



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Diego Seiti Fukano Viana

**SÍNTESE E PROPRIEDADES FERROICAS DO
COMPOSTO LUFe_2O_4**

Maringá, Fevereiro/2011

Diego Seiti Fukano Viana

**SÍNTESE E PROPRIEDADES FERROICAS
DO COMPOSTO LuFe_2O_4**

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

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá, Fevereiro/2011

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família, pelo apoio e incentivo.

A minha namorada Camila pelo amor e paciência.

Ao Prof. Dr. Ivair A. dos Santos, pela orientação ao longo desses dois anos.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.

Aos amigos que fiz durante a graduação e o mestrado.

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

A CAPES pelo apoio financeiro.

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

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCAR, em especial Bárbara, Picon e a Profa. Dra. Ducinei Garcia pela coorientação.

A todos os colegas de laboratório que na medida do possível sempre me ajudaram.

A todos os outros amigos e colegas que estiveram presentes nesses dois anos.

RESUMO

Nos últimos anos, os materiais multiferróicos magnetoelétricos monofásicos têm despertado um grande interesse da comunidade científica por apresentarem mais de uma propriedade ferróica. O LuFe_2O_4 é um material muito promissor, pois apresenta propriedades físicas que o destacam em meio aos multiferróicos, tais como o efeito magnetodielétrico e a sintonabilidade dielétrica gigantes a temperatura ambiente. Nesse trabalho foi empregada a moagem em altas energias para processar amostras policristalinas de LuFe_2O_4 , visando potencializar as propriedades elétricas e magnéticas do material. O procedimento de obtenção da cerâmica monofásica se deu por dois caminhos, um partindo do pó calcinado e o outro utilizando o método da sinterização reativa. As caracterizações estruturais e microestruturais revelaram a formação de materiais monofásicos para os compostos após a calcinação, enquanto que para as amostras na forma de cerâmica os resultados encontrados revelaram a presença de duas fases espúrias em pequena quantidade. As propriedades elétricas e magnéticas das amostras obtidas revelaram-se similares às encontradas na literatura para monocristais e policristais. No entanto, alguns diferenciais foram observados durante a pesquisa, tais como uma magnetização remanescente e um campo coercitivo menor que aqueles reportados em monocristais. A amostra cerâmica apresentou uma condutividade elétrica elevada a temperaturas acima de, aproximadamente, 210 K devido à presença de fases espúrias condutivas.

ABSTRACT

In recent years, single-phased multiferroic magnetoelectric materials have attracted great interest from the scientific community because they present more than one ferroic property. The LuFe_2O_4 is a very promising material because it has very attractive physical properties, including the giant dielectric tunability and the magnetodielectric effects at room temperature. In this study, we used the high-energy ball milling for processing polycrystalline LuFe_2O_4 samples, aiming to enhance the electrical and magnetic properties of the compound. The procedure to obtain ceramics was characterized by two distinct paths, where one starts from the calcined powders, and the other uses the reactive sintering protocol. The structural and microstructural characterizations revealed the formation of single-phased materials in calcined powders. For ceramics, the results showed the presence of two spurious phases in small amounts. The electrical and magnetic properties of the samples had proved to be similar to those found in the literature for single crystals and polycrystals. However, some differences were observed in this study, such as a remnant magnetization and a coercive field smaller than those observed for single crystals. The ceramic sample showed a high electrical conductivity at temperatures above approximately 210 K due to the presence of spurious phases conductive.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
OBJETIVOS	vi
INTRODUÇÃO	1
1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
1.1 - MULTIFERRÓICOS	5
1.2 - MULTIFERRÓICOS TIPO-1	8
1.2.1 - Perovskitas	9
1.2.2 - “Lone pairs”	9
1.2.3 - Ordenamento de cargas	10
1.3 - MULTIFERRÓICOS TIPO-2	11
1.3.1 - “Spiral type-2 multiferroics”	12
1.3.2 - Tipo-2 multiferróicos com estruturas magnéticas colineares.....	14
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 – ESTRUTURA CRISTALINA E ORDEM ELÉTRICA NO LuFe_2O_4	15
2.2 - ORDEM MAGNÉTICA NO LuFe_2O_4	23
3 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	25
3.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	25
3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	26
3.3 - CARACTERIZAÇÕES DE NATUREZA ELÉTRICA	27
3.3.1 - Determinação da Curva de Histerese Ferroelétrica.....	27
3.3.2 - Caracterização Dielétrica	29
3.3.3 - Caracterização Elétrica – Medidas de Condutividade.....	30
3.3.4 - Caracterização Piroelétrica.....	31
3.4 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	31
3.5 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	32
3.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 - SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL.....	34
4.2 - SINTERIZAÇÃO REATIVA	53
CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS	75

OBJETIVOS

- Obter o composto multiferróico LuFe_2O_4 por meio de uma rota alternativa em relação ao apresentado na literatura;
- Determinar as propriedades elétricas e magnéticas do material;
- Apontar potencialidades;
- Obter corpos cerâmicos densos e caracterizáveis em medidas de caráter elétrico e dielétrico.

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos ferroelétricos, há mais de um século, o estudo desses materiais tornou-se alvo de intensas pesquisas destinadas ao entendimento dos comportamentos do efeito piezoelétrico, polarização, histerese, função dielétrica, deformação e transições de fase [1]. Hoje em dia, os ferroelétricos são aplicados em uma ampla gama de dispositivos, como a confecção de sensores, acopladores, atuadores e memórias não-voláteis [1,2]. Por outro lado, o interesse em materiais ferromagnéticos tornou-se ainda mais marcante com os progressos na manipulação e caracterização de novos materiais, conduzindo a extraordinários incrementos na densidade de armazenamento e velocidade de leitura digital [1]. Sensores, dispositivos de leitura e memórias não-voláteis baseadas em efeitos magneto-resistivos estão disponíveis comercialmente, enquanto outras inovações encontram-se em investigação e desenvolvimento, assim como a memória de múltiplo estado [1].

Recentemente surgiu o interesse em uma nova classe de materiais, os multiferróicos magnetoelétricos, que apresentam simultaneamente propriedades elétricas e magnéticas [1]. Esses materiais possuem extraordinário potencial para aplicações e otimizações de dispositivos baseados nos materiais que são somente ferroelétricos ou ferromagnéticos [1]. A possibilidade do controle do ordenamento magnético com a aplicação de campo elétrico, e vice-versa, dada pelo acoplamento magnetoelétrico, permitirá uma série de inovações no desenho de sensores, processadores e memórias não-voláteis [1,2,3].

Assim, o estudo científico desses sistemas tornou-se essencial e é motivado pela descoberta de novos fundamentos físicos e potenciais aplicações tecnológicas [1,2,3]. No entanto, o número de sistemas conhecidos que apresentam propriedades multiferróicas é reduzido devido às condições singulares de simetria, as quais serão posteriormente descritas, que permitem o aparecimento simultâneo de propriedades magnéticas e elétricas [1,4,5].

Nesse contexto, o LuFe_2O_4 , que é um material multiferróico e pertencente à família RFe_2O_4 , com $\text{R} = \text{Y, In, Sc}$ e do Dy até o Lu, emerge como um potencial candidato a apresentar o multiferroísmo magnetoelétrico a

temperatura ambiente [5]. Esse composto também apresenta o acoplamento magnetoelétrico [5], um efeito gigante de tunabilidade dielétrica à temperatura ambiente [6] e o efeito magnetodielétrico gigante à temperatura ambiente [7,8]. Esse comportamento físico é devido à sua estrutura cristalina, que é formada com o empilhamento alternado de átomos de lutécio, ferro e oxigênio [6]. O LuFe_2O_4 possui simetria romboédrica, com grupo espacial R-3m e parâmetros de rede $a = 3,439 \text{ \AA}$ e $c = 25,258 \text{ \AA}$, determinados para policristal à temperatura ambiente [9]. Nesse material, o ferro possui valência média de +2,5, pois Fe^{+2} e Fe^{+3} ocupam o mesmo sítio na cela unitária [7,8,9]. Devido às duas valências distintas do ferro, ocorre a frustração de carga e surgem também respostas dielétricas muito altas. Por outro lado, a curva de histerese ferroelétrica não pode ser obtida à temperatura ambiente devido ao “electron hopping”, no qual os elétrons podem se mover, “saltar”, de um íon de ferro a outro, devido às valências distintas [5].

O LuFe_2O_4 (LFO) apresenta ferroeletricidade eletrônica devido ao ordenamento de cargas ou como é conhecido o “charge ordering” (CO). O CO está associado a uma sucessão de transições de fase seguindo a sequência do estado 3D – Charge Density-Wave \rightarrow 2D – Charge Density-Wave \rightarrow desordem [5]. As transições ocorrem em 330 K e 500 K, respectivamente [10]. A transição magnética ocorre em torno de $T_N = 250 \text{ K}$, quando determinada na resposta piroelétrica [5]. Esse resultado também sugere a presença de um forte acoplamento magnetoelétrico intrínseco entre a polarização e a magnetização [5]. A transição magnética também pode ser observada na curva $M \times T$, na qual se nota uma magnetização residual de aproximadamente 0,12 emu/g, que persiste até 400 K, que é o limite da temperatura de medida reportada na literatura [5,9]. Porém, o LFO não apresenta apenas a transição paramagnética – ferrimagnética como transição magnética, já que o sistema sofre uma transição vítrea ou “glass transition” a aproximadamente 225 K, e outra transição adicional a aproximadamente 150 K [11].

No LFO também é observada uma grande coercividade magnética, que pode se aproximar dos nove Teslas em monocristais [12] e pode ser atribuída ao congelamento (“freezing”) coletivo dos aglomerados (“clusters”) ferrimagnéticos e ao aumento do “pinning” (fixação) das paredes de domínio associados a uma transição estrutural a temperatura de 150 K [11].

Devido à difícil obtenção da fase LFO, na forma policristalina, são necessários protocolos de preparação, as quais envolvem um longo tempo de sinterização e a utilização de atmosferas perigosas para a obtenção da fase no caso de policristais. Na preparação de policristais é utilizada a reação de estado sólido dos precursores (Lu_2O_3 , Fe_2O_3 e Fe), que são sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo em tubos de quartzo por 48 horas [5, 6, 13]. A fase também é obtida utilizando atmosferas de controle parcial de oxigênio, no qual os precursores (Lu_2O_3 e Fe_2O_3) são misturados por meio da reação de estado sólido e sinterizados a temperatura $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas em atmosfera mista dos gases de CO e CO_2 [9]. Os monocristais são crescidos em uma zona flutuante utilizando o fluxo de argônio [12].

Nesse trabalho, propõe-se a preparação e a caracterização do LuFe_2O_4 a partir de uma nova rota de preparo, que utiliza a moagem em altas energias e fluxo de argônio. Dessa forma, realizou-se a caracterização estrutural, microestrutural, dielétrica, ferroelétrica e magnética do composto, comparando os resultados obtidos com os descritos na literatura.

De forma inicial, com o intuito de aproximar o leitor sobre o trabalho em questão, no capítulo 1, iniciou-se uma descrição sobre os materiais multiferróicos magnetoelétricos. A seguir, trabalharam-se as condições necessárias para o seu aparecimento, discutindo as dificuldades encontradas para um material possuir tal característica. Ainda nesse contexto, foi realizada uma classificação, segundo a literatura, de acordo com a origem da ferroeletricidade.

Já no capítulo seguinte, de forma mais específica, iniciou-se uma explicação do material LuFe_2O_4 abrangendo sua estrutura cristalina, ordem elétrica, magnética e suas especificidades. Nesse contexto, realizou-se uma revisão bibliográfica do composto.

No capítulo 3 serão, brevemente, apresentados os procedimentos experimentais realizados para a caracterização das amostras utilizadas para estudo.

Em sequência, no capítulo 4, serão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho e sua comparação aos descritos na literatura. Além disso, nesse contexto, haverá uma discussão acerca dessa diferenciação.

Por fim, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões obtidas durante a pesquisa.

CAPÍTULO 1

1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 - MULTIFERRÓICOS

O desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos tem conduzido a um crescente interesse pelos materiais multiferróicos [1]. Esses materiais combinam diversas propriedades físicas, tais como magnéticas, elétricas e elásticas. Um material é denominado multiferróico se possuir mais de uma ordem ferróica em uma mesma fase, podendo apresentar as ordens: elétrica, magnética e elástica [1].

Dentre as diversas classes de materiais multiferróicos se destacam os multiferróicos magnetoelétricos, pois eles apresentam propriedades de materiais ferroelétricos e de ferromagnéticos, tornando-os excelentes candidatos para aplicações tecnológicas [2].

De fato, os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea que pode ser reorientada com a aplicação de um campo elétrico externo [1]. Esses materiais são de grande importância na eletrônica, pois são muito utilizados na construção de transdutores e capacitores [1,2]. Já os materiais ferromagnéticos têm uma vasta aplicação na área de sensores e de memórias para computador. Esses materiais exibem uma magnetização espontânea que pode ser reorientada com a aplicação de um campo magnético externo, assim como os ferroelétricos que podem ter a sua polarização reorientada através da aplicação de um campo elétrico externo [1,2,3]. A principal motivação para o estudo dos multiferróicos magnetoelétricos é a possibilidade do controle de propriedades magnéticas com a aplicação de campo elétrico, e vice-versa, potencializando assim as possibilidades desses materiais em áreas em que só os ferroelétricos ou somente os magnéticos são utilizados.

No entanto, poucos são os materiais que apresentam o multiferroísmo magnetoelétrico. Para um material ser multiferróico magnetoelétrico, ele tem

que ser simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético, ou ao menos apresentar algum tipo de ordenamento magnético [1]. Além disso, seus aspectos estruturais e eletrônicos são restritos aos que ocorrem tanto em materiais ferromagnéticos e ferroelétricos [1]. Serão analisadas a seguir as propriedades que limitam a escolha de materiais com potencial para serem classificados como multiferróicos magnetoelétricos.

