as amostras compostas neste trabalho com as mais altas concentrações de  $PbTiO_3$  foram dopadas com La.



**Fig. 36** Difratomia de raios X obtida dos corpos cerâmicos sinterizados nas respectivas temperaturas e tempos otimizados. (0,9)BF-(0,1)PT sinterizado a 982 °C por 1 h; (0,8)BF-(0,2)PT sinterizado a 1043 °C por 2 h; (0,75)BF-(0,25)PT sinterizado a 1022 °C por 2 h; (0,7)BF-(0,3)PT sinterizado a 1052 °C por 1 h; (0,6)BF-(0,4)PT sinterizado a 1065 °C por 1 h;

Os parâmetros tempo e temperatura de sinterização foram otimizados para todas as composições de amostra,  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$  e  $0,4$ ), sintetizadas neste trabalho. Esses parâmetros foram utilizados para a preparação de novas amostras com geometrias específicas, barras e disco, para as caracterizações ferríticas pertinentes, de acordo com o que foi discutido na seção 2.2.5. Essas novas amostras foram submetidas as análises estruturais, microestruturais (tamanhos de grão), para a determinação de densidades e de resistividade elétrica. Os resultados quantitativos dessas análises são listados na Tabela 6. Os valores obtidos, empregando-se o princípio de Arquimedes (ver seção 2.1.7), para as densidades aparentes total,  $\rho_{apt}$ , indicam que essas pouco variam com a concentração de  $PbTiO_3$ . Os valores de densidade teórica,  $\rho_t$ , obtidos a partir dos resultados de DRX (ver Apêndice A – Cálculo de densidades

teóricas por difratometria de raios X), apresentam pouca variação com relação a concentração do  $PbTiO_3$ . Os cálculos para obter as densidades teóricas foram realizados a partir dos difratogramas ilustrados na Fig. 36. Esses cálculos foram realizados utilizando somente a estrutura majoritária do BF-PT com simetria romboédrica. As densidades relativas obtidas para as amostras sintetizadas neste trabalho,  $\rho_{apt}/\rho_t$ , variam muito pouco em função da concentração de  $PbTiO_3$  e foram suficientes para que pudéssemos realizar as caracterizações ferroelétricas. No entanto, as composições  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  com  $x < 0,4$  não suportaram a aplicação de altos campos elétricos nos processos de polarização. Como as densidades relativas pouco variam o fato das amostras não suportarem altos campos elétricos pode estar relacionado com fases agregadas aos contornos de grão, como discutido anteriormente. Os parâmetros estruturais, parâmetro de rede, ângulos entre parâmetros de rede ( $\sim 89,5^\circ$ ), volume da cela unitária e tamanhos de cristalito também apresentaram pouca variação. No entanto o diâmetro médio de grão parece ter uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de  $PbTiO_3$ . Essa tendência foi reportada por V.V.S.S. Sai Sunder e colaboradores [40]. Esses autores também reportaram que o volume da cela unitária pouco varia com o aumento da concentração de PT. A amostra com 20 mol% de  $PbTiO_3$  obteve a maior resistividade (6,22 M $\Omega$ m), sendo que a resistividade dos demais compostos, apesar de variarem, se mantiveram nesta ordem de grandeza. A despeito disso, a amostra de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  foi a única que suportou os altos campos elétricos aplicados nos processos de polarização. Isso pode estar indicando que possíveis fases agregadas no contorno de grão da amostra de composição  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$  reduzem a rigidez dielétrica das amostras ou que essas fases são mais afetadas pelos altos campos elétricos. Todavia, estudos mais apurados visando detectar tais fases agregadas aos contornos de grão deverão ser empregados, não somente detectar, mas também identificar tais fases e suas propriedades.

**Tabela 6** Composição  $x$ , densidade aparente total  $\rho_{\text{apt}}$ , densidade teórica  $\rho_t$ , densidade relativa  $\rho_{\text{apt}}/\rho_t$ , parâmetro de rede  $a$ , ângulo entre os parâmetros de rede  $\alpha$ , volume da cela unitária  $V$ , tamanho de cristalito  $l$ , diâmetro médio de grão  $\bar{d}$  e resistividade  $\rho$  dos corpos cerâmicos de  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ .

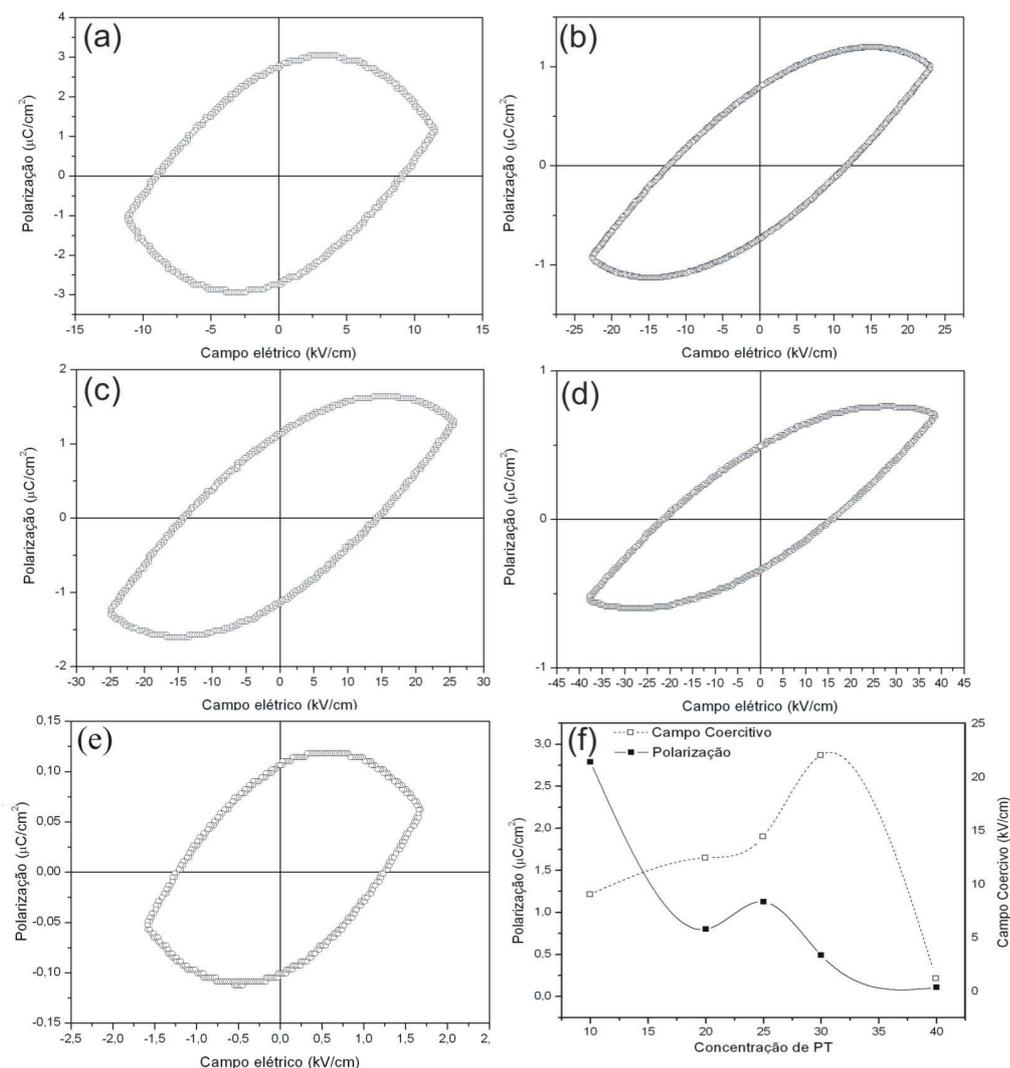
$x$	$\rho_{\text{apt}} \pm \delta\rho_{\text{apt}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_t \pm \delta\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{apt}}/\rho_t$	$a \pm \delta a$ (10 <sup>-10</sup> m)	$V$ 10 <sup>-30</sup> (m <sup>3</sup> )	$l$ (nm)	$\bar{d} \pm \delta d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ (M $\Omega\text{m}$ )
0,1	7,55 $\pm$ 0,33	8,53 $\pm$ 0,11	0,88 $\pm$ 0,05	3,948 $\pm$ 0,011	61,56 $\pm$ 0,45	47,71	8,00 $\pm$ 2,09	1,84
0,2	7,60 $\pm$ 0,32	8,23 $\pm$ 0,12	0,92 $\pm$ 0,05	3,972 $\pm$ 0,009	62,69 $\pm$ 0,42	51,38	4,66 $\pm$ 0,86	6,22
0,25	7,50 $\pm$ 0,28	8,35 $\pm$ 0,11	0,89 $\pm$ 0,04	3,951 $\pm$ 0,010	61,70 $\pm$ 0,46	44,77	6,40 $\pm$ 1,08	4,37
0,3	7,55 $\pm$ 0,19	8,44 $\pm$ 0,04	0,89 $\pm$ 0,02	3,934 $\pm$ 0,008	60,91 $\pm$ 0,37	47,88	3,72 $\pm$ 0,88	5,21
0,4	7,75 $\pm$ 0,20	8,35 $\pm$ 0,05	0,93 $\pm$ 0,03	3,944 $\pm$ 0,007	61,39 $\pm$ 0,32	45,57	1,09 $\pm$ 0,34	4,36

#### 4.1.2. Caracterizações Térmicas e Ferróicas dos Compostos $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$

Após obtermos corpos cerâmicos densos, monofásicos, com superfícies planas homogêneas, uniforme e de baixa porosidade, o trabalho teve seqüência com as respectivas caracterizações ferroelétricas, ferromagnéticas e piezelétricas e as análises térmicas desses corpos cerâmicos.

As primeiras caracterizações realizadas nos corpos cerâmicos, obtidos das soluções sólidas de  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ , foram as caracterizações ferroelétricas. As curvas de histerese ferroelétrica para essas amostras estão ilustradas pela Fig. 37, de (a) a (e). Essas curvas indicam que as amostras, obtidas neste trabalho, apresentam o comportamento ferroelétrico bastante parecido com o que foi reportado na literatura [48, 56]. O valor de polarização remanescente do composto  $(0,7)\text{BiFeO}_3$ - $(0,3)\text{PbTiO}_3$ , ( $0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) que foi apresentado nas Fig. 37 (d) e (f), é muito próximo do valor de polarização remanescente ( $0,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) reportado para as amostras de composição nominal  $(0,67)\text{BiFeO}_3$ - $(0,33)\text{PbTiO}_3$ , que foram processadas por T.P. Comyn e colaboradores através do método cerâmico convencional [56]. No entanto, as curvas de histerese ferroelétrica (Fig. 37) possuem formas arredondadas, o que pode estar indicando a presença de processos condutivos não identificados nas amostras, que aumentam artificialmente os valores de polarização remanescente. O comportamento da polarização remanescente em função da concentração de  $\text{PbTiO}_3$  está ilustrado na Fig. 37 (f). Esse comportamento indica que a polarização remanescente tem tendência de diminuir com o aumento da concentração de  $\text{PbTiO}_3$ . No entanto, esperávamos que a polarização aumentasse com o aumento da concentração de PT, pois este último possui uma polarização remanescente maior que a do  $\text{BiFeO}_3$ . Nesse sentido, os processos condutivos podem estar fazendo com que compostos com menor concentração de PT

apresentem os maiores valores de polarização remanescentes. Assim, o maior valor de polarização remanescente obtido neste trabalho foi para o composto  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$  ( $\sim 2,7 \mu C/cm^2$ ), que é a amostra que apresenta a menor resistividade elétrica. O comportamento do campo coercitivo,  $E_C$ , está ilustrado na Fig. 37 (f). O campo coercitivo, com exceção de seu menor valor (1,24 kV/cm) obtido para a amostra  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , parece aumentar com o aumento da concentração de PT. Tal comportamento anômalo não deve estar associado à tamanhos de grão, pois quanto menores forem os grãos, menores serão os domínios ferroelétricos, fazendo com que o campo coercitivo seja diminuído. Observando os valores de tamanhos médios de grão listados na Tabela 6, podemos notar que esses valores seguem uma tendência contrária à dos campos coercitivos reportados na Fig. 37 (f). Neste sentido, acreditamos que os efeitos relacionados à resistividade elétrica das amostras provavelmente também influenciaram os resultados relacionados aos campos coercitivos.