Simetria: a principal condição para que um cristal apresente ferroeletricidade é a distorção estrutural que remove o centro de simetria de cargas e gera a polarização elétrica [1]. Existem 31 grupos pontuais que possibilitam essa distorção estrutural e por consequência, a polarização espontânea, e outros 31 que permitem magnetização espontânea [2]. Desses 62 grupos somente 13 possuem ambas as propriedades na mesma fase. São eles: 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6 e 6m'm'. No entanto, o fato de um material pertencer a um desses 13 grupos não quer dizer que ele necessariamente é um material magnetoelétrico, uma vez que muitos materiais que pertencem a um desses grupos não possuem ordenamento magnético e nem apresentam ferroeletricidade [2].

Propriedades elétricas: por definição, um ferroelétrico deve ser um material isolante, ou um campo elétrico aplicado na amostra induzirá uma corrente elétrica em vez de uma polarização [2]. Os materiais ferromagnéticos, no entanto, são geralmente metais e não apresentam qualquer propriedade elétrica específica. Mas materiais com outras ordens magnéticas, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos e ferromagnéticos fracos, são frequentemente isolantes [1].

d⁰ vs dⁿ: nas perovskitas (fórmula estrutural ABO₃) ferroelétricas, o orbital d do cátion B é formalmente considerado vazio, devido à natureza eletrônica do átomo. A ferroeletricidade, neste caso, deve-se ao deslocamento do centro de cargas dos íons com o orbital d “vazio”, no qual formam fortes ligações covalentes com 1 ou 3 átomos de oxigênio. No caso das perovskitas magnéticas, o orbital d do cátion B é semipreenchido, portanto, o cátion B não se desloca do centro de cargas. Porém, se não houver elétrons na camada d,

criando momentos de dipolo magnéticos localizados, nenhum ordenamento magnético é possível [15].

Tamanho do cátion B: na existência de um cátion B muito grande será difícil sua movimentação do centro do octaedro de oxigênio. Serão comparados os tamanhos dos cátions B no qual o orbital d está ocupado com alguns cátions em que o orbital d não está ocupado. Alguns raios iônicos com o orbital d desocupado são: Ti^{4+} 0,061 nm; Nb^{5+} 0,064 nm; Zr^{4+} 0,072 nm [1]. Para perovskitas não ferroelétricas, temos: Mn^{3+} , Ti^{3+} e V^{4+} com raios iônicos de 0,064 nm, 0,067 nm e 0,059 nm, respectivamente [1]. Portanto, cátions B com o orbital d ocupado não possuem necessariamente um raio iônico maior do que os com o orbital d desocupado.

Distorções estruturais: Cátions com uma determinada ocupação do orbital d possuem uma tendência a sofrer outras distorções estruturais mais fortes que o deslocamento do cátion B para fora do centro. Um exemplo é a distorção Jahn-Teller que ocorre nos metais de transição [1]. Na distorção Jahn-Teller se os elétrons do subnível “d” dos metais de transição estiverem dispostos simetricamente com relação ao campo ligante octaédrico, eles irão repelir com mesma intensidade os seis ligantes, formando-se uma estrutura octaédrica regular [14]. O $LaMnO_3$ e o $YTiO_3$ são exemplos de materiais que apresentam esse fenômeno [1], ambos não são ferroelétricos.

1.1.1 - Classificação dos multiferróicos

Geralmente, a origem microscópica do magnetismo é, basicamente, a mesma em todos os materiais magnéticos: a presença de elétrons localizados, principalmente em camadas semipreenchidas d ou f nos metais de transição ou terras raras, que possuem um spin localizado ou momento magnético [15]. Interações de troca entre momentos localizados levam à ordem magnética [15]. Outra origem para o magnetismo é atribuída ao modelo do magnetismo itinerante, em que a competição entre a energia cinética e a repulsão

Coulombiana entre elétrons gera a ordem magnética [16]. A situação com os ferroelétricos “clássicos” ou displacivos é completamente diferente. Existem várias origens para a ferroeletricidade e de acordo com ela, os multiferroicos magnetoelétricos podem ser classificados como diferentes tipos de multiferróicos.

Normalmente, pode-se dividi-los em dois grupos. O primeiro grupo, chamado de tipo-1, contém materiais que o magnetismo e a ferroeletricidade tenham origens diferentes e aparecem independentemente um do outro [15]. Nesses materiais, geralmente, a ferroeletricidade aparece em temperaturas mais altas do que o magnetismo, já a polarização espontânea, normalmente, apresenta um valor alto. Temos como exemplo o BiFeO_3 com uma polarização de aproximadamente $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e o YMnO_3 , com uma polarização de aproximadamente $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15].

O segundo grupo, chamado tipo-2, constitui-se de materiais em que o magnetismo causa a ferroeletricidade, implicando em um forte acoplamento entre essas duas propriedades [15,17]. Entretanto, a polarização espontânea é bem menor nesses materiais do que a apresentada no grupo anterior [4,15,17].

1.2 - MULTIFERRÓICOS TIPO-1

Esses materiais multiferróicos são mais conhecidos e mais numerosos em comparação aos multiferróicos tipo-2 [15]. Eles são, geralmente, bons ferroelétricos e as temperaturas de transição ferroelétrica e magnética estão acima da temperatura ambiente [15]. O acoplamento dessas propriedades é, normalmente, fraco [15]. Podem-se destacar diferentes subclasses dos multiferróicos tipo-1, que serão apresentadas a seguir.

1.2.1 - Perovskitas

Provavelmente, os ferroelétricos mais conhecidos são as perovskitas como BaTiO_3 ou o PZT. A perovskita tem como fórmula estrutural ABO_3 , em que o sítio B é geralmente ocupado por um metal de transição.

A ferroeletricidade nesses sistemas é dada por um deslocamento na posição atômica do metal de transição, que realiza ligações covalentes, com um ou três oxigênios, usando seu orbital d “vazio” (considerado vazio após realizar as ligações químicas) [15].

Praticamente todos os metais de transição nesse sistema possuem o orbital d vazio, tais como Ti^{+4} , Ta^{+5} e W^{+6} , que impossibilita a presença do magnetismo [15]. No entanto, as perovskitas com metais de transição, que possuem o orbital d semi preenchido, impedem o estabelecimento do processo acima descrito e não permite o aparecimento da ferroeletricidade, mas sim o magnetismo [1]. Devido às diferentes origens da ordem magnética e elétrica, o acoplamento magnetoelétrico nesses sistemas é muito fraco. Uma das maneiras possíveis para superar essa barreira é utilizar uma mistura de perovskitas com camadas d^0 (vazia) e d^n (semipreenchida), como pode ser observado no exemplo da Figura 1 (a), na qual os octaedros de oxigênio com diferentes cátions, B ocupando seu centro, estão ilustrados.

1.2.2 - “Lone pairs”

Um “Lone pair” é definido como um par de elétrons “livres” na camada de valência que não faz ligação com outro átomo. No composto BiFeO_3 , e provavelmente no PbVO_3 , o Bi^{+3} e Pb^{+2} , o par de elétrons livres dá origem à ferroeletricidade. Nesses íons existem dois elétrons na camada mais externa, no orbital 6s, que não participam das ligações químicas [4,17]. Do ponto de vista fenomenológico ele pode gerar uma alta polarizabilidade dos íons correspondentes ou aumentar significativamente a instabilidade na estrutura cristalina [18]. Do ponto de vista microscópico, pode-se dizer que a orientação particular desses “lone pairs” pode criar dipolos elétricos localizados [18].

Esses elétrons são chamados de “lone pair” ou, às vezes, de “dangling bonds”, Figura 1(b).

1.2.3 - Ordenamento de cargas

Esse fenômeno é normalmente observado nos metais de transição, especialmente naqueles em que formalmente contêm íons com valências diferentes [18]. Um possível mecanismo para a origem desse tipo de ferroeletricidade é considerar que, se depois do ordenamento de cargas os sítios e as ligações vierem a ser inequivalentes, isso permitirá o aparecimento da ferroeletricidade, Figura 1(c) [15]. Esse processo será melhor detalhado no capítulo 2.

1.2.4 - Ferroeletricidade geométrica

A ferroeletricidade no YMnO_3 , por exemplo, não está relacionada com o íon magnético Mn^{+3} , mas é causada pela inclinação do bloco, praticamente rígido, formado pelo conjunto MnO_5 . Essa inclinação ocorre para um melhor fator de empacotamento, e como resultado, os íons de oxigênios se aproximam dos íons de Y. Em função dessa inclinação dos íons de oxigênio, as ligações Y-O formam dipolos que aparecem desemparelhados com dois dipolos “up” para cada “down”. Assim, esse sistema se torna ferroelétrico, como ilustra a Figura 1(d).

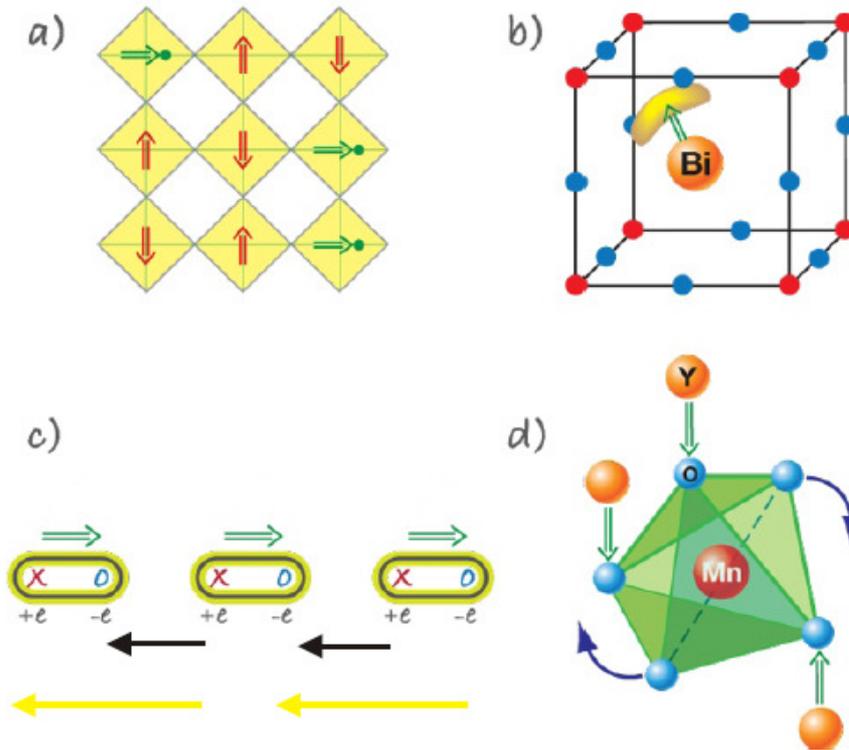


Figura 1: Diferentes tipos da origem da ferroeletricidade. (a) Perovskita, em que as setas vermelhas são para íons com orbitais d^n (magnéticos) e as setas verdes são para os orbitais d^0 (ferroelétricos); (b) lone pair: o ordenamento dos lones pairs (região amarela), contribui para a polarização (seta verde); (c) charge ordering: a coexistência de ligações e de sítios inequivalentes levam à ferroeletricidade. Na figura a seta verde é a polarização devido a cargas diferentes, a seta preta é a polarização resultando de ligações inequivalentes e a seta amarela é a polarização resultante; (d) ferroeletricidade geométrica: o mecanismo geométrico da ferroeletricidade no $YMnO_3$ [15].

1.3 - MULTIFERRÓICOS TIPO-2

Nessa classe de multiferróicos, a ferroeletricidade existe somente num estado magneticamente ordenado e é causada por um tipo particular de magnetismo. No $TbMnO_3$, por exemplo, o ordenamento magnético aparece a $T_{N1} = 41$ K. Já a temperaturas mais baixas, $T_{N2} = 28$ K, a estrutura magnética sofre uma mudança para uma estrutura magnética em espiral. Somente na fase de menor temperatura aparece uma polarização no material, estabelecendo o estado ferroelétrico.

Do ponto de vista do comportamento multiferróico, pode-se dividir essa nova classe em duas subclasses: uma em que a ferroeletricidade aparece em sistemas com estruturas magnéticas não colineares, geralmente com uma estrutura magnética em espiral, em que existe uma ação direta da interação spin – órbita [15,18]; e outra na qual a ferroeletricidade aparece devido ao efeito de magnetoestricção. Nesse tipo de multiferróicos, a estrutura magnética pode ser colinear ou não, nesse caso, não é necessário a existência de uma interação spin – órbita. Nesses materiais existe um forte acoplamento entre suas propriedades elétricas e magnéticas devido à mesma origem da ordem magnética e elétrica, que é a estrutura magnética. Os dois modelos utilizados para descrever o surgimento da ferroeletricidade nesses sistemas serão discutidos a seguir.

1.3.1 - “Spiral type-2 multiferroics”

Nesta situação, a ferroeletricidade aparece juntamente com uma fase magnética em espiral, principalmente, na forma de uma ciclóide. Esse é o caso do TbMnO_3 que abaixo de $T_{N1} = 41$ K, a estrutura magnética é formada por uma densidade de spin senoidal, em que todos os spins apontam em uma direção, enquanto o momento magnético local varia periodicamente no espaço, Figura 2 (a). É na verdade um antiferromagnético, já que o momento magnético total é zero. Abaixo de $T_{N2} = 28$ K, os spins do Mn se ordenam como se a ponta dos spins varresse uma ciclóide. Em função de algum mecanismo, muito provavelmente envolvendo a interação spin – órbita, a espiral magnética pode exercer uma influência sobre as cargas e a rede cristalina, gerando assim a ferroeletricidade.

A polarização, nesse caso, é dada por:

$$\vec{P} \approx \vec{r}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \approx [\vec{Q} \times \vec{e}]$$

Sendo \vec{r}_{ij} o vetor que conecta os spins vizinhos \vec{S}_i e \vec{S}_j , \vec{Q} o vetor de onda descrevendo a espiral e $\vec{e} \sim [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$ o eixo de rotação dos spins.