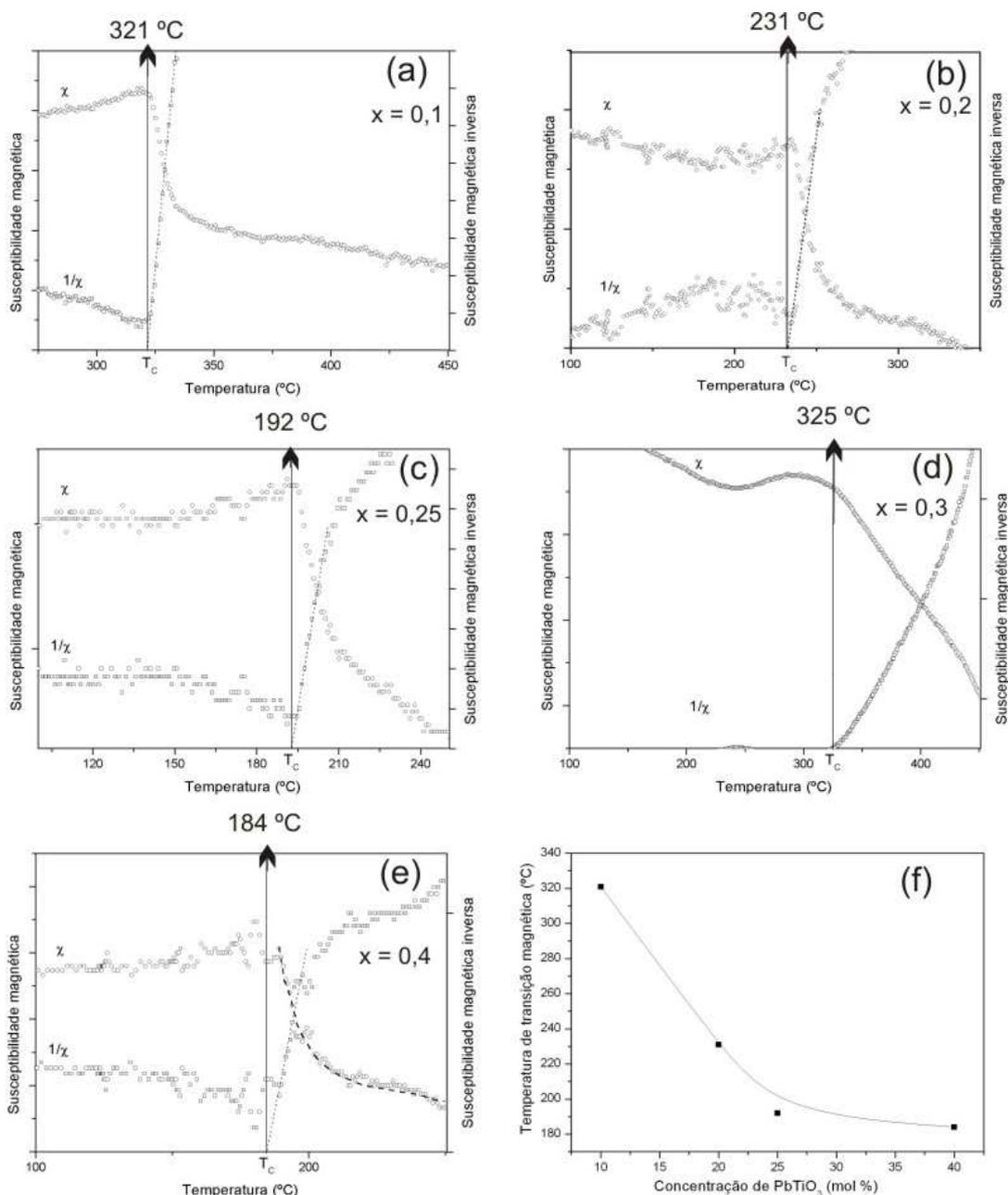


**Fig. 37** Curvas de histerese elétrica obtidas das amostras de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  a 60 Hz. (a)  $(0,9)\text{BiFeO}_3-(0,1)\text{PbTiO}_3$ ; (b)  $(0,8)\text{BiFeO}_3-(0,2)\text{PbTiO}_3$ ; (c)  $(0,75)\text{BiFeO}_3-(0,25)\text{PbTiO}_3$ ; (d)  $(0,7)\text{BiFeO}_3-(0,3)\text{PbTiO}_3$ ; (e)  $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ ; (f) Curvas de polarização e de campo coercivo em função da concentração de  $\text{PbTiO}_3$ .

Como discutido na seção 2.1.2.6, as análises a cerca da natureza magnética dos materiais podem ser realizadas através de sua curva inversa da susceptibilidade magnética. Essas análises, para as soluções sólidas de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , não foram encontradas reportadas na literatura. Para realizar essas análises, medimos a magnetização do composto em função da temperatura, e a partir desses dados determinamos a susceptibilidade magnética de acordo com a Eq. 1 (pág. 20). A Fig. 38 ilustra o comportamento das curvas de susceptibilidade magnética e de sua inversa para as soluções sólidas de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  obtidas neste trabalho. As

análises, que tinham por finalidade discutir o comportamento magnético das amostras, foram realizadas com grande dificuldade devido ao baixo sinal de resposta magnética das amostras, que é natural dos materiais compostos das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  [58, 70]. Estas anomalias podem ser devidas não somente ao baixo sinal de resposta das amostras, mas também a baixa resolução, para este caso, do equipamento de medida que foi um magnetometro de amostra vibrante LakeShore 7307-7Inch. Essas análises, realizadas neste trabalho de forma inédita, podem ajudar a conhecermos o verdadeiro estado magnético destes materiais, já que esse ainda não foi estabelecido de forma definitiva. Apesar de não estarem estritamente corretas, devido as dificuldades acima citadas, essas análises nos servirão com guias para apontar o comportamento magnético das amostras.

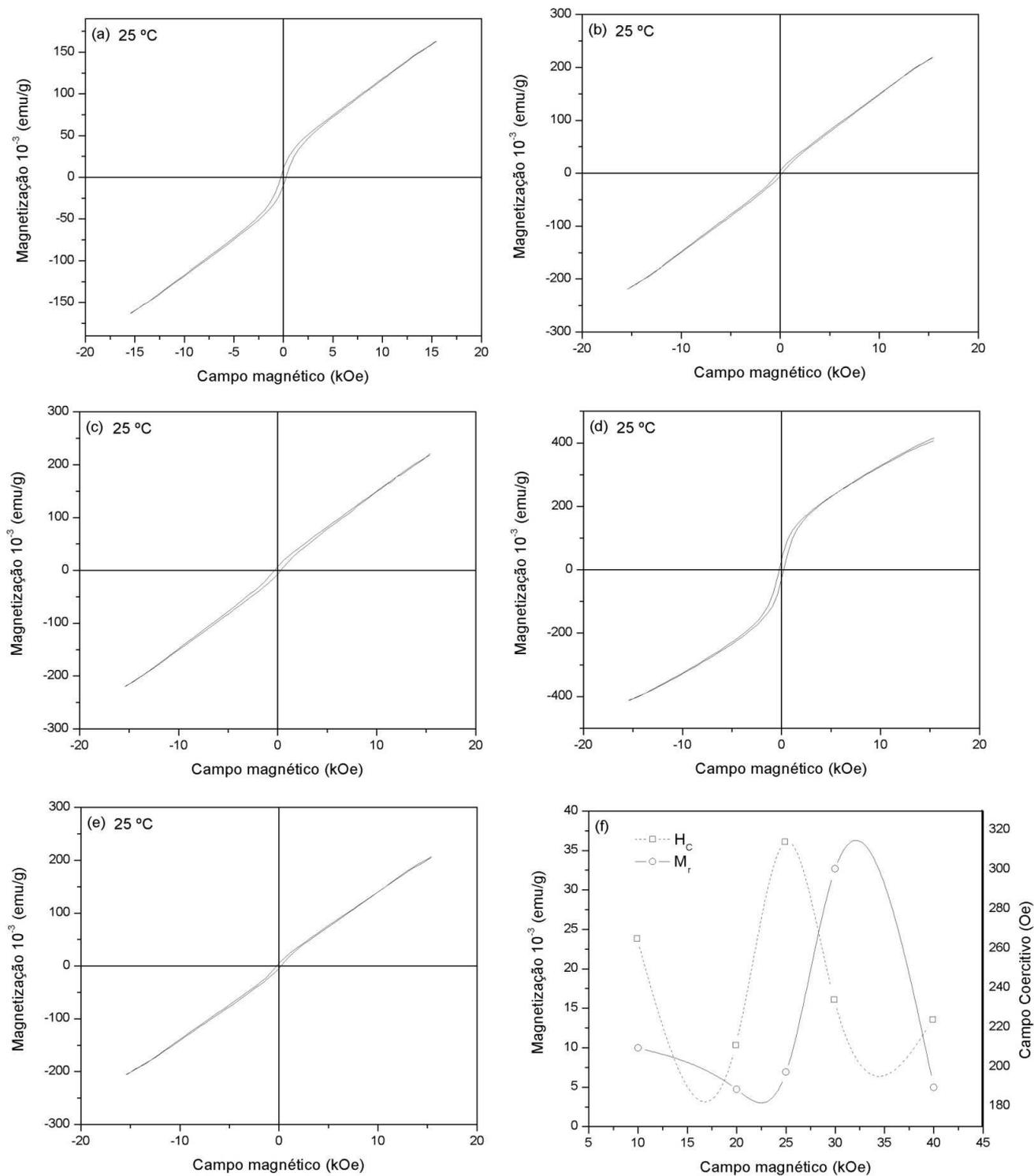
A Fig. 38 revela que, com exceção da amostra de composição  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ , Fig. 38 (d), todas as outras amostras obtidas neste trabalho apresentaram curvas de susceptibilidade magnética e inverso da susceptibilidade magnética com o comportamento dos materiais ferromagnéticos, Fig. 38 (a), (b), (c) e (e). De fato, as curvas de susceptibilidade magnética decaem somente após a transição magnética e a susceptibilidade magnética inversa aumenta linearmente com a temperatura, assumindo o comportamento paramagnético, como discutido na seção 2.1.2.6. O comportamento das respectivas temperaturas de transição ferromagnética-paramagnéticas em função da concentração de PT podem ser observadas na Fig. 38 (f). O que podemos observar é que elas diminuem com o aumento da concentração de  $PbTiO_3$ .



**Fig. 38** Curvas de susceptibilidade magnética e sua inversa em função da temperatura, a campo fixo de 1 kOe. (a)  $(0,9)\text{BiFeO}_3-(0,1)\text{PbTiO}_3$ ; (b)  $(0,8)\text{BiFeO}_3-(0,2)\text{PbTiO}_3$ ; (c)  $(0,75)\text{BiFeO}_3-(0,25)\text{PbTiO}_3$ ; (d)  $(0,7)\text{BiFeO}_3-(0,3)\text{PbTiO}_3$ ; (e)  $(0,6)\text{BiFeO}_3-(0,4)\text{PbTiO}_3$ ; (f) Curvas de temperatura de transição magnética em função da concentração de  $\text{PbTiO}_3$ .

O comportamento magnético, em função do campo magnético aplicado, para as amostras de  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbTiO}_3$  estudadas neste trabalho, está ilustrado na Fig. 39. Os compostos apresentam magnetização induzida em baixos campos e pequenas curvas de histerese magnética. Essas curvas magnéticas, apesar de pequenas, indicam um possível comportamento

ferromagnético fraco destas amostras, como discutido por N. Wang e colaboradores [54]. Porém a magnetização observada tende a aumentar com o aumento do campo aplicado, não saturando. Este é um comportamento típico de materiais antiferromagnéticos, como apontado por J. Cheng e colaboradores [58]. Entretanto, é possível que a magnetização alcance a saturação com a aplicação de campos magnéticos mais elevados. Ainda assim, estudos mais aprofundados realizados com equipamentos que possuam maior resolução e permitam a aplicação de campos magnéticos mais elevados, deverão ser realizados no sentido de se investigar cautelosamente a natureza magnética destes compostos. A Fig. 39 (f) ilustra o comportamento da magnetização remanescente e do campo coercitivo em função da concentração de  $PbTiO_3$ . Com exceção da amostra do composto  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ , a magnetização remanescente não apresentou grandes variações com a concentração de  $PbTiO_3$ . O campo coercitivo também não sofreu grandes variações com a concentração de  $PbTiO_3$ .

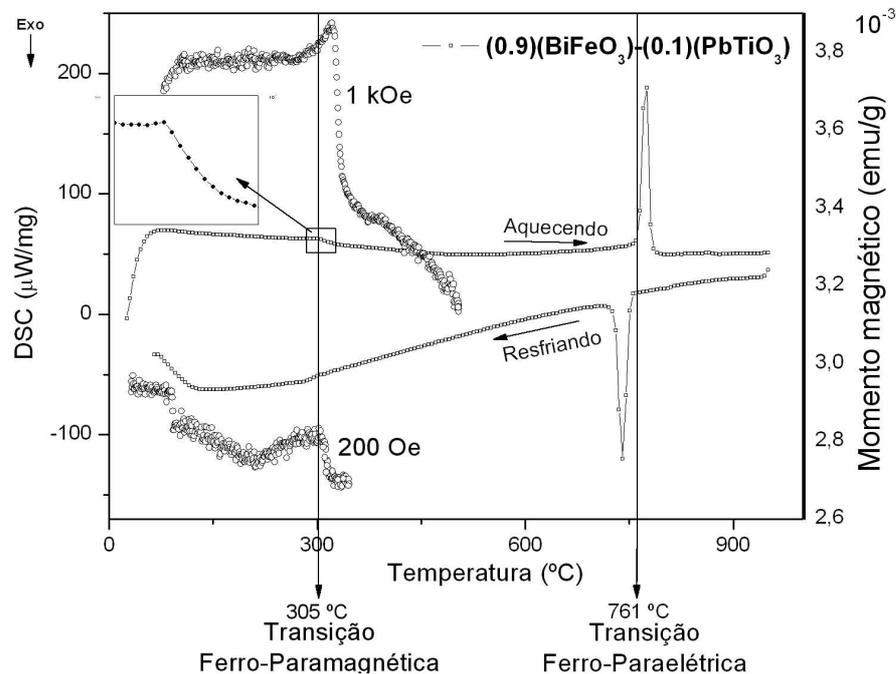


**Fig. 39** Curvas de magnetização das amostras de BF-PT em função do campo magnético aplicado. (a)  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ ; (b)  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ ; (c)  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$ ; (d)  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ ; (e)  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ ; (f) Magnetização em função da concentração de  $PbTiO_3$ .

As temperaturas de transição ferro-paramagética e ferroelétrica-paraelétrica das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , foram observadas através do emprego da técnica de análise térmica diferencial por varredura de temperatura (DSC). As medidas de magnetização em função da temperatura foram associadas as medidas por DSC para confirmar que as transições observadas eram transições magnéticas. As temperaturas de transições ferro-paramagética das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  já foram observadas anteriormente através de estudos das curvas de magnetização em função da temperatura [42, 69] e também por espectroscopia Mössbauer [43]. Da mesma forma a transição ferroelétrica-paraelétrica também foi observada através das análises estruturais (parâmetros de rede) em função da temperatura [42] e das medidas dielétricas em função da temperatura [48, 54, 56]. Entretanto, a obtenção das temperaturas de transições ferro-paramagética e ferroelétrica-paraelétrica através da análise térmica diferencial por varredura de temperatura, realizadas neste trabalho, é um estudo pioneiro para as soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ . As curvas de DSC foram realizadas monitorando tanto o aquecimento das amostras quanto seu resfriamento. Podemos identificar transições reversíveis através das análises por DSC observando se as transições que ocorrem no aquecimento das amostras também ocorrem no seu resfriamento, na mesma região de temperatura. Como as transições que buscamos observar (ferromagnética-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica) são ambas reversíveis, as curvas de DSC monitoradas no aquecimento e no resfriamento das amostras podem identificar essas transições. As curvas de magnetização em função da temperatura, que estão associadas as curvas de DSC, foram realizadas com a aplicação de dois campos magnéticos distintos, 200 Oe e 1kOe. O procedimento padrão, de medida das curvas magnéticas como função da temperatura, é realizado com baixos campos magnéticos, pois a aplicação de altos campos mantém os domínios magnéticos alinhados por temperaturas superiores, alterando as reais temperaturas de transição magnética. No entanto, os materiais que são alvos de estudos deste trabalho possuem resposta magnética baixa. Por esse motivo é necessário a aplicação de altos campos magnéticos, o que faz com que haja resolução nas curvas de magnetização, para que possamos observar com clareza as transições magnéticas que ocorrem.

As análises associadas das curvas de DSC com as curvas de magnetização em função da temperatura, para a amostra do composto  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ , estão ilustradas na Fig. 40. Uma mudança na linha de base, da curva de DSC, é observada na temperatura de 305 °C. Para que possamos observar a transição que ocorre nessa temperatura (305 °C) com maior clareza, a resolução do gráfico foi aumentada no quadro inscrito na Fig. 40. Essa mudança pode esta

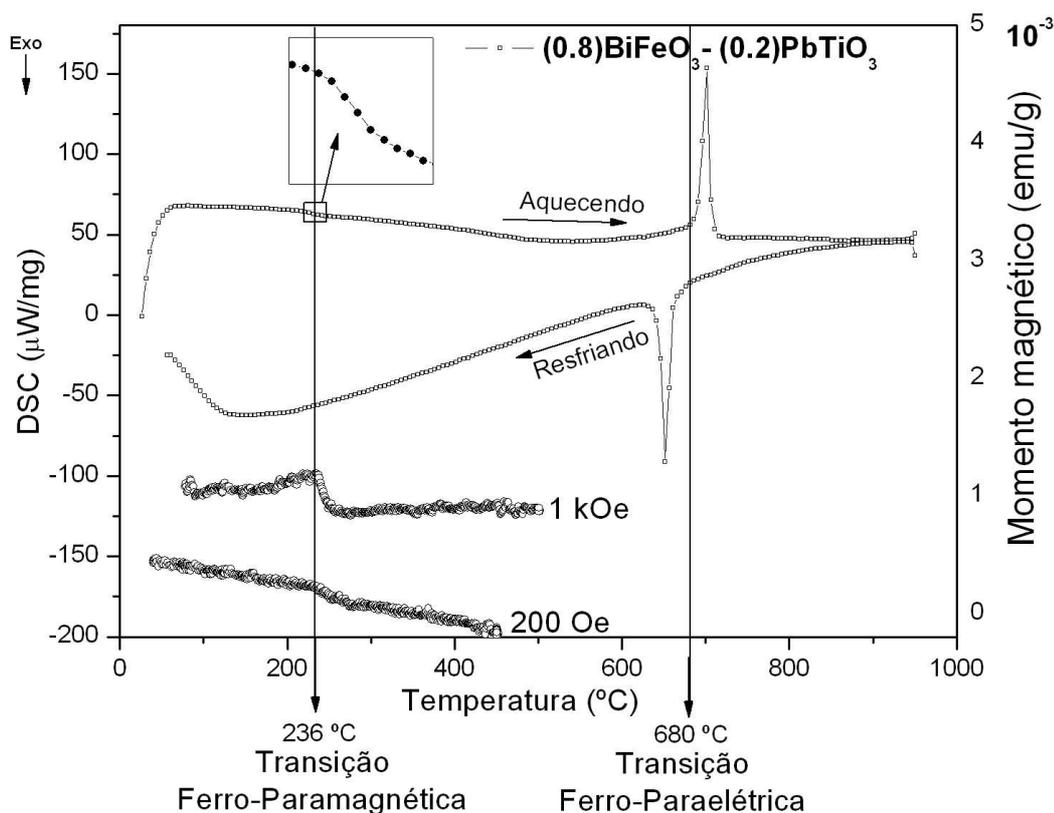
associada com a transição ferromagnética-paramagnética. De fato, a transição magnética que ocorre nas curvas de magnetização como função da temperatura, que também são apresentadas na Fig. 38 elimina qualquer dúvida quanto a natureza da transição envolvida na mudança da linha de base que é observada na curva de DSC. Assim, como as amostras foram classificadas como prováveis ferromagnéticas, através da análise por susceptibilidade magnética Fig. 38, a temperatura que ocorre a mudança na linha de base é a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética, temperatura de Curie ( $T_C$ ) ferromagnética. Na Fig. 40, duas curvas de magnetização em função da temperatura foram apresentadas, em razão do motivo discutido acima. Podemos observar que a curva de magnetização obtida com o campo magnético de 200 Oe apresenta a transição magnética exatamente na mesma temperatura de transição observada na curva de DSC (305 °C). No entanto, na curva de magnetização obtida com campo de 1 kOe, a transição observada é em uma temperatura ligeiramente acima, isso ocorre porque o campo magnético manteve os domínios magnéticos alinhados por uma temperatura maior, como discutimos anteriormente. A temperatura de transição magnética observada neste trabalho através das análises conjuntas de DSC e magnetização (305 °C) é próxima da transição observada por C.M. Yagnik e colaboradores [44] (322 °C) através dos estudos por espectroscopia Mössbauer do composto  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$ . A curva de DSC também apresenta uma transição reversível na temperatura de 761 °C que envolve calor latente. Essa transição é observada através de um pico endotérmico na curva de DSC, que absorve calor para transitar. As transições que envolvem calor latente comumente são as transições estruturais. Então, como a transição ferroelétrica-paraelétrica é reversível, acompanhada de uma mudança estrutural que ocorre, para este caso, de uma estrutura com simetria romboédrica para uma simetria cúbica e como para a composição  $(0,9)BiFeO_3-(0,1)PbTiO_3$  essa transição já foi reportada através de análises estruturais por DRX ocorrendo na temperatura de 795 °C [42] podemos afirmar que a transição que observamos na curva de DSC é a transição ferroelétrica-paraelétrica e a temperatura (761 °C) em que essa ocorre é a temperatura de Curie ferroelétrica.



**Fig. 40** Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.

As curvas de DSC, juntamente com as curvas de magnetização em função da temperatura, para a amostra  $(0,8)BiFeO_3-(0,2)PbTiO_3$ , estão ilustradas na Fig. 41. A transição ferromagnética-paramagnética foi observada através da mudança na linha de base, que também é reversível, da curva de DSC na temperatura de 236 °C. Para que possamos observar a transição que ocorre nessa temperatura (236 °C) com maior clareza, a resolução do gráfico foi aumentada no quadro inscrito na Fig. 41. Essa transição foi confirmada através das medidas de magnetização em função da temperatura, que a campo magnético de 200 Oe aparece muito sutilmente. Porém, a medida de magnetização obtida com campo magnético de 1 kOe a transição é claramente observada. Como o caráter ferromagnético das amostras obtidas neste trabalho foi observado nas análises de susceptibilidade magnética Fig. 38, a transição observada aqui é a transição ferromagnética-paramagnética e a temperatura em que ocorre (236 °C) é a temperatura de Curie ferromagnética. A temperatura  $T_C$  aqui observada (236 °C) é bastante próxima da  $T_C$  observada por M.C. Yagnik e colaboradores (222 °C) [44]. Uma transição reversível que envolve calor latente é também observada nas curvas de DSC através de um pico endotérmico na temperatura de 680 °C. Essa transição é associada a transição ferroelétrica-paraelétrica, que já foi reportada