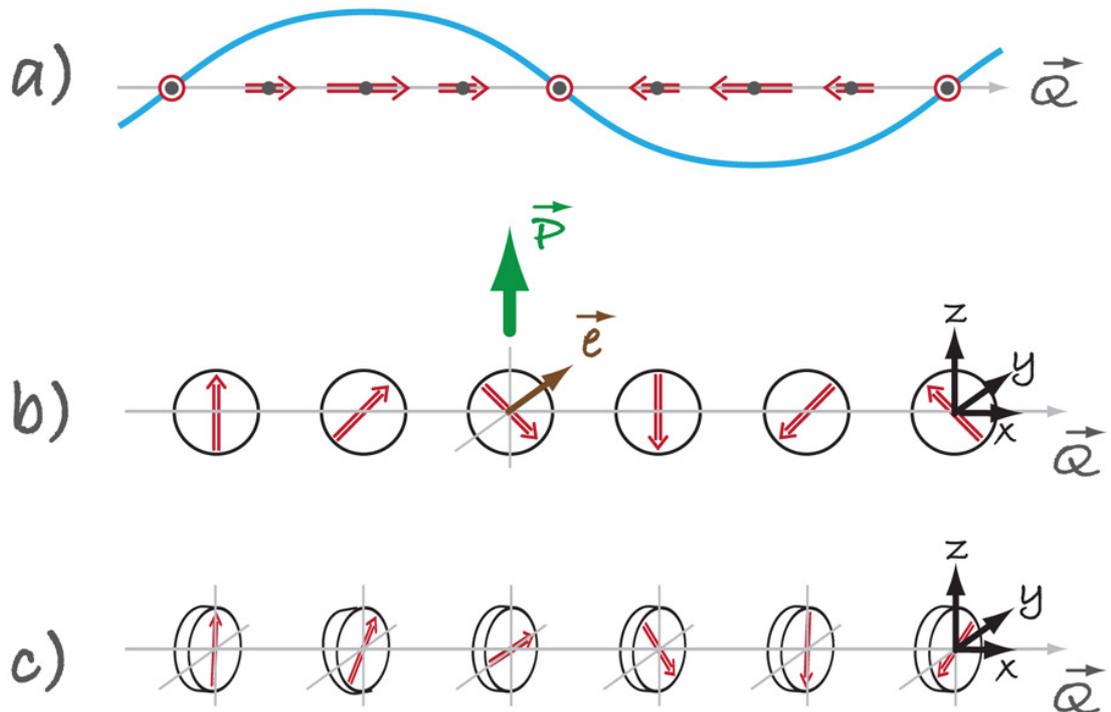


Figura 2: Diferentes tipos de estruturas de spins relevantes dos multiferróicos tipo-2. (a) Spin density wave senoidal, onde os spins que apontam em uma direção variam apenas a sua magnitude, esta estrutura não é ferroelétrica. (b) A espiral na forma de um ciclóide com vetor de onda $\vec{Q} = Q_x$ e os spins girando no plano x-z. Nesse caso, a polarização pode ser diferente de zero na direção z. (c) Nessa situação, os spins giram no plano perpendicular a \vec{Q} . Dessa forma, a maioria dos casos não apresenta polarização, embora em alguns deles seja possível o aparecimento da polarização [15].

1.3.2 - Tipo-2: Multiferróicos com estruturas magnéticas colineares

Um mecanismo que pode explicar o aparecimento da ferroeletricidade, nesse tipo de multiferróicos, é baseado na magnetoestricção. Para tanto, é necessária a presença de íons magnéticos com cargas distintas, podendo ser elementos diferentes, ou iguais com valências diferentes [17].

Com a ausência de uma orientação de spin, a estrutura cristalina é centrossimétrica, ou seja, não apresenta ferroeletricidade. Entretanto, a polarização pode aparecer nesses materiais como consequência da magnetoestricção [17]. Em altas temperaturas a distância entre os íons ao longo da estrutura é igual, mas com a diminuição da temperatura aparece o ordenamento magnético. Assim, os spins formam uma estrutura magnética do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. A magnetoestricção para as ligações ferromagnéticas e antiferromagnéticas são diferentes. Se a energia é obtida pelo sistema encurtando, por exemplo, as ligações ferromagnéticas, o sistema vai se distorcer como na Figura 3, levando à situação que é apresentada na Figura 1c, que torna o material ferroelétrico.

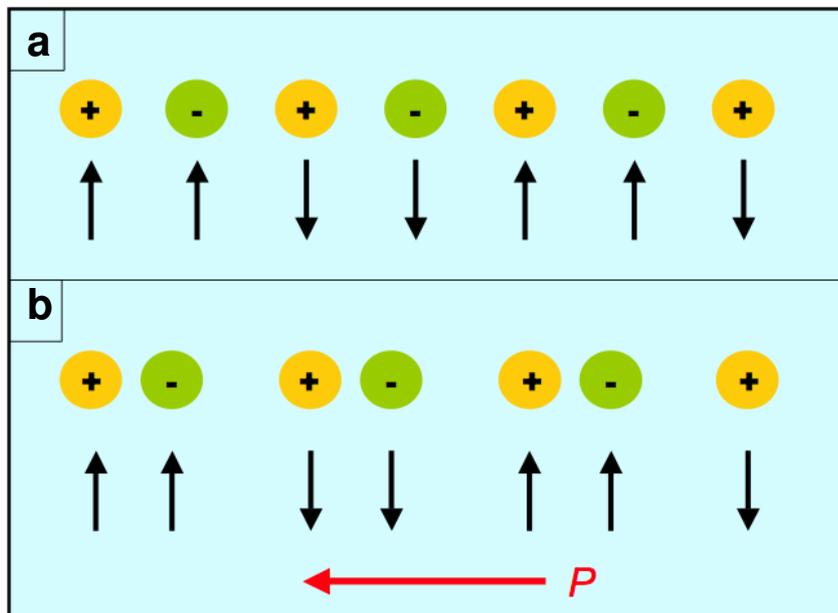


Figura 3: (a) Cadeia com cargas alternadas e com estrutura de spin up-up-down-down. (b) Efeito de magnetoestricção, encurtando (neste exemplo) as ligações ferromagnéticas, produzindo uma polarização ferroelétrica, indicada pela flecha vermelha [17].

CAPÍTULO 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ESTRUTURA CRISTALINA E ORDEM ELÉTRICA NO LuFe_2O_4

A ferroeletricidade no composto LuFe_2O_4 (LFO) se origina da estrutura cristalina e da dupla valência distinta do íon de ferro que ocupa sítios equivalentes na cela unitária [19]. A quantidade de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} é a mesma resultando em uma valência média de +2,5. Esse tipo de ferroeletricidade é classificada como eletrônica [19], que não depende do deslocamento dos íons positivos e negativos na rede (ferroelétrico displacivo), também não é definida como ordem – desordem, em que se tem a transição de fase ocorrendo, devido ao alinhamento permanente dos dipolos (este mecanismo ainda está em discussão). Existem dois tipos de ferroeletricidade eletrônica: uma devida ao spin, na qual as interações magnéticas e, principalmente, a ordem magnética originam a transição ferroelétrica. Como exemplo desses tipos de materiais, tem-se o TbMnO_3 . A outra, é devido à carga, em que o grau de liberdade eletrônica e o ordenamento de cargas são responsáveis pelo aparecimento de uma polarização elétrica. Como exemplo desse tipo de ferroeletricidade existe o LuFe_2O_4 .

O LFO, que pertence à família RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Y, In, Sc}$ e do Dy até o Lu), apresenta simetria romboédrica, com grupo espacial R-3m e parâmetros de rede $a = 3,439 \text{ \AA}$ e $c = 25,258 \text{ \AA}$ à temperatura ambiente para amostras policristalinas e para monocristais [20,21]. A estrutura cristalina desse material consiste no empilhamento de redes triangulares ao longo do eixo c , no qual existe uma sequência alternada de empilhamento de camadas de Lu-O e uma camada dupla de Fe-O, como pode ser observado na Figura 4 (a). A camada dupla de ferro é conhecida como W “layer”, ou camada W, e é melhor visualizada na Figura 4 (b) e a camada onde está localizada a terra rara é conhecida como “T layer” ou camada T. Na camada W, o ferro possui uma coordenação de cinco oxigênios formando uma pirâmide triangular.

Dessa forma, na camada W os íons de ferro e os de oxigênio formam uma rede triangular, como pode ser observado na Figura 5. Como o ferro possui duas valências distintas, ocorre a condução através do elétron “hopping”, ainda conhecido como salto de elétrons, e também o aparecimento da frustração de carga/spin. A frustração de carga pode ser entendida como a tentativa de organizar um número igual de excesso de cargas (Fe^{+2}) e de buracos (Fe^{+3}) em uma rede triangular. O vizinho mais próximo de um par Fe^{+2} e Fe^{+3} na rede triangular, será frustrado, ou seja, pode ter valência +2 ou +3, como ser observado na Figura 6 [10]. A mesma situação pode ser imaginada para a frustração de spin.

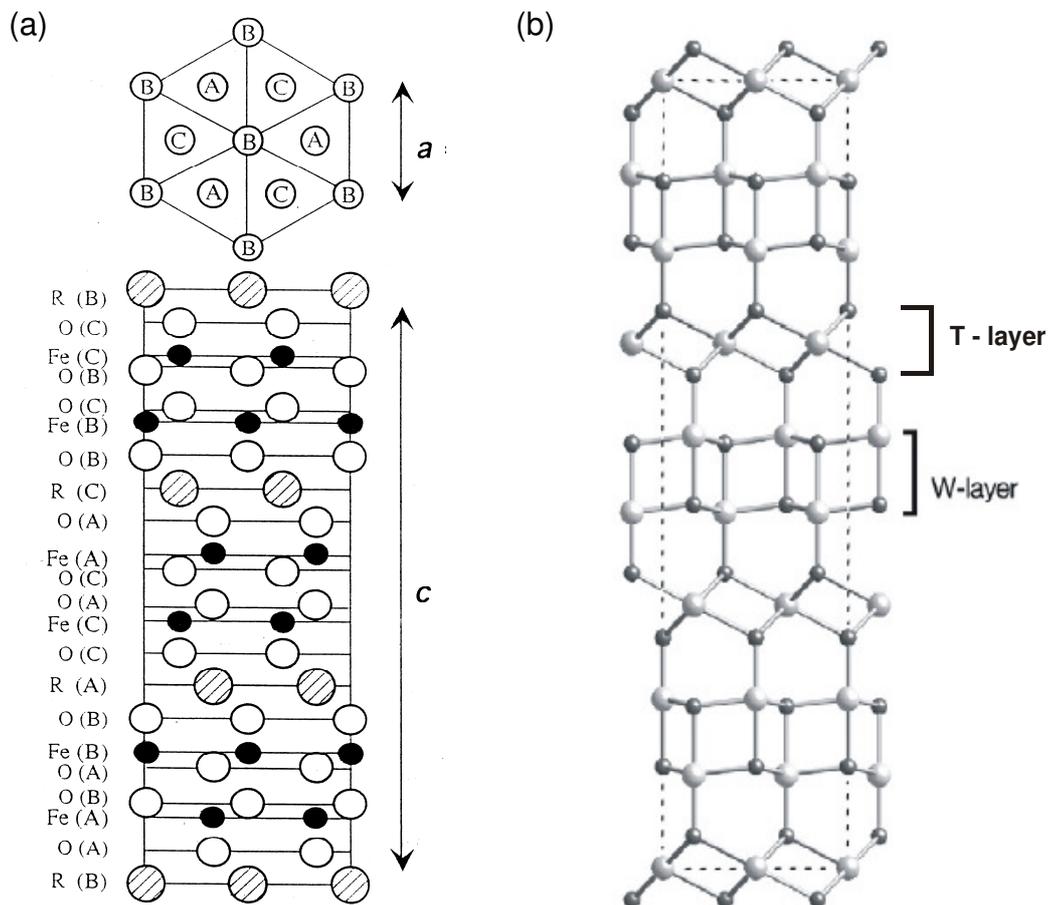


Figura 4: (a) Estrutura cristalina do RFe_2O_4 . A, B e C correspondem às posições atômicas [22]. (b) Estrutura cristalina do LuFe_2O_4 evidenciando a camada W, na qual as esferas maiores são íons de ferro e as esferas menores são íons de oxigênio [20].