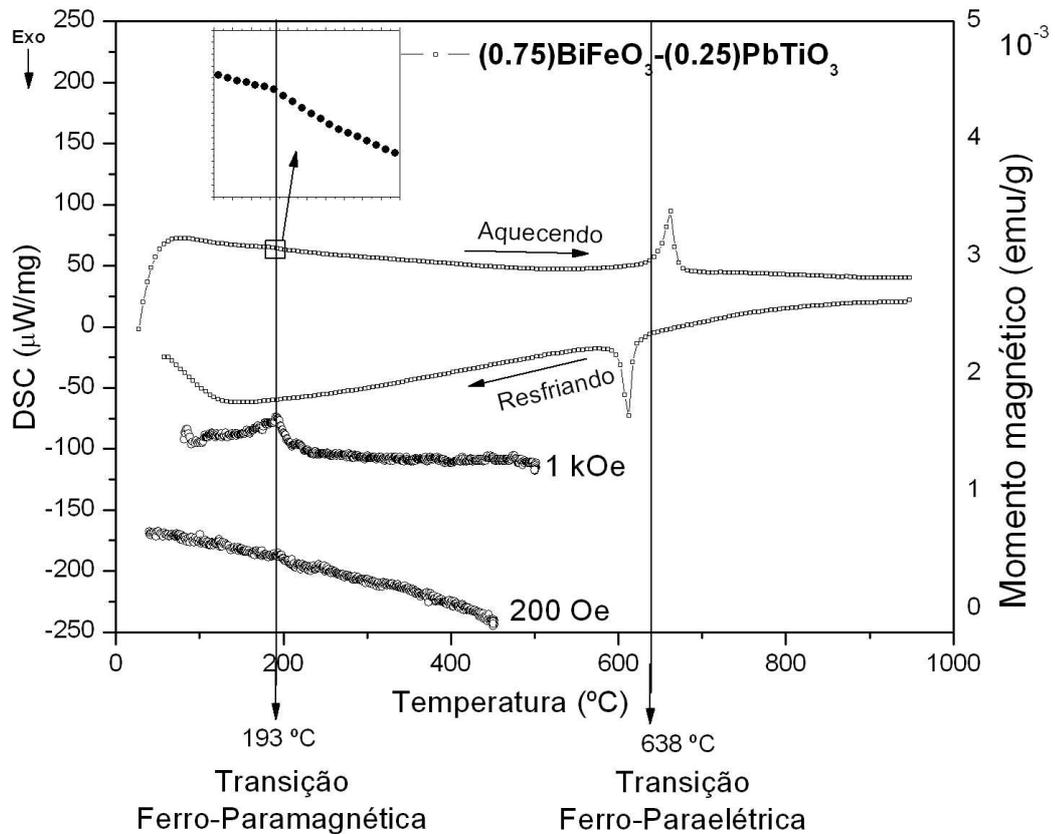
por S.A. Fedulov e colaboradores[42] ocorrendo na temperatura de 780 °C. Assim, o pico endotérmico observado pelas curvas de DSC, monitorando as amostras quando essas são aquecidas, é referente a transição da estrutura com simetria romboédrica para a simetria cúbica, que ocorre junto à transição ferroelétrica-paraelétrica. Da mesma forma, o pico exotérmico observado, quando as amostras são resfriadas, é referente a transição da simetria cúbica para a romboédrica, acompanhada da transição para-ferroelétrica.



**Fig. 41** Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a  $950^\circ\text{C}$  por 10 minutos.

A Fig. 42 ilustra as curvas de DSC e as curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra  $(0,75)\text{BiFeO}_3-(0,25)\text{PbTiO}_3$ . A transição ferromagnética-paramagnética praticamente não é observada pela curva de DSC. No entanto, para podermos observar essa, a resolução do gráfico teve de ser aumentada (quadro inscrito na Fig. 41). A perda de resolução na curva de DSC pode ser devido ao aumento da concentração do  $\text{PbTiO}_3$ , que é um material com muito baixa resposta magnética. No entanto, a transição ferromagnética-paramagnética foi observada claramente através das curvas de magnetização em função da

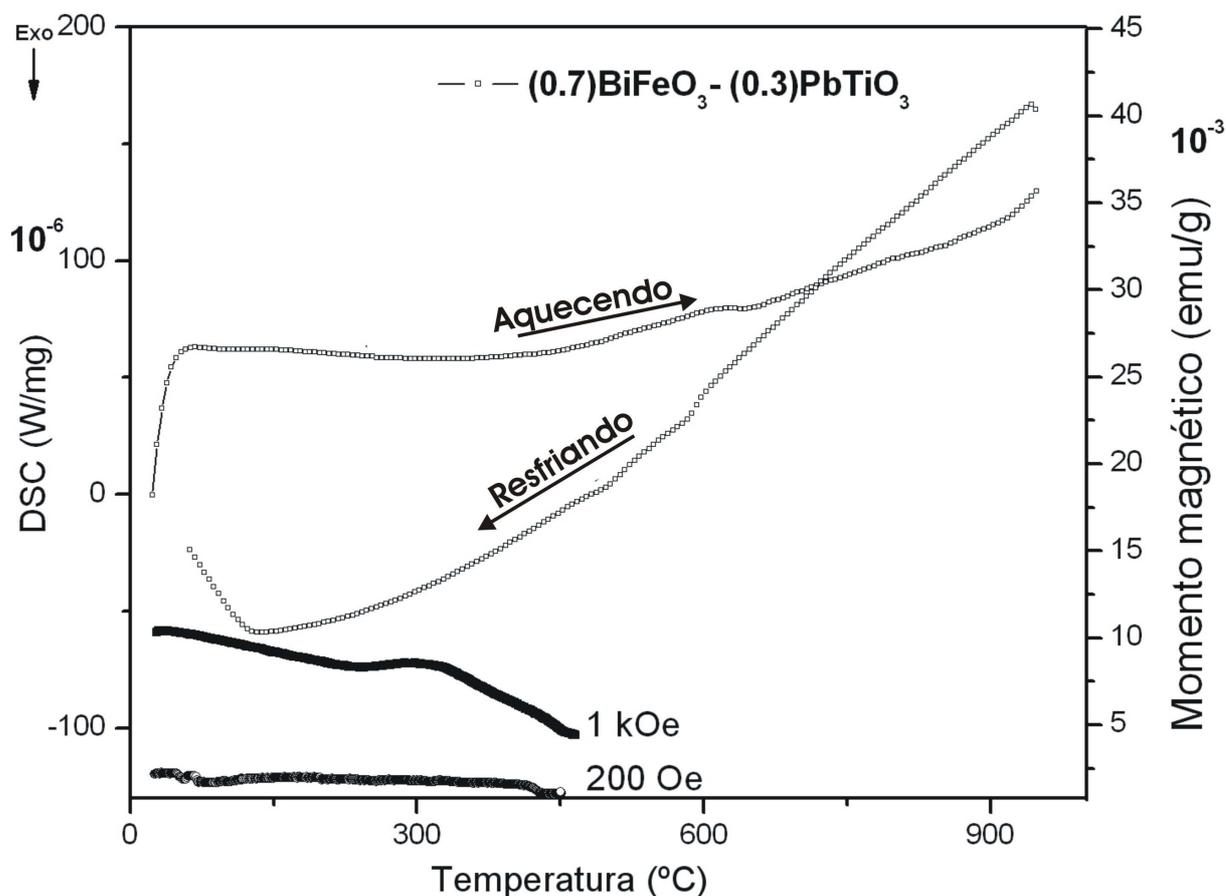
temperatura. Assim, apesar da transição magnética ser observada muito discretamente na curva de magnetização obtida com campo magnético aplicado de 200 Oe, essa transição é bastante evidente na curva de magnetização obtida com campo magnético de 1 kOe. A temperatura de Curie observada nas curvas de magnetização para a amostra de composição  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  ocorrem na temperatura de 193 °C. Essa temperatura é muito próxima da  $T_C$  observada por M.C. Yagnik e colaboradores [44] (185 °C) para uma amostra de composição nominal  $(0,74)BiFeO_3-(0,26)PbTiO_3$ . Também é muito próxima da temperatura  $T_C$  observada nas curvas de inverso da susceptibilidade magnética (192 °C), Fig. 38. Assim como nas demais composições já analisadas neste trabalho por DSC, as curvas de DSC obtidas para essa composição apresentam um pico endotérmico reversível referente a uma transição estrutural. Para essa composição, como existe a coexistência de duas simetrias é uma transição da simetria romboédrica/tetragonal para a cúbica. Esta temperatura está associada a transição ferroelétrica-paraelétrica e ocorre a 638 °C, temperatura de Curie ferroelétrica. Especificamente para a composição  $(0,75)BiFeO_3-(0,25)PbTiO_3$  não foram encontrados dados reportados na literatura referentes a transição ferroelétrica-paraelétrica.



**Fig. 42** Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.

As curvas de DSC assim como as curvas de magnetização em função da temperatura, para a amostra  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$ , estão ilustradas na Fig. 43. O comportamento destas curvas é completamente anômalo. Nenhuma das transições, ferro-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica, foram observados nestas curvas. Essa mesma anomalia vem ocorrendo nas medidas que envolveram a magnetização. Nas curvas de histerese magnética, a amostra de composição  $(0,7)BiFeO_3-(0,3)PbTiO_3$  se comportou diferente das demais amostras, apresentando uma magnetização maior que as demais em baixos campos. Para que as curvas apresentem o comportamento que foi observado, duas explicações são possíveis: A amostra poderia estar apresentando o comportamento diamagnético, o qual não sofre nenhuma transição magnética em função da temperatura. No entanto, para essa amostra, uma pequena histerese ferromagnética é observada nas curvas de magnetização em função do campo magnético, Fig. 39 (d), o que inviabiliza essa hipótese. E também deveria estar associado a esse comportamento diamagnético uma estrutura completamente simétrica, como a cúbica, pois as transições ferroelétrica-

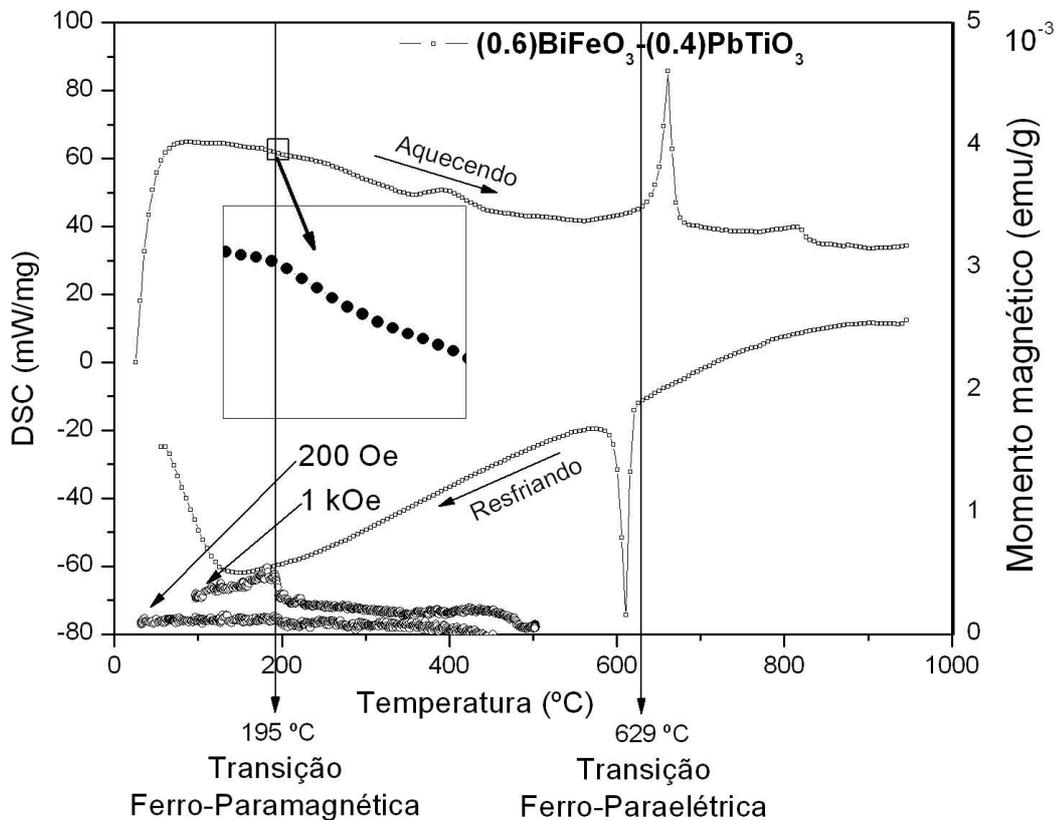
paraelétrica também não são observadas aqui; A outra hipótese é que as transições ferro-paramagética e ferroelétrica-paraelétrica encontram-se fora da faixa de temperatura analisadas neste trabalho. Porém, as temperaturas de transições ferro-paramagética e ferroelétrica-paraelétrica são comumente reportadas encontrando-se na faixa de temperatura investigada no presente trabalho [42, 44, 48, 54, 58 e 69]. Todavia, estudos mais apurados das curvas de DSC, varrendo uma faixa maior de temperatura, deverão ser utilizados para tentarmos observar alguma transição de fases.



**Fig. 43** Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.

Por fim, a Fig. 44 ilustra a associação das curvas de DSC e das curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  que tiveram o propósito de revelar as temperaturas de transições ferromagnética-paramagnética e ferroelétrica-paraelétrica deste composto. A transição ferromagnética é observada pela curva de DSC somente com o aumento da resolução desta (quadro inscrito na Fig. 44) provavelmente em função da alta

concentração do  $PbTiO_3$ . Todavia, a transição ferromagnética-paramagnética foi observada com clareza através das curvas de magnetização em função da temperatura, sendo muito discreta na curva de magnetização obtida com campo magnético aplicado de 200 Oe e relativamente bem destacada na curva de magnetização obtida com campo magnético de 1 kOe. A temperatura que ocorre a transição, temperatura de Curie ( $T_C$ ), é a temperatura de 195 °C. Essa temperatura está ligeiramente diferente da  $T_C$  (250 °C) encontrada por S.A. Fedulov e colaboradores [42] para amostras dessa mesma composição. No entanto, a  $T_C$  obtida aqui é muito próximo da obtida pelas análises da susceptibilidade magnética (184 °C), Fig. 38. A transição ferroelétrica-paraelétrica também foi observada nas curvas de DSC ocorrendo na temperatura de 629 °C. Essa temperatura é bastante próxima da temperatura de transição ferroelétrica (650 °C) que encontrou S.A. Fedulov e colaboradores [42] para a mesma composição. Na curva de DSC monitorado no aquecimento da amostra, Fig. 44, podemos observar duas regiões anômalas, uma aproximadamente em 400 °C e outra em 800 °C. Essas anomalias, não são reversíveis, podendo ter sido causadas por algum material agregado as amostras ou uma oscilação na resolução do equipamento de medida. Outra hipótese é que estas anomalias possam ser as transição  $T_C$  e  $T_N$  (cujas temperaturas coincidem com as temperaturas das anomalias presentes na Fig. 44) proveniente de alguma quantidade restante do precursor  $BiFeO_3$ , já que estas medidas foram realizadas em amostra pré sinterizadas por apenas 10 min.



**Fig. 44** Análise térmica diferencial por varredura de temperatura e curva de magnetização em função da temperatura obtida da amostra pré sinterizada a 950 °C por 10 minutos.

As temperaturas das transições ferroelétrica-paraelétrica como função da concentração de  $PbTiO_3$ , observadas através das análises associadas das curvas de DSC e das curvas de magnetização em função da temperatura para as amostras das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , estão ilustradas na Fig. 45. O que claramente observamos é que a temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica diminui com o aumento da concentração de  $PbTiO_3$ . Esse comportamento era esperado, pois a temperatura de transição ferroelétrica, 490 °C [91], do composto  $PbTiO_3$  é menor que a do  $BiFeO_3$ , 830 °C [4, 11]. Assim, podemos observar que ambas as temperaturas de transições, ferroelétrica-paraelétrica e ferromagnética-paramagnética, apresentam o mesmo comportamento em função da concentração de  $BiFeO_3$ , Fig. 45 e Fig. 38.

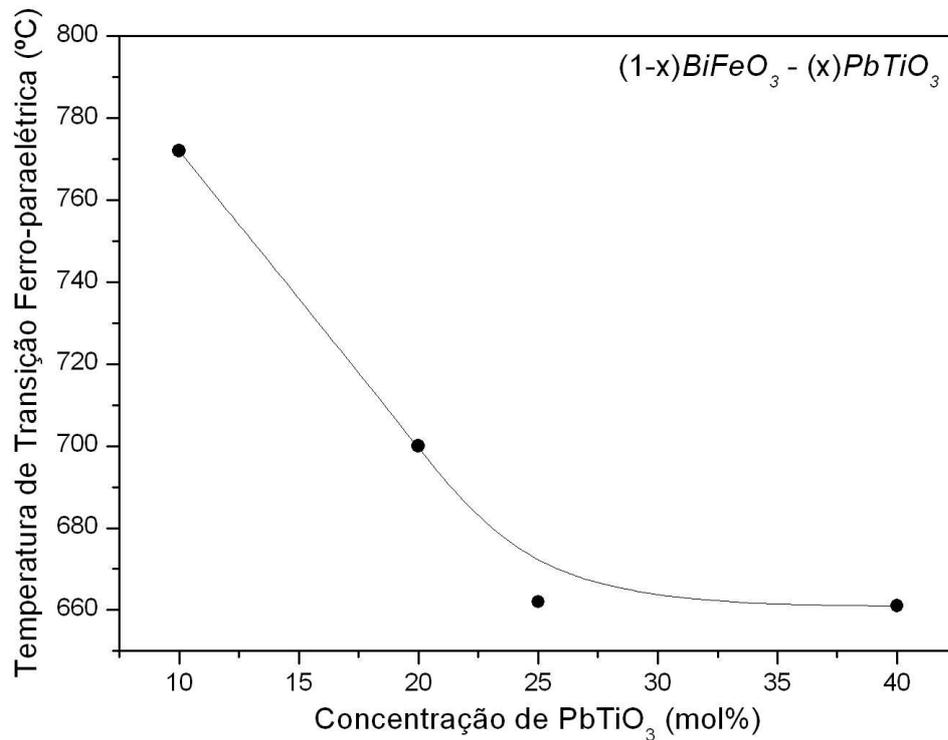


Fig. 45 Curva de temperatura de transição ferroelétrica-paramagnética em função da concentração de  $PbTiO_3$ .

Por fim apresentaremos a seguir os resultados dos coeficientes piezelétricos obtidos neste trabalho  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ . A medida do coeficiente piezelétrico  $d_{33}$  para amostras de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  já havia sido reportado na literatura [55]. Porém, uma completa caracterização piezelétrica para este composto é apresentada neste trabalho de forma inédita. Neste trabalho apresentaremos os coeficientes eletromecânicos (piezelétricos, elásticos e os fatores de acoplamento) assim como apresentaremos também as medidas das constantes dielétricas e os resultados de espectroscopia de impedância, de onde foram extraídos os coeficientes.

As caracterizações piezelétricas, que foram realizadas neste trabalho, foram realizadas somente nas amostras de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ . Isso se deve ao fato de que as demais composições, sinterizadas e estudadas neste trabalho, não suportam a aplicação dos altos campos elétricos ( $\sim 2$  kV/mm dc), que são necessários para se polarizar tais amostras (ver seção 2.1.4.3). O fato das amostras não suportarem os altos campos elétricos não está relacionado somente a resistividade das amostras, como foi discutido por T.P. Comyn e colaboradores [55], mas pode estar vinculado também com a microestrutura, porosidade interna e possíveis fases não

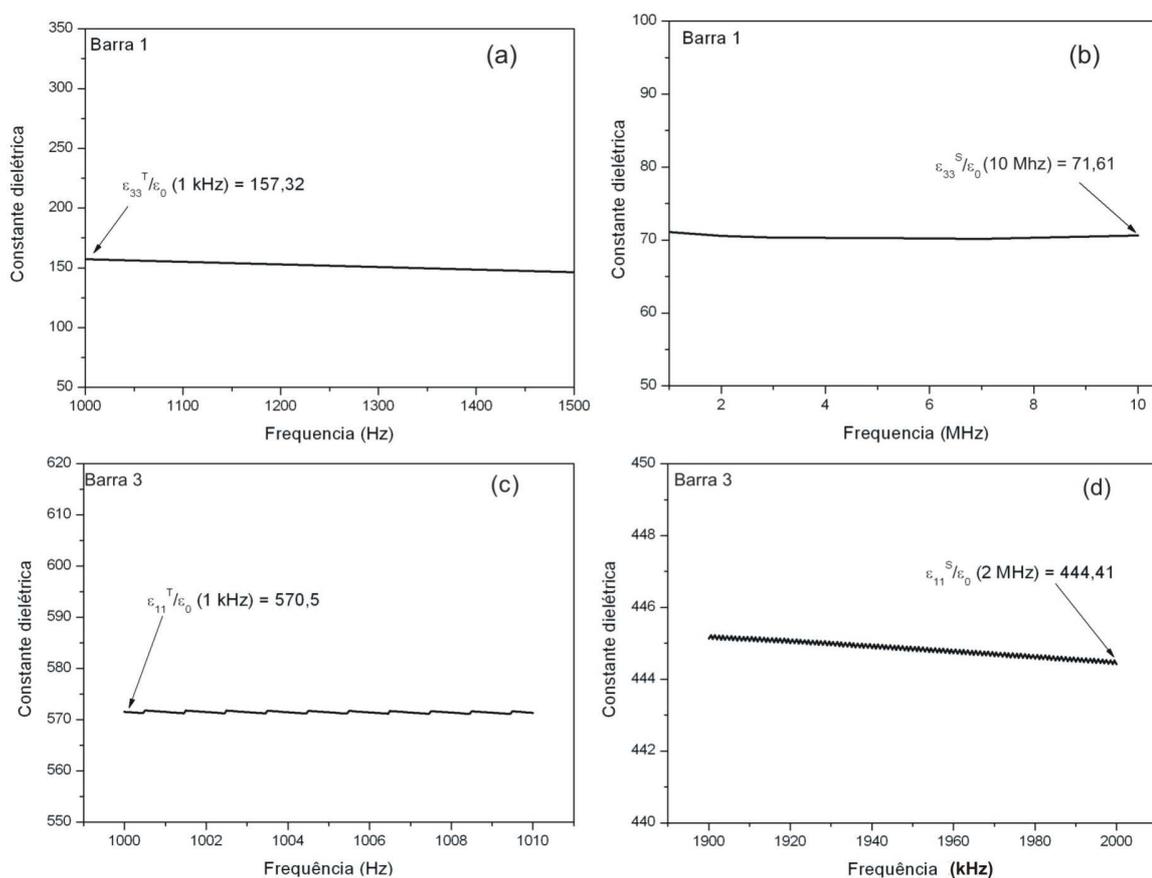
identificáveis agregadas aos contornos de grão. Poros internos podem se tornar caminhos de maior condução elétrica quando as amostras são submetidas aos altos campos elétricos. Dessa forma, corpos cerâmicos com porosidade interna não suportariam altos campos elétricos. Então, a amostra de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  não foi a que obteve maior resistividade (ver Tabela 6), mas foi a que obteve a menor porosidade interna, como podemos ver nas análises das superfícies de fraturas por MEV (Fig. 31 (f), Fig. 32 (f), Fig. 33 (f), Fig. 34 (f) e Fig. 35 (f)). Outra possibilidade para o fato das amostras não terem suportado os altos campos elétricos no processo de polarização, é que a provável existência de fases não identificadas aos contornos de grão possam ter se tornado caminhos de maior condução elétrica. Isso explicaria também as fraturas intergranulares ocorrendo nessas amostras observadas nas análises por MEV das superfícies de fratura, como discutido anteriormente (seção 4.1.1 página 60).

Assim, para a obtenção dos coeficientes piezelétricos, que são o foco deste trabalho, quatro amostras foram sinterizadas com os parâmetros de sinterização otimizados. As amostras foram conformadas com formas específicas, três barras (Barra 1, 2 e 3) e um disco (ver seção 2.2.5), para a realização das medidas de impedância por frequência, de onde obtivemos os coeficientes piezelétricos. Também realizamos medidas dielétricas para obtermos as constantes dielétricas das amostras e seus respectivos valores da permissividade dielétrica. Posteriormente, as amostras de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , com formas específicas, foram submetidas a espectroscopia de impedância para a determinação das frequências de ressonância e antirressonância.