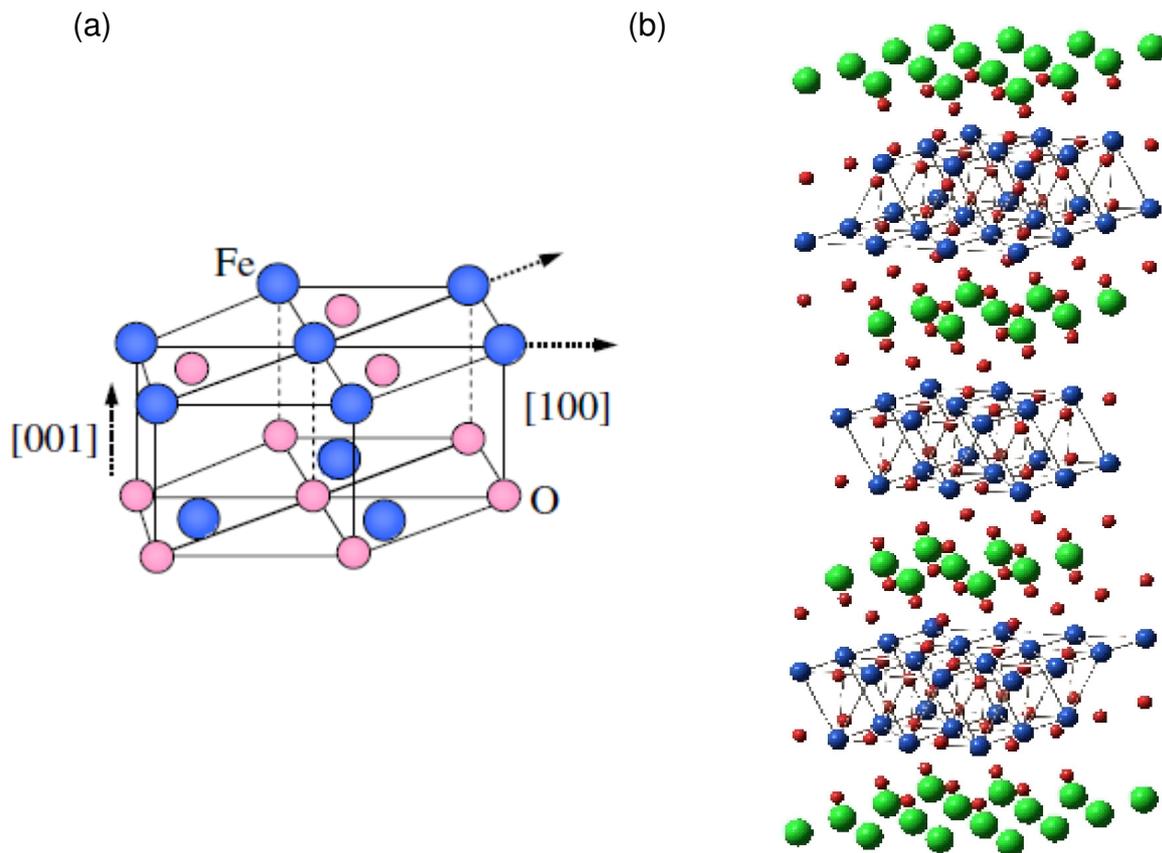


Figura 5: (a) Detalhe da camada W, em que pode ser mais bem observada a rede triangular. As esferas azuis representam o ferro, as rosas, o oxigênio. (b) Estrutura cristalina do LFO evidenciando a formação da rede triangular, a esfera verde representa o lutécio, a azul, o ferro e a vermelha, o oxigênio [19].

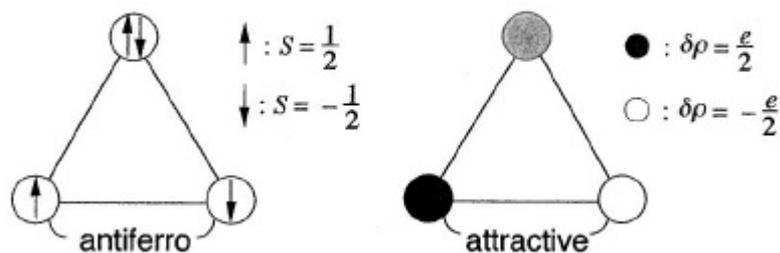


Figura 6: Frustração de spin e frustração de carga em um rede hexagonal em 2D. O vizinho mais próximo comum ao par (up - down) ou para o excesso de carga e de buracos não tem preferência para nenhum estado, sendo assim, representa um caso de frustração [10].

Em temperaturas acima de 530 K, o composto não apresenta um ordenamento elétrico, mas após o charge ordering (ordenamento de cargas), o

LFO apresenta a ferroeletricidade. No entanto, devido ao salto de elétrons não é possível a medida da curva de histerese ferroelétrica nessa temperatura [5]. Mas como o ordenamento de cargas pode induzir a ferroeletricidade?

Para responder essa pergunta, primeiramente, será definido o que é ordenamento de cargas. O ordenamento de cargas é uma transição de fase de primeira ou segunda ordem que ocorre quando átomos com diferentes estados de valência formam super redes ordenadas [23], que são estruturas periódicas de camadas de dois ou mais átomos.

O mecanismo que explica o aparecimento da ferroeletricidade por meio do ordenamento de cargas é descrito na Figura 7. Na Figura 7 (a) um cristal homogêneo é ilustrado. Na Figura 7 (b) é observada a mesma estrutura após o ordenamento de cargas, na qual os sítios não são equivalentes: têm-se sítios com excesso de cargas e sítios com excesso de buracos. Nesse caso não aparece um momento de dipolo elétrico global. Outro tipo de ordenamento de cargas ocorre quando o sistema se dimeriza. Dessa forma, os sítios continuam equivalentes, mas as ligações químicas não, como na Figura 7 (c). A estrutura é composta com ligações mais “fortes” e outras ligações mais “fracas” se alternando. Mas, mesmo desse modo, o sistema ainda não é ferroelétrico. Porém, se forem combinados as duas situações anteriores, fazendo que os sítios e as ligações sejam inequivalentes, o sistema se tornará ferroelétrico, Figura 7 (d) [19].

O LFO apresenta duas transições de ordenamento de cargas, uma em 500 K e outra em 300 K [10]. A primeira é uma transição de um estado de desordem para outro de 2D – charge density wave. Já a segunda, é uma transição do estado 2D – charge density wave para um estado de 3D – charge density wave [10].

Primeiramente, vamos definir o que é uma charge density wave (CDW). CDW é a modulação periódica da densidade dos elétrons de condução e pode ser observada na Figura 8, juntamente com uma modulação da rede cristalina [24]. O mecanismo no qual o CDW pode aparecer foi discutido por Rudolph Peierls em 1930. Ele considerou um metal quase unidimensional, em que a sobreposição das órbitas eletrônicas semipreenchida é grande ao longo de uma direção e muito pequena nas outras duas direções [25], consistindo em uma estrutura com os átomos igualmente espaçados. Assim, os estados

permitidos para os elétrons de condução formam uma banda, como pode ser observado na Figura 8 (a). Os estados dentro da superfície de Fermi com energia menor que E_f e vetor de onda menor que k_f estão ocupados e os estados fora da superfície de Fermi permanecerão vazios [24].

Se um intervalo for aberto em $k = \pm k_f$, então a energia dos estados ocupados com valor menor que k_f será diminuída reduzindo assim a energia eletrônica total [24]. Em metais quase unidimensionais a baixas temperaturas, o custo de energia elástica para modular as posições atômicas é menor do que o ganho dela pelos elétrons na banda de condução, então o CDW é preferível no estado fundamental [24].

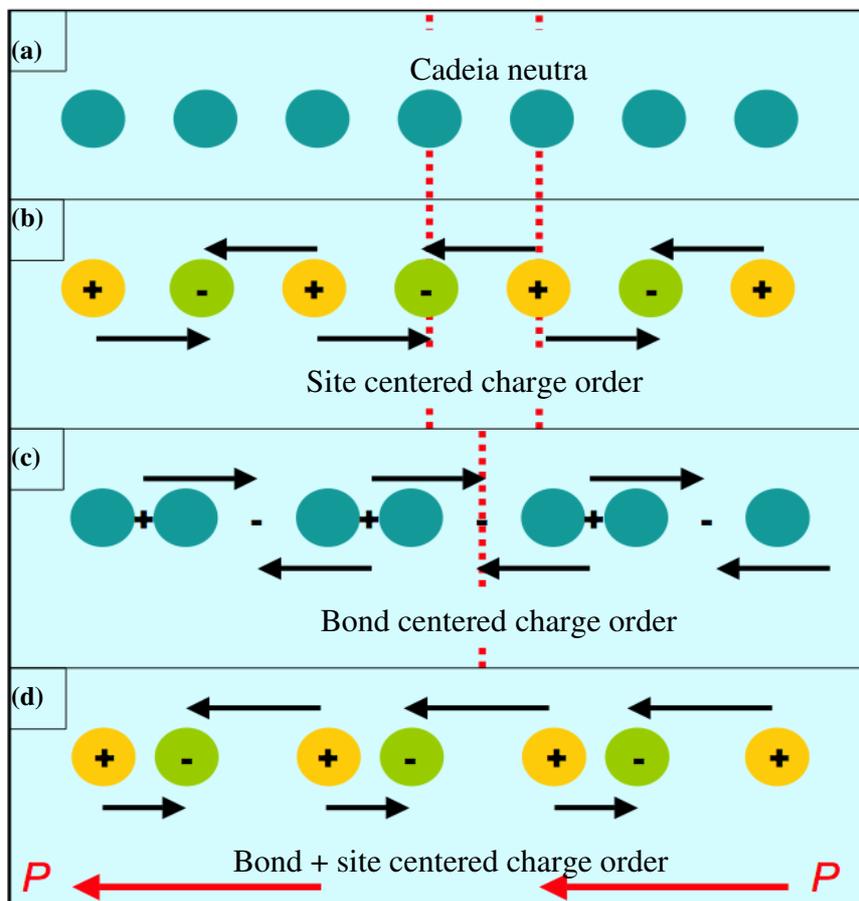


Figura 7: (a) Exemplo de uma cadeia unidimensional. (b) Site-centered charge ordering. (c) Bond-centered charge ordering. (d) Uma combinação de (b) e (c), com o aparecimento de uma polarização espontânea no sistema, as linhas pontilhadas representam planos de espelho do sistema [19].

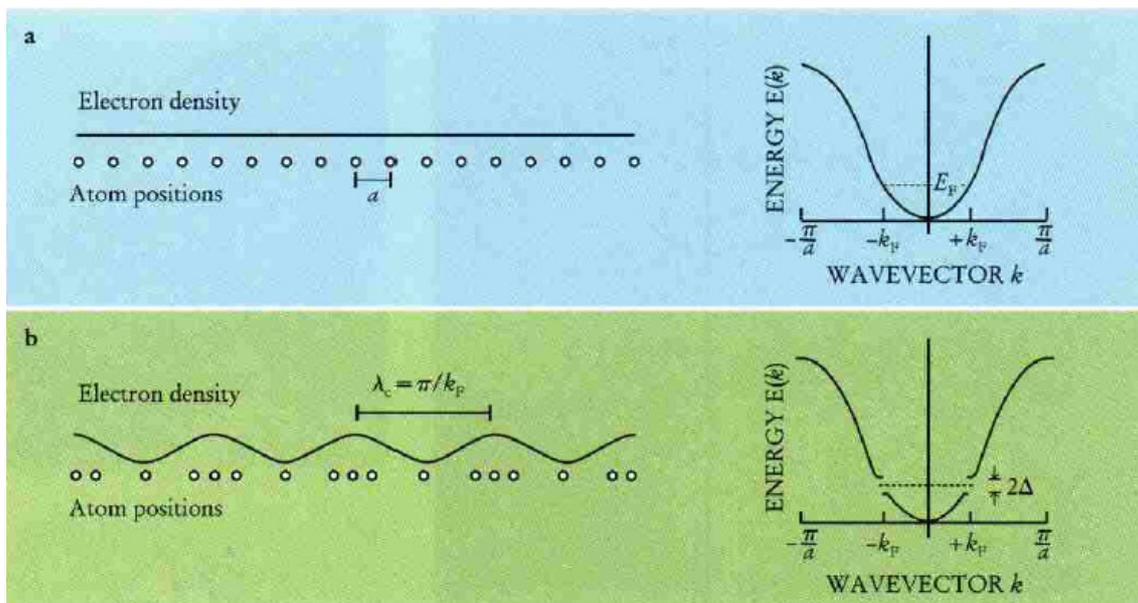


Figura 8: (a) Um metal quase unidimensional, mas sua energia pode diminuir por meio do desenvolvimento do CDW, como consta na Figura 8(b). O CDW consiste na modulação acoplada da densidade de distribuição dos elétrons de condução e as posições atômicas. As modulações possuem comprimento de onda de $\lambda = \pi/k_f$ e produzem um salto de energia na superfície de Fermi em $k = k_f$. As modulações são muito pequenas, assim como os deslocamentos atômicos que se aproximam de 1% do espaçamento inter atômico e a densidade de distribuição dos elétrons de condução varia em alguns por centos [24].

O ordenamento de cargas afeta o LFO de modo que a transição, que ocorre em 500 K, faz com que os íons de ferro fiquem dispostos como na Figura 9. Assim, existe uma sequência em que íons de ferro ficarão alinhados na camada dupla de ferro. Desse modo, os íons ficarão dispostos na ordem $Fe^{+2} -- Fe^{+3} -- Fe^{+2,5}$ na camada superior e inferior da camada W. No entanto, na transição do estado de 2D – CDW para 3D – CDW, ocorre uma mudança na disposição dos íons de ferro, como pode ser observado na Figura 9. Nesse estado os íons de ferro se arranjam de tal forma que as camadas que compõem a dupla camada de ferro tenham diferentes configurações de distribuição. Dessa forma, a distribuição dos íons de ferro ficará $Fe^{+3} -- Fe^{+3} -- Fe^{+2} -- Fe^{+3} -- Fe^{+3}$ na camada inferior e $Fe^{+2} -- Fe^{+2} -- Fe^{+3} -- Fe^{+2} -- Fe^{+2}$ na camada superior. Esse rearranjo de cargas faz com que a distribuição de cargas fique desbalanceada na camada W, aparecendo, assim, a polarização elétrica [19].

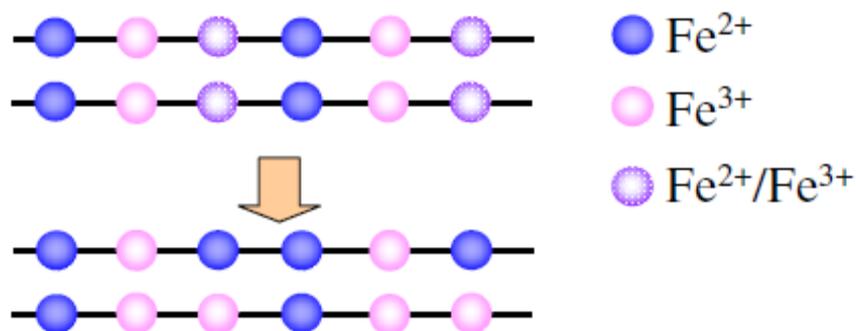


Figura 9: Disposição dos íons de ferro no estado 2D – CDW (parte superior) e no estado 3D - CDW (parte inferior) [19].