As medidas das constantes dielétricas em função da frequência para as amostras, Barra 1 e Barra 3, estão ilustradas na Fig. 46. Essas medidas são realizadas em frequências bem abaixo (na ordem  $10^3$  Hz) e bem acima (na ordem de  $10^7$  Hz) das frequências de ressonâncias fundamentais (na ordem de  $10^5$  Hz), como foi discutido na seção 2.2.5. Estas têm como objetivo obter as permissividades  $\epsilon_{33}$  e  $\epsilon_{11}$  a tensão mecânica, T, e a deformação, S, constantes, as quais serão utilizadas para os cálculos dos coeficientes piezelétricos. Os valores das permissividades dielétricas foram obtidos das constantes dielétricas através da Eq. 20 e estão dispostos na Tabela 7.

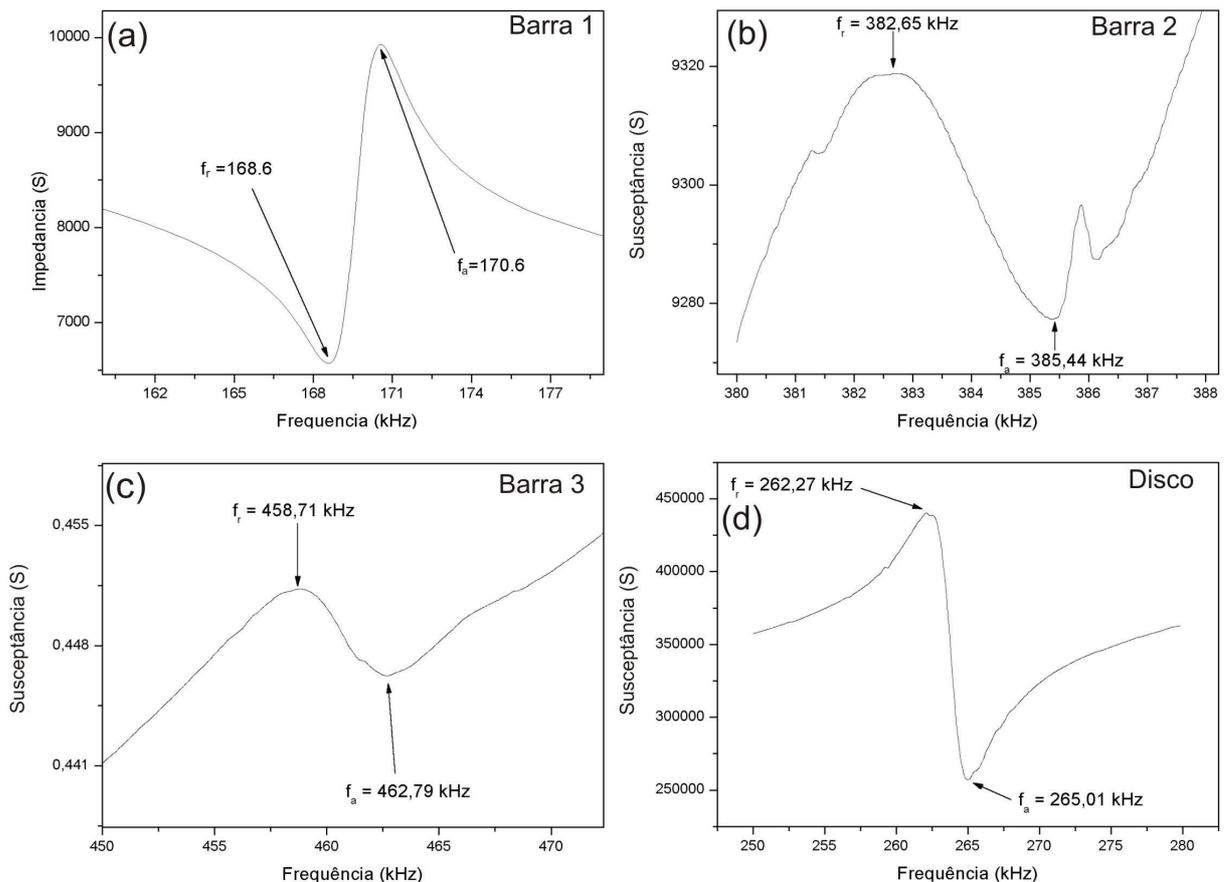
A ressonância fundamental para a amostra Barra 1 ocorreu na frequência de 168 kHz, Fig. 47 (a). Então, as medidas da constante dielétrica desta amostras foram realizadas na faixa de frequência de 1 kHz a 1,5 kHz [ Fig. 46 (a)]. Utilizando os resultados desta medida obtivemos a permissividade  $\epsilon_{33}$  a tensão mecânica constante, que foi obtida a partir do valor da constante

dielétrica a uma frequência de 1 kHz. A medida da constante dielétrica na faixa de altas frequências para a Barra1 foi realizada de 1 MHz a 10 MHz e está ilustrada na Fig. 46 (b). A permissividade  $\epsilon_{33}$ , com deformação constante, foi obtida do valor da constante dielétrica a frequência de 10 MHz. Para a amostra Barra 3, a ressonância fundamental ocorreu a frequência de 458 kHz, Fig. 47 (c). As medidas da constante dielétrica desta amostra foram realizadas na faixa de frequências de 1 kHz a 1,01 kHz. A permissividade  $\epsilon_{11}$  a tensão mecânica constante foi obtida através do valor da constante dielétrica obtida na frequência de 1 kHz, Fig. 46 (c). A medida da constante dielétrica, na faixa de altas frequências para a Barra 3, foi realizada de 1,9 MHz a 2 MHz, Fig. 46 (d). A permissividade  $\epsilon_{11}$ , a deformação constante, foi obtida na frequência de 10 MHz.



**Fig. 46** Curvas das constantes dielétricas em função da frequência obtidas dos corpos cerâmicos com os parâmetros de sinterização otimizados. (a) Barra 1 de 1 a 1,5 kHz; (b) Barra 1 de 1 a 10 MHz; (c) Barra 3 de 1 a 1,01 kHz; (d) Barra 3 de 1,9 a 2 MHz;

Os resultados das análises por espectroscopia de impedância das amostras  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , que tiveram por finalidade obter as frequências de ressonância e antiressonância dessas, estão ilustradas na Fig. 47. As amostras com geometrias distintas têm a finalidade de desacoplar os modos de vibrações específicos, como discutido na seção 2.2.5. A impedância em função da frequência para a amostra Barra 1 está ilustrada na Fig. 47 (a). As frequências de ressonância e antiressonância ocorreram a 168 kHz e 170 kHz, respectivamente. A susceptância em função da frequência, para a amostra Barra 2, está ilustrada na Fig. 47 (b). As frequências de ressonância e antiressonância ocorreram a 382 kHz e 385 kHz, respectivamente. Para a amostra Barra 3, as frequências de ressonância e de antiressonância foram observadas a 458 kHz e 462 kHz, respectivamente [Fig. 47 (c)]. As frequências de ressonância e antiressonância, para o disco, ocorrem a 262 kHz e 265 kHz, respectivamente [Fig. 47 (d)].



**Fig. 47** Curvas de impedância por frequência do composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ . Medida das frequências de ressonância e antiressonância: (a) Barra 1: L = 4,8 mm, C = 9,9 mm e E = 1,3 mm (b) Barra 2: L = 4,4 mm, C = 9,5mm e E = 2 mm (c) Barra 3: L = 4,0 mm, C = 9,8 mm e E = 1,0 mm (e) Disco d = 0,7 mm e E = 12 mm.

Com as frequências de ressonância e de anti-ressonância, e também com os valores de permissividade obtidos (Fig. 47), calculamos os coeficientes piezelétricos das amostras do composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ . Estes coeficientes estão descritos na Tabela 7. Um coeficiente piezelétrico  $d_{33}$  de 15 pC/N, para corpos cerâmicos de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , foi reportado por T.P. Comyn e colaboradores [54]. Esse valor, é aproximadamente duas vezes maior que o valor do coeficiente piezelétrico  $d_{33} = 7,5$  pC/N, obtido neste trabalho. Essa diferença pode ser atribuída aos efeitos da dopagem com o La nas amostras produzidas aqui, pois esses autores também observaram uma diminuição do coeficiente  $d_{33}$  após a dopagem de suas amostras com Sb.

Os demais coeficientes, assim como o  $d_{33}$ , quando comparados com os coeficientes piezelétricos de compostos comerciais como PZT, por exemplo, são consideravelmente menores. No entanto, alguns coeficientes piezelétricos obtidos neste trabalho apresentaram valores comparáveis e até mesmo superiores do que os obtidos no composto comercial PZT-EC-64 (tipo I). Assim, os coeficientes  $g_{31} = -16 \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1}$  e  $g_{15} = 92 \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1}$  obtidos neste trabalho apresentaram valores superiores aos valores tabelados na literatura para o composto PZT-EC-64,  $g_{31} = -11,1 \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1}$  e  $g_{15} = 39 \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1}$  [87]. Estes valores para os coeficientes  $g$  obtidos neste trabalho viabilizam o emprego do composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  para algumas aplicações práticas. Nas aplicações como transdutores que convertem vibrações mecânicas em energia elétrica, como os transformadores de estado sólido, altos coeficientes  $g$  são necessários para que o material possa ser empregado em tais dispositivos. Os coeficientes  $g$  relacionam a voltagem gerada em um circuito aberto por aplicação de tensão mecânica [6], ou seja, quanto maior for o coeficiente  $g$  maior será a voltagem elétrica gerada nas extremidades do material piezelétrico em questão. Com isso, os coeficientes  $g_{31}$  e  $g_{15}$  obtidos neste trabalho viabilizam os materiais de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  para as aplicações em transdutores mecânicos-voltaicos, como os transformadores de estado sólido. Outro coeficiente obtido neste trabalho, que não apresentou valores maiores que o do PZT, mas apresentou valores muito próximos aos do PZT, foi o coeficiente piezelétrico  $d_{15}$ , como podemos observar na Tabela 6. Materiais com altos valores de coeficiente  $d$ , são utilizados em dispositivos transdutores eletromecânicos, os quais visam converter energia elétrica em mecânica. Assim, o valor do coeficiente  $d_{15}$  obtido neste trabalho, potencializa o composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  para tais aplicações. Outros coeficientes elásticos também foram obtidos com valores maiores que o PZT. Estes coeficientes,

e os demais coeficientes obtidos com valores próximos ou superiores aos do PZT estão listados em negrito na Tabela 7.

**Tabela 7** Valores das constantes elásticas, dielétricas e piezoelétricas, obtidos da amostra de (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub> e valores tabelados da cerâmica de PZT - EC-64 (tipo I). (referencia 89)

Propriedade	Valor obtido para o (1-x)BiFeO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> (x)	Valor tabelado PZT
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	157	1300
$\epsilon_{33}^S / \epsilon_0$	71	635
$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	570	1475
$\epsilon_{11}^S / \epsilon_0$	444	730
k <sub>31</sub>	0,17	0,33
k <sub>33</sub>	0,14	0,70
k <sub>15</sub>	0,47	0,71
k <sub>t</sub>	0,16	0,51
d <sub>31</sub> (x10 <sup>-12</sup> m/V)	-22	-123
d <sub>33</sub> (x10 <sup>-12</sup> m/V)	7,5	289
d <sub>15</sub> (x10 <sup>-12</sup> m/V)	<b>462</b>	496
g <sub>31</sub> (x10 <sup>-3</sup> Vm/N)	<b>-16</b>	-11,1
g <sub>33</sub> (x10 <sup>-3</sup> Vm/N)	5,4	26,1
g <sub>15</sub> (x10 <sup>-3</sup> Vm/N)	<b>92</b>	39,4
S <sub>11</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	<b>11,5</b>	12,3
S <sub>33</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	2,3	15,5
S <sub>55</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	<b>189,5</b>	39,0
S <sub>11</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	<b>11,2</b>	10,9
S <sub>33</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	2,2	7,90
S <sub>55</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	<b>147,3</b>	19,3
C <sub>11</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	8,6	13,9
C <sub>33</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	<b>43,4</b>	11,5
C <sub>55</sub> <sup>E</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	0,52	2,56
C <sub>11</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	8,9	14,5
C <sub>33</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	<b>44,2</b>	15,9
C <sub>55</sub> <sup>D</sup> (x10 <sup>10</sup> N/ m <sup>2</sup> )	0,66	5,18
T <sub>curie</sub> (°C)	661	320

## Conclusões e Perspectivas

Os corpos cerâmicos das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , com microestruturas homogêneas, e uniformes, de baixa porosidade superficial e interna, e com bom empacotamento dos grãos, foram obtidos neste trabalho empregando-se moagem em altas energias, compactação isostática e tratamentos térmicos (sinterização reativa). Os difratogramas obtidos das amostras sintetizadas ao ar demonstraram que os métodos de síntese, que aqui foram empregados, foram eficientes para proporcionar a obtenção de soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  monofásicas.