Dessa forma, os íons de ferro formam uma estrutura parecida com um favo de mel de abelha, o qual pode ser observado na Figura 10. Nessa estrutura, pode-se observar a disposição dos átomos de ferro no favo de mel de abelha (“honeycomb”), no qual a estrutura forma um hexágono com seis íons de ferro com valência +2/+3 nos vértices e no centro do hexágono encontra-se um íon de ferro +3/+2. Uma melhor visualização da rede triangular frustrada é ilustrada nessa figura. Na Figura 10, também pode ser observada que a camada superior e a inferior estão deslocadas horizontalmente uma da outra, que é mostrado na figura por meio da linha preta com a ponta arredondada.

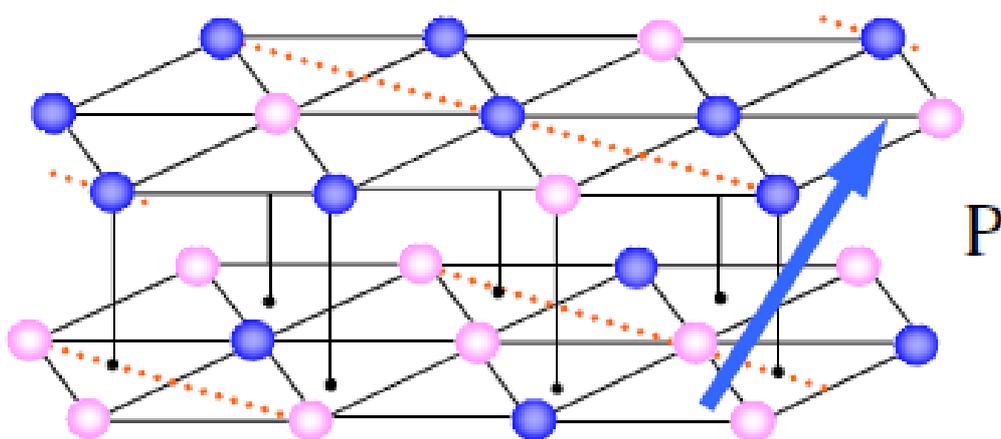


Figura 10: Estrutura ordenada de carga, as esferas azuis são Fe^{2+} e as rosas são Fe^{3+} [19]. A seta indica o sentido da polarização na estrutura.

Nesse contexto, as medidas dielétricas realizadas e reportadas na literatura, para amostras policristalinas, tem os valores obtidos para a constante dielétrica em torno de 4000, para frequências entre 1 KHz e 1 MHz, com temperaturas variando entre 200 K e 300 K [26]. O resultado obtido em monocristais, com o campo elétrico aplicado paralelamente ao eixo c, apresenta a constante dielétrica variando entre 3000 e 4000 nas condições para a medida citada acima [20].

De acordo com Park e colaboradores e Li e colaboradores [5,6], o comportamento da permissividade dielétrica e os valores obtidos para ela são diferentes dos reportados anteriormente, apresentando valores maiores, como pode ser visto na Figura 11.

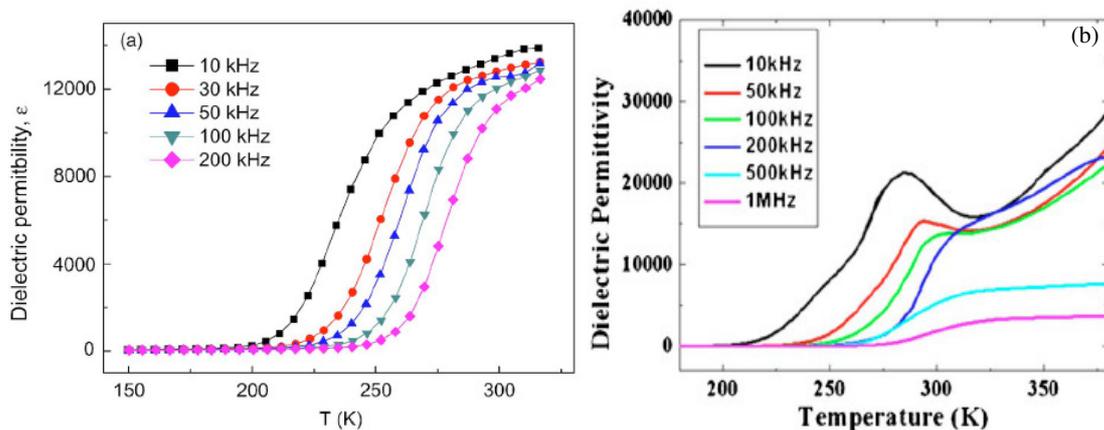


Figura 11: (a) Permissividade dielétrica de [6]. (b) Permissividade dielétrica de [5].

A permissividade dielétrica tem uma grande alteração no seu valor, quando na realização de sua medida é aplicada uma tensão de polarização de 50 V/cm, podendo ter um aumento em mais de 50% no seu valor [6].

Para a histerese elétrica foi encontrada apenas uma medida, reportada por Park e colaboradores [5], a qual foi realizada a temperatura de 120 K e a frequência de 100 Hz. A polarização remanescente é de 0,25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e o campo elétrico máximo aplicado foi de 20 kV/cm.

2.2 - ORDEM MAGNÉTICA NO LuFe_2O_4

O LuFe_2O_4 não desperta interesse apenas pelas suas propriedades elétricas, mas também por suas propriedades magnéticas. Nesse intuito, será apresentado o estudo sobre as transições e as propriedades magnéticas do material em questão.

O LFO apresenta várias transições magnéticas e essas foram determinadas por Phan e colaboradores [11], utilizando medidas magnéticas e magnetocalórica em monocristais. No estudo realizado, é apresentado um diagrama de fases magnéticas em função do campo aplicado e da temperatura, o qual é ilustrado na Figura 12. Pode-se observar nessa imagem, que a transição do estado paramagnético para o estado ferrimagnético ocorre em 240 K. Já em, aproximadamente, 225 K ocorre uma reentrante transição aglomerada vítrea (“cluster glass”), seguida por outra magnética de primeira ordem, em 150 K, relacionada a uma transição estrutural, na qual o sistema entra em um segundo estado de aglomerado vítreo. Finalmente, um estado vítreo cineticamente preso é observado abaixo de 55 K [11].

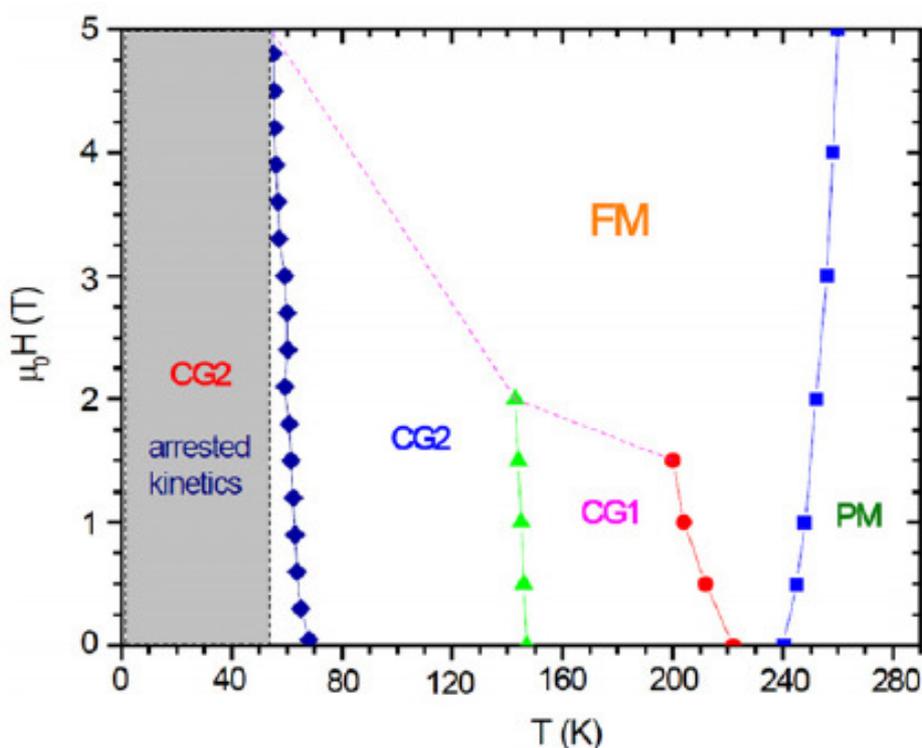


Figura 12: Diagrama de fases magnéticas em função da temperatura e do campo magnético aplicado no LuFe_2O_4 [11].

No entanto, Weida Wu e colaboradores observaram outra transição de fase magnética em 80 K. Essa transição apresenta comportamento de congelamento magnético, que pode ser a explicação para os altos valores de campo coercitivo obtidos, pois coincide com o aumento do campo coercitivo na amostra estudada [12]. Porém, esse autor não relata nenhuma transição magnética em 150 K observada por Phan e colaboradores.

Desse modo, pode-se dizer que no LFO o magnetismo provém do empilhamento dos aglomerados magnéticos [11], que podem ser chamados, neste caso, de panquecas de Ising [12]. Wu e colaboradores realizaram a medida do tamanho desses aglomerados magnéticos e obtiveram como resultado, aproximadamente, 100 nm de diâmetro e 30 nm de espessura [12]. Ainda no mesmo trabalho, foram realizadas medidas de histerese magnética e a coercividade magnética chegou a valores de até nove Teslas, a qual pode ser explicada devido ao congelamento dos aglomerados ferrimagnéticos.

Phan e colaboradores realizaram medidas de histerese magnética, das quais foram feitas um gráfico de $H/M \times M^2$, o gráfico de Arrott. Neste gráfico, espera-se que a curvatura se altere quando ocorrer uma transição de ordem magnética. Dessa forma, foi obtido que, provavelmente, a transição estrutural que ocorre em 150 K, afeta diretamente o tamanho e a distribuição dos aglomerados vítreos causando uma modificação nas histereses magnéticas [11]. Abaixo da temperatura de 150 K existe um reforço na fixação das paredes de domínio magnético, devido à influência da distorção estrutural. Além disso, pode ser observado que com a aplicação de um campo magnético DC maior que 2 T ocorre o desaparecimento das transições de aglomerados vítreos [11].

Nesse mesmo contexto, Lida e colaboradores [27] realizaram a medida de histereses magnéticas e observaram o efeito do “magnetic after-effect” no LFO, que é um retardamento na movimentação dos domínios magnéticos quando um campo magnético externo é aplicado [28].

CAPÍTULO 3

3 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X baseia-se no espalhamento de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material analisado. Essa rede cristalina é caracterizada por uma repetição infinita, nas três dimensões, de uma mesma estrutura elementar, grupo de átomos ou moléculas que estão dispostos periodicamente [29]. Pode-se descrever a rede cristalina em termos de parâmetros de rede, que são os comprimentos e ângulos que definem uma cela unitária. A qual gera a rede cristalina através de operações de simetria, operações as quais a estrutura pode ser submetida tornando-se ela mesma [29]. Devido a essa periodicidade da rede cristalina, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem dos parâmetros de rede da cela unitária podem ser difratadas ao incidirem na rede de acordo com a lei de Bragg [29] dada por:

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

sendo θ o ângulo incidente, d o espaçamento interplanar e λ o comprimento de onda. As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela simetria da rede cristalina, que ao formar planos de átomos em distâncias características irão difratar essa radiação incidente em determinados ângulos com diferentes intensidades, gerando assim um difratograma padrão para cada simetria.

O difratômetro utilizado para a realização das medidas foi Shimadzu XRD 7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$.

3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade de obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O MEV nos permite ter um aumento da imagem, dependendo do material, na ordem de 900000 vezes e as imagens tem aparência tridimensional. Na microscopia eletrônica a área ou microvolume a ser analisado é irradiada por um fino feixe de elétrons (elétrons primários), e as interações desses elétrons com a superfície resulta em uma série de radiações tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X e fótons. Estas radiações quando captadas irão fornecer informações características sobre a amostra.

Para a microscopia eletrônica os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição do local.

Por meio da captação e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra no volume de incidência do feixe de elétrons [30].

As imagens obtidas por MEV nesse trabalho foram feitas nos pós tratados termicamente e nas cerâmicas densificadas. Os pós e as cerâmicas foram colocados em um equipamento de “sputtering” para depositar uma fina camada de ouro na sua superfície de modo a se tornarem condutores.

3.3 - CARACTERIZAÇÕES DE NATUREZA ELÉTRICA

3.3.1 - Determinação da Curva de Histerese Ferroelétrica

Uma das mais importantes caracterizações para o estudo do fenômeno da ferroeletricidade é o levantamento da curva de histerese ferroelétrica do material. O circuito elétrico utilizado para tais medidas está implementado no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos. O circuito se baseia no proposto por Sawyer-Tower [31]. A Figura 13 representa esquematicamente a montagem utilizada para o levantamento da curva de histerese ferroelétrica. Utilizou-se além do circuito um microcomputador para ler os resultados e um osciloscópio TEKTRONICS 2232, programável, com o qual os dados foram adquiridos do circuito, e armazenados.

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

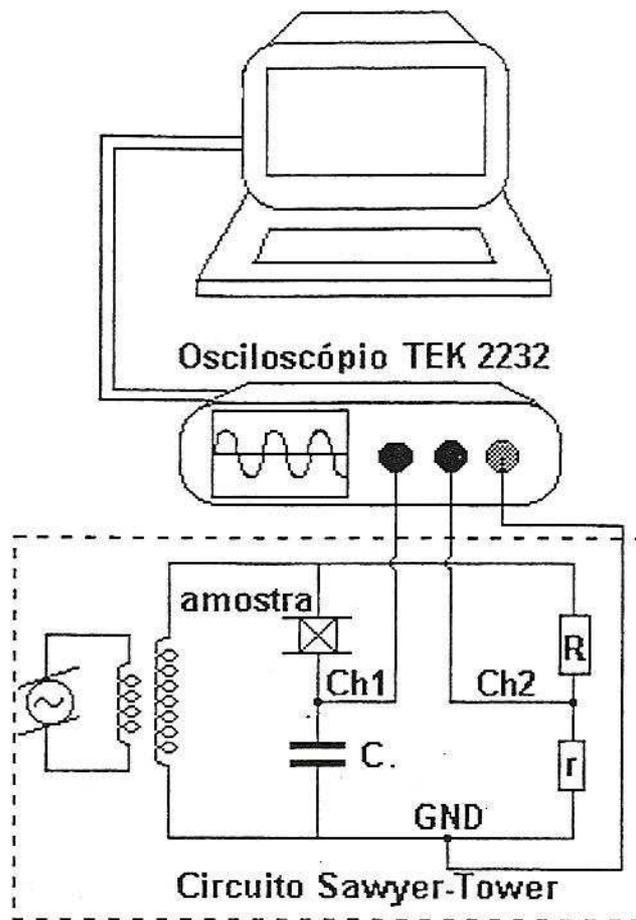


Figura 13: Representação do circuito para levantamento da curva de histerese ferroelétrica, análogo ao proposto por Sawyer-Tower [32].

A medida é realizada quando uma voltagem alternada é aplicada sobre um capacitor comercial (C) colocado em série com a amostra. Assim, faz-se uma leitura da tensão (V) que é proporcional à polarização da amostra e pode ser determinada pela razão carga/área, representada pela equação 3 [33]:

$$P = \frac{CV}{A} \quad (3)$$

sendo A a área da amostra. Sobre o resistor de medida (r) é realizada a leitura de uma tensão, que é proporcional ao campo elétrico aplicado na amostra,

sendo V_r a voltagem lida sobre o resistor de medida. O campo elétrico sobre a amostra é dado por:

$$E = \frac{RV_r}{rd} \quad (4)$$

sendo d a espessura da amostra. Os valores de C e de r são dimensionados de modo que uma baixa tensão incida sobre o osciloscópio, pois esse é utilizado para medidas de baixa tensão. Para evitar a formação de arco voltaico a amostra fica imersa em um banho de óleo de silicone.

Para a realização das medidas elétricas foram depositados contatos elétricos de ouro por “sputtering”.

3.3.2 - Caracterização Dielétrica

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico podem ocorrer dois efeitos: polarização e/ou condução elétrica. Se o campo que polariza o material é alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação da excitação [34]. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado de relaxação dielétrica e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa [34]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (5)$$

Em (5) a parte real ε' é a permissividade dielétrica, e a parte imaginária ε'' é o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e é descrita pela expressão:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

A técnica utilizada para a caracterização dessas grandezas, em nosso caso é a Espectroscopia de Impedância. Nesta técnica a amostra é submetida

a um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{-i\omega t}$, que responde à excitação com uma corrente $I^*(t) = \frac{\partial Q(t)}{\partial t} = i\omega CV$, sendo C a capacitância da amostra dada por:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (7)$$

sendo A e d a área e a espessura da amostra, respectivamente. Podemos então obter ϵ' e ϵ'' se considerarmos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual a admitância complexa é dada por:

$$Y = G + iB \quad (8)$$

sendo G a condutância e B a susceptância. A parte real e imaginária da constante dielétrica podem então ser escritas na forma:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A \epsilon_0} \quad \text{e} \quad \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A \epsilon_0} \quad (9)$$

Desse modo, determinando-se $Y(\omega)$ caracterizamos a permissividade elétrica das cerâmicas em função da frequência. Portanto, utilizamos um analisador de impedâncias HP4194A, que fornece diretamente a admitância complexa, quando são conhecidas as dimensões das amostras. Esse analisador de impedância e mais o sistema automatizado para a coleta de dados também estão implementados no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas na Universidade Federal de São Carlos. A taxa de aquecimento utilizada para a realização da medida foi de 2 K/min.

3.3.3 - Caracterização Elétrica – Medidas de Condutividade

Em materiais com comportamento semicondutor, a condutividade aumenta com a temperatura. A condutividade pode ser calculada como:

$$\sigma = \frac{l}{AR}$$

sendo l a espessura da amostra e A a sua área [35]. Experimentalmente, aplicamos uma pequena diferença de potencial entre as faces da amostra através do eletrômetro KEITHLEY 617, cuja faixa de medida de corrente é de 10^{-6} a 10^{-12} A. Assim, é medida a intensidade da corrente que circula e é calculada a resistência elétrica da amostra. A taxa de resfriamento e aquecimento para a realização da medida foi de 2 K/min e a diferença de potencial aplicado foi de 0,10 V.

3.3.4 - Caracterização Piroelétrica

Nesse trabalho a corrente piroelétrica foi medida usando um eletrômetro programável KEITHLEY 617. Mediante o padrão de comunicação GPIB, é possível operar o eletrômetro no modo automático e realizar medidas contínuas. As amostras foram anteriormente polarizadas a 10 KV/cm durante o processo de resfriamento em um criostato a uma taxa constante de 4 K/min.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas de magnetometria foram realizadas utilizando-se um equipamento MPMS (Magnetic Property Measurement System) SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) no instituto de física Gleb Wataghin na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) foram realizadas, a fim de se estudar o comportamento magnético das amostras. As medidas foram executadas aquecendo e resfriando a amostra seguindo o procedimento conhecido por “zero field cooling – field cooling” (ZFC-FC), ou seja, a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (“zero field cooling”); só então é aplicado o campo de prova de interesse e inicia-se a medição da magnetização em função da temperatura durante o processo de aquecimento da amostra. A seguir resfria-se a amostra sob a ação do campo aplicado, medindo-se intermitentemente sua magnetização (“field cooling”).

3.5 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A medida de espectroscopia Mössbauer foi realizada na Universidade Federal de São Carlos. O espectrômetro Mössbauer empregado operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda triangular para o transdutor de velocidade. A fonte de radiação utilizada foi o Co^{57} em matriz de Rh. A medida foi realizada como foi reportado por [36].

3.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação das amostras foram utilizados como precursores Fe_2O_3 e Lu_2O_3 na proporção de 2 : 1. O material foi colocado em um vaso de zircônia com esferas do mesmo material. A proporção entre a massa de amostra e a massa de esferas foi de 1 : 0,635. Foram utilizadas 75 esferas com diâmetro de 2,7 mm e 50 com 2,3 mm devido à disponibilidade dessas. O composto foi moído por 12 horas a 400 RPM, com intervalo de dez minutos e inversão de sentido a cada hora, em um moinho do tipo planetário Retsch PM 100. Após a moagem foi adicionado 5% em massa do precursor Fe_2O_3 , sendo esse misturado em um almofariz de ágata por 40 minutos. A razão desta adição será comentada na discussão dos resultados.

A tentativa de se obter a cerâmica do composto LFO se deu por duas rotas distintas. A primeira foi obter o pó do composto por calcinação e após esse processo realizar a sinterização. A segunda, constituiu-se em utilizar a sinterização reativa, em que o pó moído é prensado e levado para ser sinterizado. Em todos os tratamentos térmicos realizados foi utilizado argônio gasoso como atmosfera com um fluxo de 6,7 ml/min. O processo de preparação das amostras é o apresentado na Figura 14, que ilustra o fluxograma de preparação de amostras.

Para a calcinação do pó foi utilizado um forno tubular de fabricação própria e a temperatura utilizada foi de 1100° C. Após o tratamento térmico de uma hora em fluxo de argônio, a amostra foi macerada em um almofariz de ágata e foi prensada uniaxialmente, não se tem a medida da pressão utilizada, pois a prensa não possui manômetro. Em seguida, a amostra foi prensada isostaticamente, de forma com que assumisse a forma de um disco, com uma

pressão de 120 MPa em uma prensa hidráulica. Por fim, foi sinterizada a 1200 °C por 1 hora.

Já para o caso de sinterização reativa, utilizamos 400 mg de amostra. Essa quantidade foi prensada uniaxialmente em um molde de 10 mm. Em seguida, foi prensada isostaticamente. Por fim, a amostra foi sinterizada a 1200 °C por uma hora.

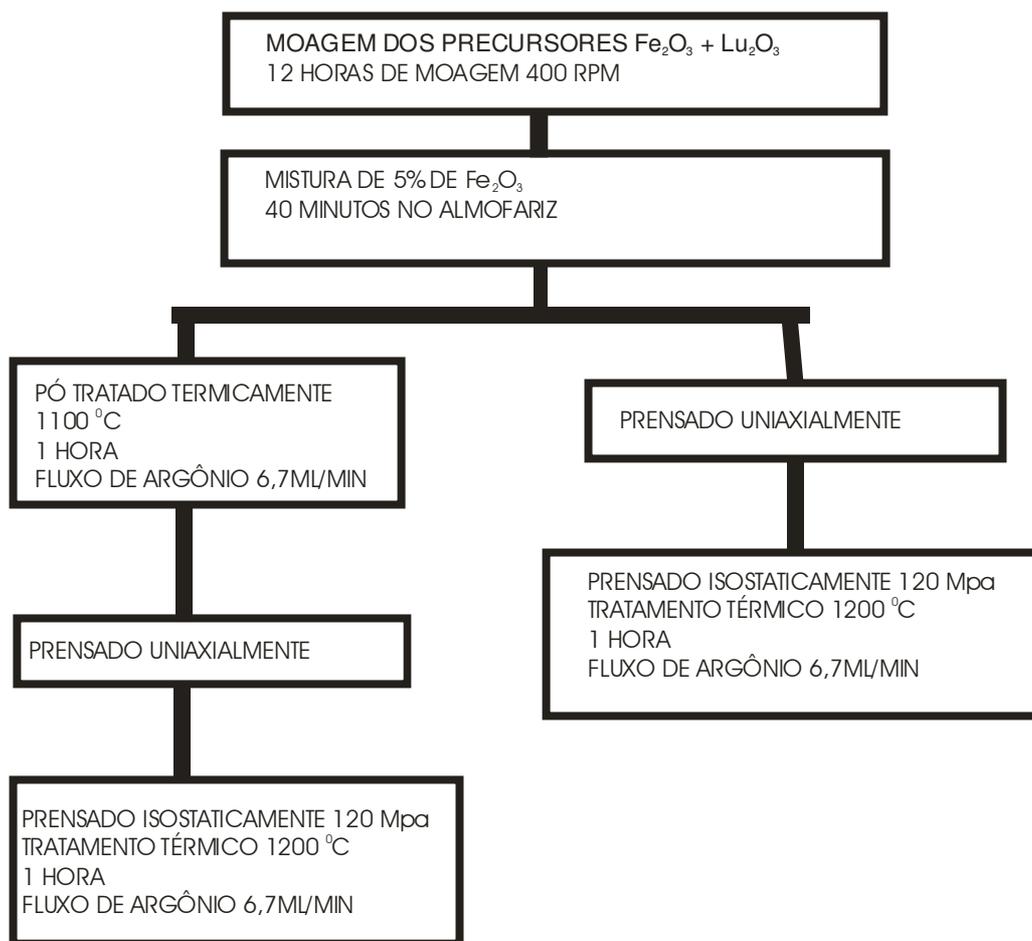


Figura 14: Fluxograma utilizado nas duas rotas de preparação das amostras do composto LuFe_2O_4 . No qual são especificadas as condições em que foram preparadas as amostras utilizadas nesse trabalho.

CAPÍTULO 4

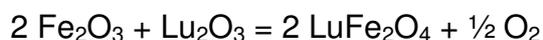
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no trabalho. Esses resultados foram divididos em duas partes. A primeira relata os obtidos para o pó calcinado e depois sinterizado, ou seja, em cerâmicas preparadas por sinterização convencional. Na segunda parte, são apresentados os dados para as cerâmicas preparadas utilizando o método da sinterização reativa, em que não é utilizada a calcinação durante o processo de preparação das cerâmicas.

4.1 - SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

Foram realizados alguns testes antes de se obter a fase. Por exemplo, houve a tentativa da utilização de Fe metálico substituindo parcialmente a hematita, em conjunto com diferentes atmosferas durante o tratamento térmico como a de O₂, vácuo ou atmosfera livre. Esses procedimentos tiveram como objetivo conseguir uma rota adequada para a formação da fase LuFe₂O₄. No entanto, mesmo utilizando esses procedimentos, ainda não foi possível a obtenção da fase.

O objetivo do trabalho era obter o composto LFO por uma nova rota de preparo, utilizando a moagem em altas energias e argônio como atmosfera de sinterização, ou seja, sem a utilização de atmosferas de CO, CO₂ e H₂ ou a mistura de algum desses como gases redutores [9,11,12]. O uso do argônio tem como objetivo retirar o oxigênio excedente por arraste após ser feito o balanço estequiométrico, dado na forma:



Desse modo, a maneira de se obter o LFO foi aquela em que utilizamos o cálculo estequiométrico acima e o fluxo de argônio de 6,7 ml/min.

O difratograma de raios X da amostra moída é apresentado na Figura 15 e nele observam-se somente os precursores sem a formação de nenhuma fase espúria. As imagens de MEV dessa amostra são apresentadas na Figura 16 e revelam que a distribuição de tamanhos de grão é bem ampla. Contudo, existe a presença de grãos de escala nanométrica e aglomerados desses grãos, ou seja, é um resultado típico de moagem em altas energias. Esses aglomerados podem dificultar a densificação no momento da fabricação da cerâmica, pois podem formar macrogrãos e favorecer o aparecimento de poros nas amostras sinterizadas, o que posteriormente será observado em todas as amostras tratadas termicamente obtidas por essa rota.

Os resultados obtidos por esse método de preparação são novos e não é encontrado nenhum relato na literatura sobre a preparação de cerâmicas de LFO por essa rota.