Todas as amostras sintetizadas obtiveram densidades relativas e resistividades elétricas suficientes para a realização das caracterizações ferroelétricas. Porém, com exceção da amostra de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , as demais composições não suportaram os altos campos elétricos, que são necessários nos processos de polarização das amostras. Assim, estudos futuros, visando identificar possíveis fases segregadas aos contornos de grão deverão ser realizados para analisar se essas não estão provocando/privilegiando a condução elétrica, o que inviabilizaria as aplicações de altos campos elétricos nestes trabalhos.

A caracterização estrutural revelou que o composto  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , para  $x \sim 0,25$ , está contido na região com o contorno de fases morfotrópico, com simetrias tetragonal e romboédrica, como esperado. No entanto, para composições com  $x > 0,25$ , a quantidade de fase com simetria tetragonal diminui, desaparecendo por completo para  $x = 0,4$ . A dopagem com La pode ser a causa do desaparecimento da fase com simetria tetragonal. Porém, estudos futuros por DRX deverão ser realizados em amostras sem a dopagem de La, para confirmar essa suspeita. Outra perspectiva nesse sentido é mapear o contorno de fases morfotrópico e tentar tornar menos frágeis os corpos cerâmicos com alta concentração de  $PbTiO_3$  com o uso de quantidades menores de La na dopagem. Isso poderá ser alvo de estudos futuros no sentido de se obter corpos cerâmicos das soluções sólidas de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  com alta concentração de  $PbTiO_3$ , mantendo a estrutura tetragonal. Poderemos com esses novos compostos obter coeficientes piezelétricos ainda melhores para as aplicações tecnológicas.

O comportamento das amostras, observado nas curvas de histerese ferroelétrica, revelou que estes possuem o comportamento ferroelétrico com polarização remanescente e campos coercitivos muito próximos dos observados na literatura. As curvas de análise térmica diferencial por varredura de temperatura mostraram que estes materiais possuem altas temperaturas de

transição ferroelétrica-paraelétricas. Quando comparados com materiais comercialmente utilizados, como o PZT-EC-64 (tipo I), por exemplo, podemos concluir que o  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$  tem uma vantagem tecnológica quanto a faixa de temperatura de operacionalidade de dispositivos transdutores eletromecânicos que comumente operam em altas temperaturas.

Analisando as medidas de histerese magnética concluímos que as amostras de  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , obtidas neste trabalho, possuem comportamento ferromagnético fraco, porém a magnetização dessas não satura com o campo magnético aplicado. Os resultados das medidas de suscetibilidades magnéticas corroboram com o comportamento ferromagnético. Entretanto, devido às limitações da resposta magnética das amostras e da resolução do equipamento utilizado nas medidas magnéticas, os estudos de magnetização realizados não foram conclusivos para definir a natureza magnética das amostras. Desta forma, também como perspectivas de estudos futuros, sugerimos estudos de magnetização em função do campo e da temperatura com intervalos e campos magnéticos maiores.

Os coeficientes piezelétricos  $g_{31}$  e  $g_{15}$  determinados para a amostra de composição (0,6)BF-(0,4)PT são maiores que os mesmos coeficientes de materiais comerciais PZT-EC-64 (tipo I), que são os que possuem melhor relação de custo benefício neste seguimento. Com isso podemos concluir que materiais de composição  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$  são os fortes candidatos a comporem dispositivos transdutores eletromecânicos, tais como transformadores de estado sólido.

## Apêndice A – Cálculo de densidades teóricas por difratometria de raios X

O cálculo das densidades teóricas pode ser obtido a partir dos difratogramas de raios-X. Para tanto é necessário que estes estejam devidamente identificados com os respectivos os índices de Miller (hkl) [2] de cada um dos picos de difração. Então, a partir desses difratogramas obtemos o ângulo em radianos que ocorre um pico de difração, de escolha aleatória, com seu respectivo índice de Miller. Com isso podemos obter a distância interplanar  $d$  através da lei de Bragg, citada na

$$2d \sin(\theta_B) = n\lambda$$

Eq. 21

Sendo  $\theta_B$  = ângulo de difração do pico escolhido;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X empregados no DRX;

$n = 1, 2, 3, \dots$

Para encontrarmos a distancia interplanar entre o primeiro e o segundo plano fazemos  $n = 1$ , isolando  $d$  temos:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_B)}$$

Eq. 22

As equações que relacionam o espaçamento interplanar ( $d$ ), os parâmetros de rede ( $a, b, c$ ), os ângulos entre parâmetros ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) e os índices de Miller ( $h, k, l$ ) são encontrados na literatura [78]. Em especial para este trabalho, a equação para as simetria romboédrica é dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2(\alpha) + 2(hk + kl + hl)[\cos^2(\alpha) - \cos(\alpha)]}{a^2[1 - 3\cos^2(\alpha) + 2\cos^3(\alpha)]}$$

Eq. 23

E para a simetria tetragonal a equação é dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \quad \text{Eq. 24}$$

Na equação para o caso da estrutura com simetria romboédrica não é conhecido somente o parâmetro  $a$  e o ângulo  $\alpha$ . Assim temos duas incógnitas e uma equação tornando o sistema impossível de ser resolvido. O que se pode fazer é escolher um outro pico e montar uma outra equação desta, então teríamos um sistema com duas equações e duas incógnitas, que é perfeitamente possíveis de se resolver. Assim resolvendo o sistema proposto, obtemos os parâmetros de rede e os ângulos entre eles. Da mesma forma para a simetria tetragonal desconhecemos os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ . Assim, montamos um sistema com duas equações e duas incógnitas e resolvemos para obtermos os parâmetros  $a$  e  $c$ . Agora podemos calcular o volume da cela unitária através da relação:

$$V = |\vec{a}\vec{b}\vec{c}| \quad \text{Eq. 25}$$

Como os parâmetros de rede e os ângulos entre eles ( $\sim 90^\circ$ ), em uma estrutura romboédrica, são iguais, podemos aproximar o volume deste por um volume de um cubo e calcularmos o volume simplesmente por  $V_C = a^3$ .

Já para uma estrutura com simetria tetragonal o volume pode ser calculado por  $V_C = a^2 \cdot c$ .

Agora é necessário calcular a massa da cela unitária. Para isso precisamos descobrir a contribuição atômica por cela unitária, que comumente está disposta nas fichas JCPDS. Para o caso de uma estrutura romboédrica de  $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PT}$  ( $x = 0$  a  $1$ ) temos a seguinte contribuição atômica por cela unitária:

$$(1-x)(\text{átomos de bismuto}) + (1-x)(\text{átomos de ferro}) + (x)(\text{átomos de chumbo}) + (x)(\text{átomos de Titânio}) + (3)(\text{átomos de oxigênio}) = (1-x)(\text{Bi+Fe}) + (x)(\text{Pb+Ti}) + 3\text{O}$$

Eq. 26

A massa de cada átomo é fornecido pela tabela periódica em g/mol. Para encontrarmos a massa em g basta dividirmos a massa fornecido pela tabela periódica pelo numero de avogrado, como indica a equação abaixo:

$$\left. \begin{aligned}
 \text{Bi} &= \left( 208,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} \right)^{-1} \\
 \text{Fe} &= \left( 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} \right)^{-1} \\
 \text{O} &= \left( 15,9994 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} \right)^{-1} \\
 \text{Ti} &= \left( 47,88 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} \right)^{-1} \\
 \text{Pb} &= \left( 207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{6,022137 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} \right)^{-1}
 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 27}$$

Assim, como exemplo, para (1-x)BF-(x)PT com x = 0,2 teríamos massa por cela unitária  $M_C = 0,516 \cdot 10^{-21}$  g. E com isso a densidade teórica seria simplesmente a razão da massa da cela unitária pelo volume desta cela, como ilustra a equação seguinte:

$$\rho_{teórica} = \frac{M_C}{V_C} \quad \text{Eq. 28}$$

## Apêndice B – Coeficientes piezelétricos

Os cálculos dos coeficientes piezelétricos através da medida das frequências de ressonância,  $f_r$ , e anti-ressonância,  $f_a$ , já estão estabelecidos na literatura [86]. Assim, nos preocuparemos aqui somente em citá-los.

### BARRA 1

$$s_{11}^E = (4\rho C^2 f_r^2)^{-1} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 29}$$

Sendo  $C$  é o comprimento da barra 1

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi f_a}{2 f_r} \tan \left( \frac{\pi \Delta f}{2 f_r} \right) \quad \text{Eq. 30}$$

$$s_{11}^D = s_{11}^E (1 - k_{31}^2) \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 31}$$

$$\epsilon_{33}^T = \text{medido} \left( \frac{F}{m} \right) \quad \text{Eq. 32}$$

$$d_{31} = k_{31} \left( \epsilon_{33}^T s_{11}^E \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{m}{V} \right) \quad \text{Eq. 33}$$

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} \left( \frac{Vm}{N} \right) \quad \text{Eq. 34}$$

$$k_p = k_{31} \left( \frac{1 - \sigma}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 35}$$

Sendo  $\sigma$  a razão de Poisson.

$$s_{12}^E = \frac{2d_{31}}{\epsilon_{33}^T k_p^2} - s_{11}^E \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 36}$$

$$s_{12}^D = s_{12}^E - k_{31}^2 s_{11}^E \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 37}$$

## DISCO

$$c_{33}^D = 4\rho(f_a E)^2 \left( \frac{N}{m^2} \right) \quad \text{Eq. 38}$$

Sendo E – espessura do disco.

$$k_T^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left( \frac{\pi \Delta f}{2 f_a} \right) \quad \text{Eq. 39}$$

..

$$c_{33}^E = c_{33}^D (1 - k_T^2) \left( \frac{N}{m^2} \right) \quad \text{Eq. 40}$$

## BARRA 2

$$s_{33}^D = (4\rho C^2 f_a^2)^{-1} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 41}$$

Sendo C é o comprimento da Barra 2.