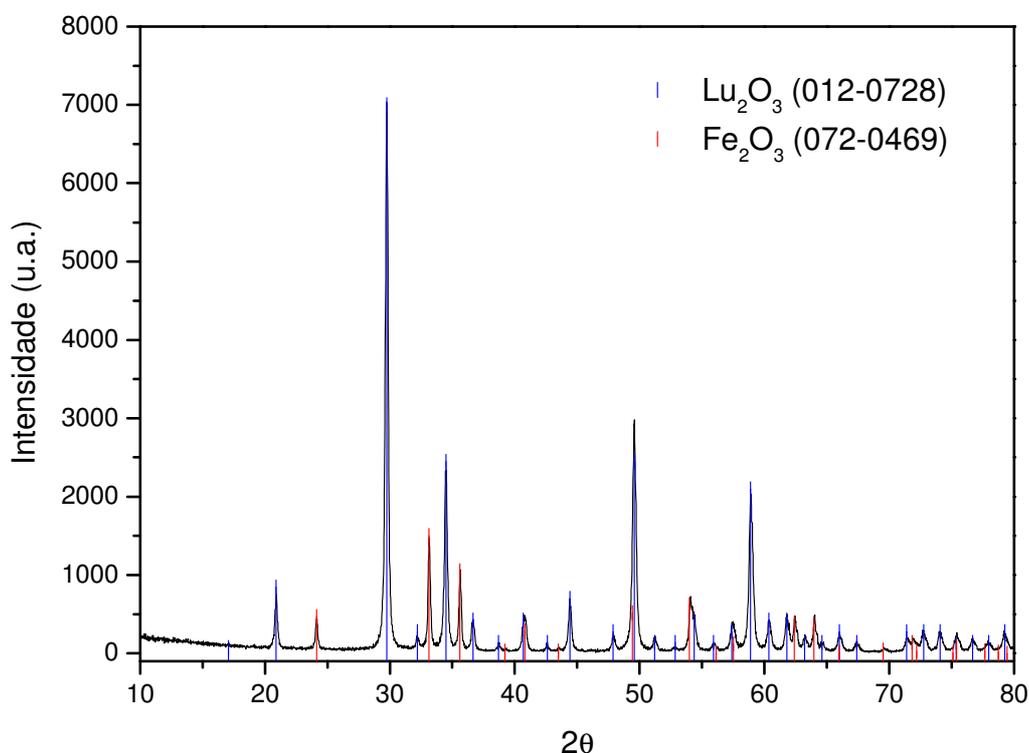


Figura 16: Difratograma de raios X da amostra moída por 12 horas, com velocidade de 400 RPM, em atmosfera ambiente e sem tratamento térmico pós moagem.

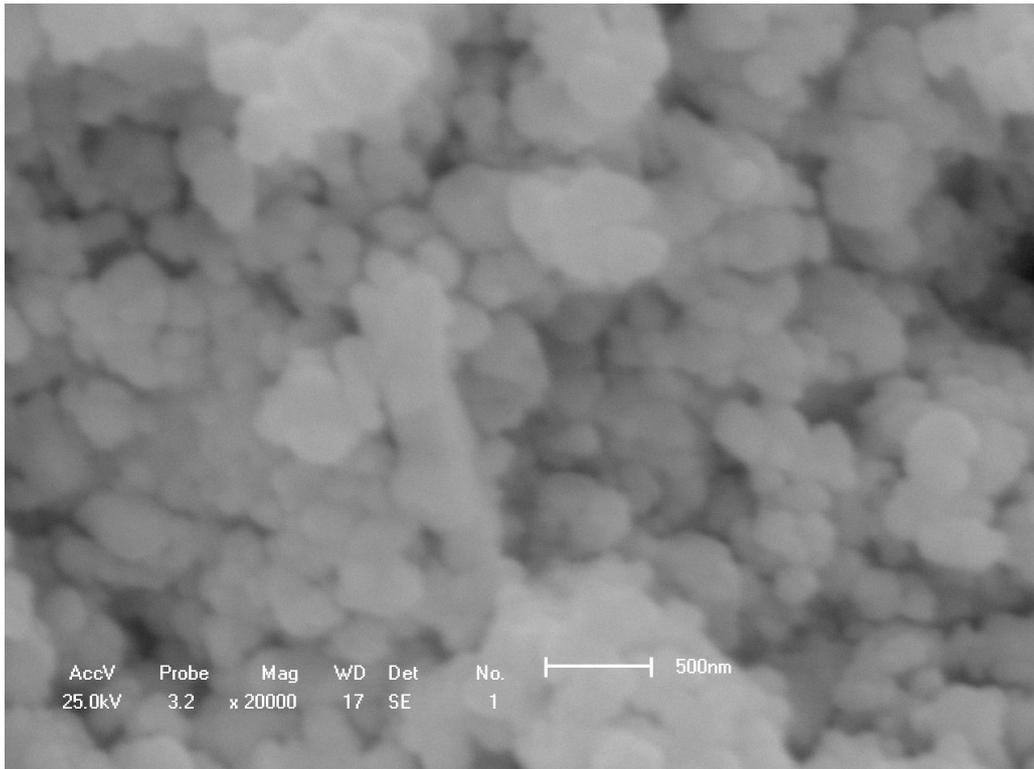


Figura 17: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra moída por 12 horas, com velocidade de 400 RPM, em atmosfera ambiente e sem tratamento térmico pós moagem.

O pó obtido da moagem em altas energias por 12 horas e velocidade de rotação de 400 RPM foi utilizado para o preparo das amostras que utilizaram a rota da sinterização convencional e a sinterização reativa.

A primeira amostra contendo a fase LuFe_2O_4 foi obtida com 48 horas de tratamento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, em fluxo de argônio, como ilustra o difratograma da Figura 18. Contudo, essa amostra ainda contém o precursor Lu_2O_3 . A sobra do precursor Lu_2O_3 na amostra indica a perda do Fe_2O_3 no processo de moagem. Esse problema foi sanado com a adição de um excesso de Fe_2O_3 na carga inicial, na proporção de 5% em massa da massa inicial da hematita.

Observando os resultados de trabalhos anteriores do grupo, realizados com outros materiais cerâmicos utilizando a moagem em altas energias [37], nas quais a temperatura e o tempo de calcinação diminuem em relação a métodos convencionais de preparação de cerâmicas, foi realizado um teste e obtido o material monofásico (JCPDS 01-080-0678) como pode ser observado no difratograma da amostra tratada por 1 h a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio na Figura 19. Na qual é possível afirmar que não ocorre o aparecimento de fases

espúrias ou de precursores, dentro dos limites de detecção da técnica. Desse modo, o tempo de tratamento térmico reportado na literatura, sendo no mínimo de 24 horas, foi reduzido para 1 hora.

Essa amostra foi utilizada para as medidas magnéticas e MEV que serão apresentadas mais adiante.

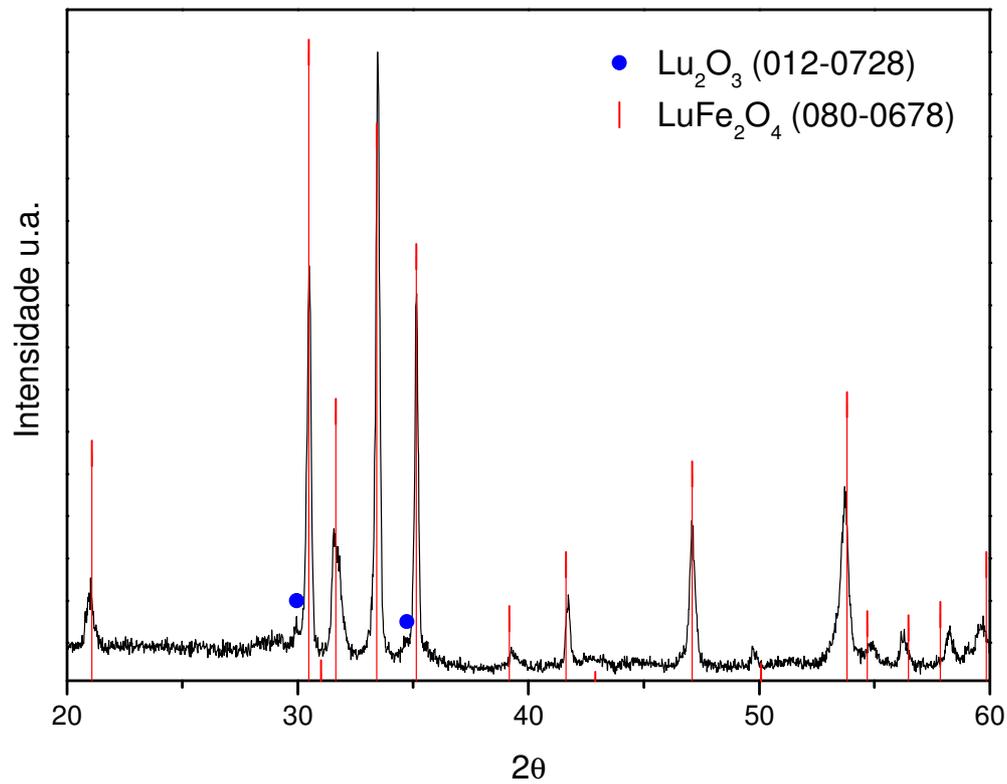


Figura 18: Difratograma de raios X da amostra tratada por 48 horas, 1100 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min.

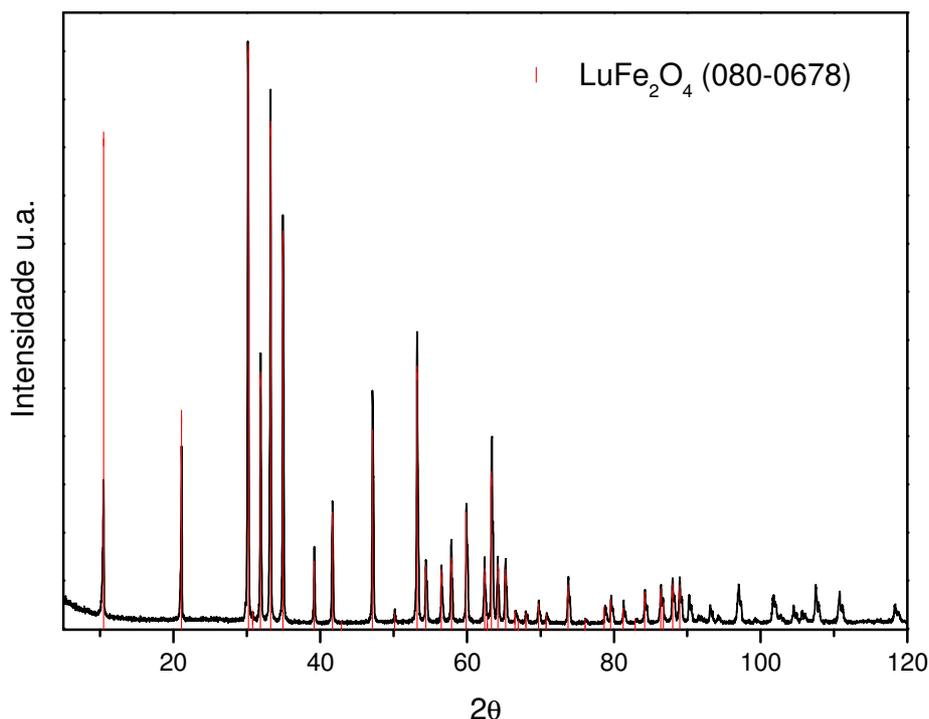


Figura 19: Difratoograma de raios X da amostra com adição de 5% de Fe_2O_3 , tratada por 1 hora, $1100\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de argônio $6,7\text{ ml/min}$. O difratoograma apresentado é para uma amostra monofásica.

Foi utilizado o resultado obtido da difratometria de raios X para realizar o refinamento estrutural pelo método de Rietveld por meio do programa Fullprof. Com os dados do refinamento foi construído o gráfico simulado, apresentado abaixo na Figura 20. Os parâmetros obtidos utilizando o refinamento estrutural estão listados na Tabela 1. Analisando a Tabela 1, pode-se observar que as posições atômicas obtidas estão muito próximas do reportado para a ficha do JCPDS 080-0678, assim como os parâmetros de rede. Os parâmetros de rede obtidos foram $a = b = 3,43(9)\text{ \AA}$ e $c = 25,22(4)\text{ \AA}$ e o grupo espacial utilizado foi o R-3m. Os parâmetros de rede encontrados ficaram muito próximos dos encontrados na literatura por Ikeda e colaboradores, ou seja: $a = 3,439\text{ \AA}$ e $c = 25,258\text{ \AA}$ [20]. Os parâmetros $R_{wp} = 19,2\%$, $R_B = 8,94\%$ e $R_F = 7,03\%$ confirmam a convergência do refinamento estrutural. Os parâmetros de rede e o grupo espacial também estão de acordo com o reportado na literatura por Park e colaboradores [5].