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left( \frac{\pi \Delta f}{2 f_a} \right) \quad \text{Eq. 42}$$

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 43}$$

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^E} \left( \frac{m}{V} \right) \quad \text{Eq. 44}$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}^T} \left( \frac{Vm}{N} \right) \quad \text{Eq. 45}$$

$$s_{13}^D = - \left\{ \left[ \frac{(s_{11}^D + s_{12}^D)}{2} \right] \left[ s_{33}^D - \left( \frac{1}{c_{33}^D} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 46}$$

$$s_{13}^E = s_{13}^D + \frac{d_{31} d_{33}}{\epsilon_{33}^T} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 47}$$

### BARRA 3

Equações relacionadas aos modos de cisalhamento

$$\varepsilon_{11}^T = \text{medido} \left( \frac{F}{m} \right) \quad \text{Eq. 48}$$

$$s_{55}^D = (4\rho E^2 f_a^2)^{-1} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 49}$$

Sendo E – espessura da amostra “Barra 3”.

$$k_{15} = \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon_{11}^S}{\varepsilon_{11}^T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 50}$$

$$s_{55}^E = \frac{s_{55}^D}{1 - k_{15}^2} \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 51}$$

$$d_{15} = k_{15} \sqrt{\varepsilon_{11}^T s_{55}^E} \left( \frac{m}{V} \right) \quad \text{Eq. 52}$$

$$g_{15} = \frac{d_{15}}{\varepsilon_{11}^T} \left( \frac{Vm}{N} \right) \quad \text{Eq. 53}$$

$$s_{66}^E = 2 \left( s_{11}^E - s_{12}^E \right) \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 54}$$

$$s_{66}^D = 2 \left( s_{11}^D - s_{12}^D \right) \left( \frac{m^2}{N} \right) \quad \text{Eq. 55}$$

Por fim os coeficientes eletroelásticos podem ser calculados invertendo os coeficientes elásticos:

$$c_{ij} = \frac{1}{s_{ij}} \quad \text{Eq. 56}$$

## Bibliografia

---

- [1] Y. Lin e H. A. Sodano, *Composites Science and Technology*, **68**, 1911–1918 (2008)
- [2] C. Kittel, *Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York - USA, 113-133 (1953)
- [3] R.Ramesh e N.A. Spaldin, *Nature Materials*, **6**, 21-29 (2007)
- [4] C.Ederer e N.A. Spaldin, *Physical Review B*, **71**, 0604011-4 (2005)
- [5] N.A. Spaldin e M. Fiebig, *Science*, **309**, 391-2 (2005)
- [6] W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics*, D.Van Nostrand Company, Inc. New York – USA (1950)
- [7] S. Dong, J.-F. Li, and D. Viehland, *Journal of Materials Science*, **41**, 97-106 (2006)
- [8] R. Herdiera, M. Detalle, D. Jenkins, C. Soyer, D. Remiens, *Sensors and Actuators A*, **148**, 122–128 (2008)
- [9] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate e A. Safari, *Journal of American Ceramic Society*, **80**, 957 (1997)
- [10] B. Praveenkumar, H.H. Kumar, D.K. Kharat, B.S. Murty, *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 31–34, (2008)
- [11] P.Baetting, C. Ederer, and N.A. Spaldin, *Physical Review B*, **72**, 2141051-8 (2005)
- [12] T.L.Burnett, T.P. Comyn, E. Merson, A.J. Bell, K. Mingard, T. Hegarty, and M. Cain, *IEEE Transactions on ultrasonic, ferroelectrics, and frequency control*, **55**, 957-62 (2008)
- [13] T.P. Comyn, T. Stevenson, and A.J. Bell, *IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50Th Anniversary Conference*, 122-5 (2004)
- [14] R.T. Smith, G.D. Achenbach, R. Gerson e W.J. James, *Journal of Applied Physics*, **39**, 70-74 (1968)
- [15] J.-R. Cheng, L.R. Cross, *Journal of Applied Physics*, **94**, 5188-92 (2003)
- [16] L. H. VanVlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Edgar Blücher Ltda, S. Paulo, Brasil (1973)
- [17] W. Y. Shih, H. Luo, H. Li, C. Martorano e W.-H. Shih, *Applied Physics Letters*, **89**, 242913 (2006)
- [18] V.F. Freitas, H.L.C. Grande, S.N. de Medeiros, I.A. Santos, L.F. C´otica, A.A. Coelho, *Journal of Alloys and Compounds*, **461**, 48–52 (2008)
- [19] I.A. Santos , H.L.C. Grande, V.F. Freitas, S.N. de Medeiros, A. Paesano Jr, L.F. Cotica, E. Radovanovic, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 3721–3724 (2006)
- [20] V.F. Freitas e I.A. Santos, *Cerâmica*, **54**, 338-344 (2008)
- [21] V. G. Bhide, M. S. Multani, *Solid State Communications*, **3**, 271-274 ( 1965)
- [22] C.Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, W. J. James, *Solid State Communications*, **7**, 701-704 (1969)
- [23] J.R. Teague, R. Gerson, W. J. James, *Solid State Communications*, **8**, 1073-1074 (1970)
- [24] W. Kaczmarek, Z. Pajak, M. Polomska, *Solid State Communications*, **17**, 807-810 (1975)
- [25] T. Fujii, S. Shimizu, A. Kajima, T. Miyama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **54-57**, 1303-1304 (1986)
- [26] F. Söffge, W. V. Hörsten, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **59**, 135-138 (1986)
- [27] M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, S. V. Suryanarayana, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **188**, 203-212 (1998)
- [28] I. Sosnowska, W. Schäfer, I. O. Troyanchuk, *Physica B: Condensed Matter*, **276-278**, 576-577 (2000)
- [29] F. Gao, X.Y. Qiu, Y. Yuan, B. Xu, Y.Y. Wen, F. Yuan, L.Y. Lv, J.-M. Liu, *Thin Solid Films*, 515 5366-5373 (2007)
- [30] J.B.Neaton, C.Ederer, U.V.Waghmare, N.A.Spaldin, and K.M.Rabe, *Physical Review B*, **71**, 0141131-8 (2005)
- [31] S. W. Lee, K. Bo Shim, K. Ho Auh, P. Knott, *Materials Letters*, **38**, 356–359 (1999)
- [32] S. Zhang, H. Li, M. Li, *Materials Letters*, **62**, 2438–2440 (2008)
- [33] G. Shirane, S. Hoshino e K. Suzuki, *Physical Review*, **80**, 1105 (1950)
- [34] V.G. Bhide, K.G. Deshmukh, M.S. Hegde, *Physica*, **28**, 871-876 (1962)
- [35] L. H. Brixner, *Journal of Solid State Chemistry*, **1**, 59-65 (1969)
- [36] V. A. Russell e C. H. Spink, *Thermochimica Acta*, **19**, 45-54 (1977)
- [37] Y. Matsui, M. okuyama, N. Fujita e M. hamakawa, *Journal of Applied Physics*, **52**, 5107-11 (1981)
- [38] L. Yong, N. Li-Hong, X. Gang, S. Chen-Lu, H. Gao-Rong e Z. Yao, *Physica B: Condensed Matter*, **403**, 3863-3866 (2008)
- [39] J.-M. Zhang, Q. Pang, K.-W. Xu e V. Ji, *Computational Materials Science*, **In Press, Corrected Proof**, Available online 31 October 2008
- [40] V. V. S.S. Sai Sunder, A. Halliyal, and A.M. Umarji, *J. Mater. Res.*, **10**, 1301-06 (1995)
- [41] M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bell, *IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **54**, 2583-86 (2007)

- 
- [42] S.A. Fedulov, P.B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya e Y. N. Venevtsev, *Soviet Physics-Solid State*, **6**, 375-8 (1964)
- [43] C.M. Yagnik, J.P. Canner, R. Gerson e W.J. James, *Journal of Applied Physics*, **40**, 4713-5 (1969)
- [44] C.M. Yagnik, R. Gerson e W.J. James, *Journal of Applied Physics*, **42**, 395-9 (1971)
- [45] A. Kajima, T. Kaneda, H. Ito, T. Fuji, I. Okamoto, T. Kimura e K. Ohdan, *Journal of Applied Physics*, **69**, 3760-4 (1991)
- [46] A. Kajima, T. Kaneda, H. Ito, T. Fuji e I. Okamoto, *Journal of Applied Physics*, **70**, 3663-9 (1991)
- [47] T.Wada, A. Kajima, M. Inoue, T. Fujii e K.I. Arai, *Materials Science and Engineering*, **A217/218**, 414-8 (1996)
- [48] J.-R. Cheng, N. Li e L.R. Cross, *Journal of Applied Physics*, **94**, 5153-7 (2003)
- [49] D.I. Woodward, I. M. Reaney, R.E. Eitel e C.A. Randall, *Journal of Applied Physics*, **94**, 3313-8 (2003)
- [50] T.P. Comyn, S.P. McBride e A.J. Bell, *Material Lettes*, **58**, 3844-6 (2004)
- [51] W.M. Zhu e Z.-G. Ye, *Ceramics International*, **30**, 1435-42 (2004)
- [52] T.L.Burnett, T.P. Comyn, e A.J. Bell, *Journal of Crystal Growth*, **285**, 156-61 (2005)
- [53] M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bell, *Journal of Ceramics society*, **88**, 2608-10 (2005)
- [54] N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov, A. K. Zvezdin, J. F. Li, L. E. Cross e D. Viehland, *Physical Review B*, **72**, 104434 (2005)
- [55] T.P. Comyn, T. Stevenson e A.J. Bell, *Journal de Physique IV*, **128**, 13-17 (2005)
- [56] W.M. Zhu e Z.-G. Ye, *Applied Physics Letters*, **89**, 232904 (2006)
- [57] R. Cheng, S.-w. Yu, G.-j. Zhang, J.-r. Cheng e Z.-y. Meng, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 116-8 (2006)
- [58] J. Cheng, S. Yu, J. Chen e Z. Meng, *Applied Physics Letters*, **89**, 122911 (2006)
- [59] J. Cheng, X.R. Xing, G.R. Liu, J.H. Li e Y.T. Liu, *Applied physics Letters*, **89**, 101914 (2006)
- [60] S.Yu, R. Cheng, G. Zhang, J.Cheng e Z. Meng, *Applied Physics Letters*, **89**, 212906 (2006)
- [61] A.B. K. Njiwa, E. Aulbach e J. Rodel, *Journal of American Society*, **89**, 1761-3 (2006)
- [62] L. Zhang, Z. Xu, L. Cao e X. Yao, *Materials Letters*, **61**, 1130-3 (2007)
- [63] M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bell, *Applied Physics Letters*, **91**, 032901 (2007)
- [64] M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bell, *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, **54**, 2583-6 (2007)
- [65] S. Bhattacharjee, S. Tripathi e D. Pandey, *Applied Physics Letters*, **91**, 042903 (2007)
- [66] T.L.Burnett, T.P. Comyn, E.Merson, A.J. Bell, K. Mingard, T. Hegart e M. Cain, *IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **55**, 957-62 (2008)
- [67] H. Liu e X. Wang, *Solid State Communications*, **147**, 433-5 (2008)
- [68] T.P. Comyn, T.Chakraborty, R. E. Miles e S.J. Milne, *Applied Physics Letters*, **93**, 052909 (2008)
- [69] W.-M. Zhu, H.-Y. Guo e Z.-G. Ye, *Physical Review B*, **78**, 014401 (2008)
- [70] K. Singh, N.S. Negi, R.K. Kotnala, M. Singh, *Solid State Communications*, **148**, 18-21 (2008)
- [71] T.P. Comyn, D.F. Kanguwe, J. He e A. P. Brown, *Journal of European Ceramic Society*, **28**, 2233-8 (2008)
- [72] A. Singh, A. Gupta e R. Chatterjee, *Applied Physics Letters*, **93**, 022902 (2008)
- [73] B.D. Cullity e C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wisley, Massachusetts (1972)
- [74] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma e F. Boey, *Progress in Materials Science*, **53**, 207-322 (2008)
- [75] C. Suryanarayana, *Materials Science*, **46**, 1-184 (2001).
- [76] A.F. Padilha, *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., Curitiba, Brasil (2000)
- [77] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, USA (1984)
- [78] A.F. Padilha e F.A. Filho, *Técnicas de Análises Microestrutural*, Hemus editora LTDA, São Paulo (1985)
- [79] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beamland, *Electron Microscopy and Analysis*, 3<sup>o</sup> E. Taylor & Francis, London (2001)
- [80] P.K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B. V. Amsterdam (1998)
- [81] J.E. Daw, J.L. Rempe, D.L. Knudson, J.C. Crepeau, *Journal of Nuclear Materials*, **376**, 211-215 (2008)
- [82] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuchi, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**, 406-410 (2000)
- [83] S. Foner, *The Review of Scientific Struments*, **30**, 548-557 (1959)
- [84] C.B. Sawyer e C.H. Tower, *Physical Review B*, **35**, 269-73 (1930)
- [85] S.L. Miller, R.D. Nasby, J.R.Schwank, M.S. Rodgers e P.V. Dressendorfer, *Journal of Applied Physic*, **68**, 6463-71 (1990)
- [86] R. Holland e E.P. EERNisse, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, **SU-16**, 173-81 (1969)
- [87] "IRE standards on piezoelectric crystals, 1949", *Proc. IRE* **37**, 1378-95 (1949)

- 
- [88] "IRE standards on piezoelectric crystals: determination of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants – the electromechanical coupling factor, 1958", Proc. **IRE** **46**, 764-78(1958)
- [89] "IRE standards on piezoelectric crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, 1961", Proc. **IRE** **61**, 1161-9 (1961)
- [90] S.-Y. Chu e C.-H. Chen, Materials Research Bulletin, **35**, 2317-24 (2000)
- [91] S. W. Lee, K. Bo Shim, K. Ho Auh, P. Knott, Materials Letters, **38**, 356–359 (1999)