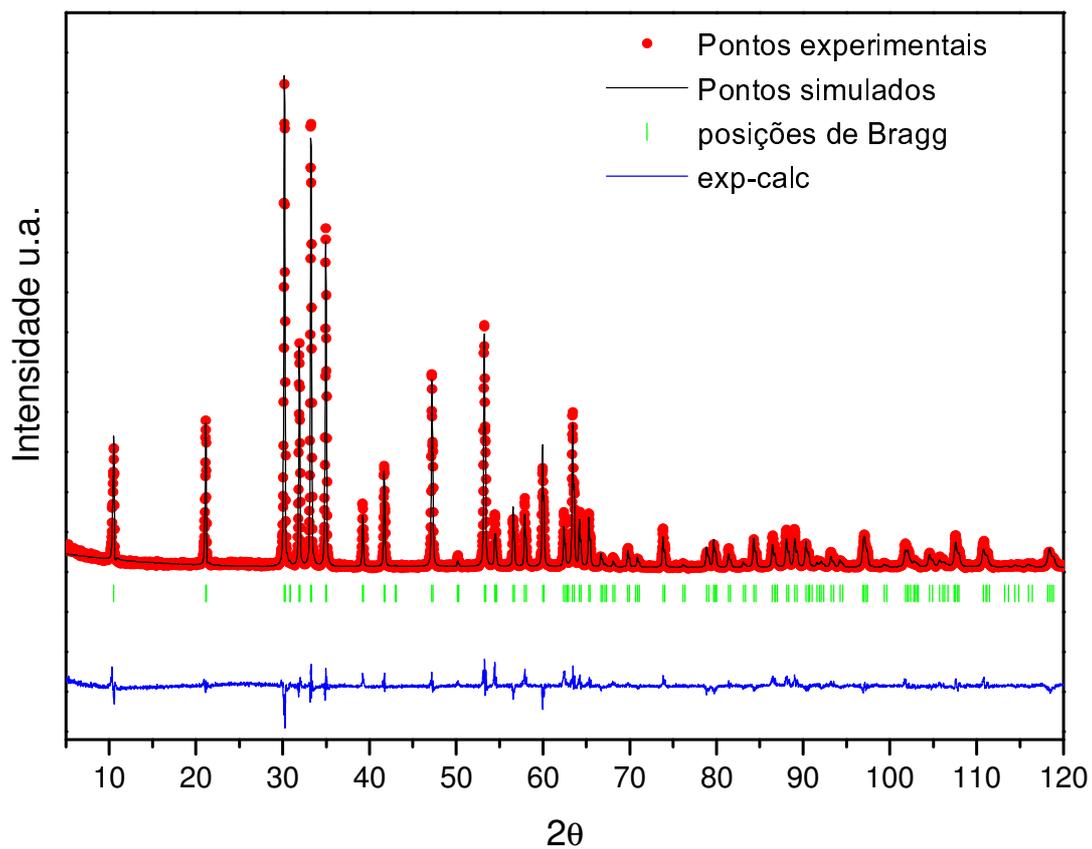


Figura 20: Gráfico obtido do refinamento estrutural Rietveld. Os pontos vermelhos são os dados experimentais, a linha preta é o difratograma simulado, a linha azul é a diferença do difratograma experimental e o difratograma simulado, já as linhas verticais verdes representam as posições de Bragg, ou seja, os ângulos onde ocorre a difração.

Tabela 1. Parâmetros refinados para a amostra LuFe₂O₄ calcinado e parâmetros contidos na ficha do JCPDS (080-0678).

Romboedral R-3m	Ficha JCPDS – 080-0678	Pó calcinado
a (Å)	3,44(0)	3,43(9)
c (Å)	25,28(1)	25,24(4)
z _{Fe} (Å)	0,215(2)	0,215(2)
z _{O1} (Å)	0,128(1)	0,131(1)
z _{O2} (Å)	0,292(6)	0,292(3)
R _{WP} (%)		19,2
R _{EXP} (%)		10,4
χ ²		3,4
R _B (%), R _F (%)		R _B = 10,2
Para a fase		R _F = 10
LuFe ₂ O ₄		
Quantidade de fases		LuFe ₂ O ₄ 100 %
Parâmetros Fixos:		
Lu (0, 0, 0),		
Fe (0, 0, z),		
O1 (0, 0, z),		
O2 (0, 0, z)		
α = β = 90.00°, γ = 120.00°		

A Figura 21 ilustra o espectro Mössbauer típico do LuFe₂O₄ obtido a temperatura ambiente. O ajuste do espectro foi realizado com o programa Winfitting, desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os parâmetros hiperfinos obtidos para o sítio 1 foram: $\delta = 0,89$ mm/s, $\Delta E = 0,64$ mm/s, $A = 38,25\%$ e $B_{hf} = 0$; e para o sítio 2: $\delta = 0,33$ mm/s, $\Delta E = 0,16$ mm/s, $A = 61,75\%$ e $B_{hf} = 0$. Como se pode observar, o B_{hf} nulo indica a ausência de ordenamento magnético à temperatura ambiente. O valor do deslocamento isomérico revela o estado de valência do ferro, o valor do deslocamento de 0,89 mm/s é um valor de deslocamento característico do íon Fe⁺², e o valor de 0,32 mm/s é característico para o íon Fe⁺³. Por outro lado, $\Delta E_1 > \Delta E_2$ indica que o sítio do íon de Fe com valência +2 é menos simétrico que o sítio de Fe com valência +3.

Esse resultado também permite excluir a possibilidade de haver Fe_2O_3 na amostra, corroborando os resultados de difração de raios X. Desse modo, a contribuição dessa fase (Fe_2O_3) para a resposta magnética, que será apresentada a seguir, é descartada.

Por meio do ajuste do espectro de Mössbauer a quantidade de cada íon de ferro com valências distintas foi calculada em 61,7% para o Fe^{+3} e 38,3% para o Fe^{+2} . Um resultado diferente do reportado por Bang e colaboradores [38], que encontraram em monocristais de LFO valores para o deslocamento isomérico de 0,68 e 0,23 mm/s, no qual esses valores são característicos do íon de Fe^{+3} e o íon de Fe^{+2} respectivamente e a proporção encontrada foram de 52,8% para o Fe^{+2} e 47,2% para o Fe^{+3} .

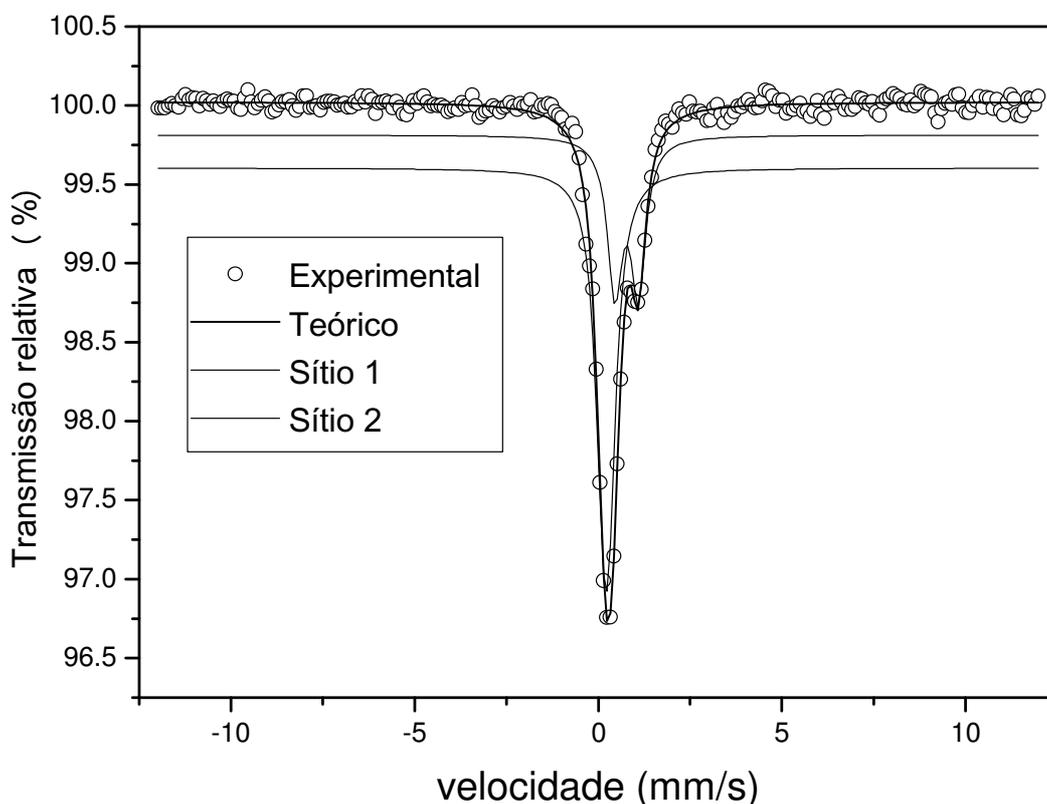


Figura 21: Espectro de Mössbauer da amostra com adição de 5% de Fe_2O_3 , tratada por 1 hora, 1100 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Realizado a temperatura ambiente.

Após ser determinada que a amostra é monofásica com a utilização da caracterização estrutural, microestrutural e Mössbauer, foi realizada a caracterização magnética do pó monofásico obtido. Descartando a

possibilidade da hematita interferir na medida magnética, o íon de lutécio pode ser excluído da mesma maneira, pois esse se torna magnético em temperaturas muito baixas, em torno de 2 K, e não foram realizadas medidas magnéticas nessa faixa de temperatura. Os resultados referentes às medidas de $M \times T$, realizadas na amostra monofásica, podem ser observados nas Figuras 22 e 23. Na Figura 22, o campo aplicado foi de 0,01 T e, na Figura 23, 5 T (50.000 Oe). Essas figuras também apresentam as derivadas $\frac{\partial M}{\partial T}$, no canto superior direito. Na Figura 22, podem-se observar picos referentes às transições de fase magnéticas em aproximadamente $T = 124$ K, $T = 225$ K e $T = 230$ K. Essas transições magnéticas apresentam temperaturas diferentes daquelas listadas na literatura por Phan e colaboradores [11], em que as transições ocorrem em $T = 175$ K, $T = 225$ K e $T = 240$ K para monocristais [11]. A maior diferença encontrada foi na temperatura que esses autores afirmam ocorrer uma transição estrutural em $T = 150$ K. No caso da amostra estudada nesse trabalho não é possível afirmar a origem das transições magnéticas devido à não realização da medida magnética AC, ou seja, se estão ou não associadas a respostas de aglomerados ou domínios magnéticos.

No gráfico apresentado na Figura 23 é possível identificar outra transição magnética em aproximadamente $T = 82$ K, que é uma temperatura muito próxima daquela que Wu e colaboradores observaram em monocristais [12]. Essa transição, segundo os autores, está relacionada com um congelamento magnético das paredes de domínio magnéticas. No entanto, Phan e colaboradores [11] observaram essa mesma transição na temperatura de 66 K, atribuindo-a a um estado magnético cineticamente preso, em que as paredes de domínio magnético se movem somente com a aplicação de um campo magnético mínimo, sendo a mesma transição magnética observada por Wu e colaboradores, porém, para temperaturas diferentes. Essa transição, que ocorre na amostra estudada nesse trabalho à temperatura de 82 K, está relacionada a esse mesmo efeito de congelamento magnético, pois na curva de $M \times T$ com campo aplicado de 0,01 Tesla (100 Oe) não foi possível observá-la. No entanto, no gráfico de $M \times T$ com campo aplicado de 5 T é possível verificar a transição. Phan e colaboradores afirmam que o campo crítico para a movimentação dos momentos magnéticos, abaixo de 66 K, é de

aproximadamente 4,5 T. Como foi aplicado um campo magnético forte o suficiente para a movimentação dos momentos magnéticos, foi possível observar a transição nessa temperatura.

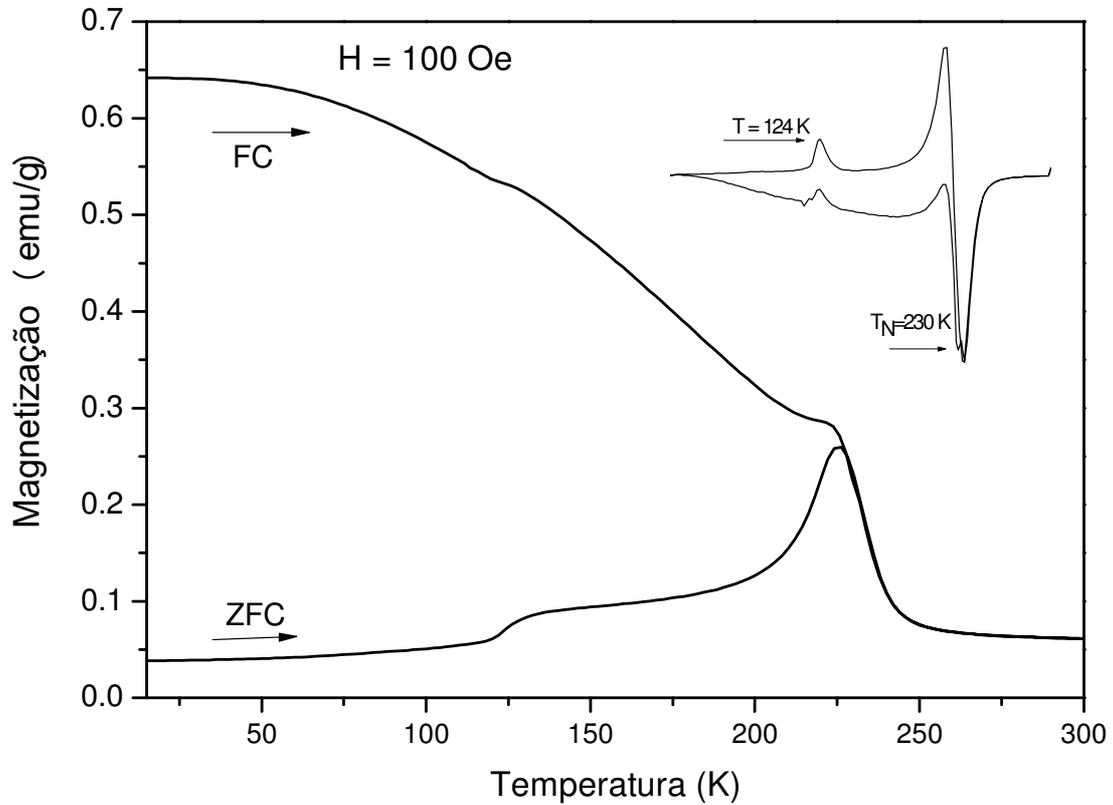


Figura 22: Gráfico $M \times T$, campo aplicado de 0,01 Teslas. No canto superior direito é ilustrado a derivada $\frac{\partial M}{\partial T}$, a qual facilita a visualização das temperaturas de transição magnéticas. No ZFC a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (“zero field cooling”) e no FC (“field cooling”) a amostra é resfriada com o campo magnético aplicado de 0,01 Teslas (100 Oe).

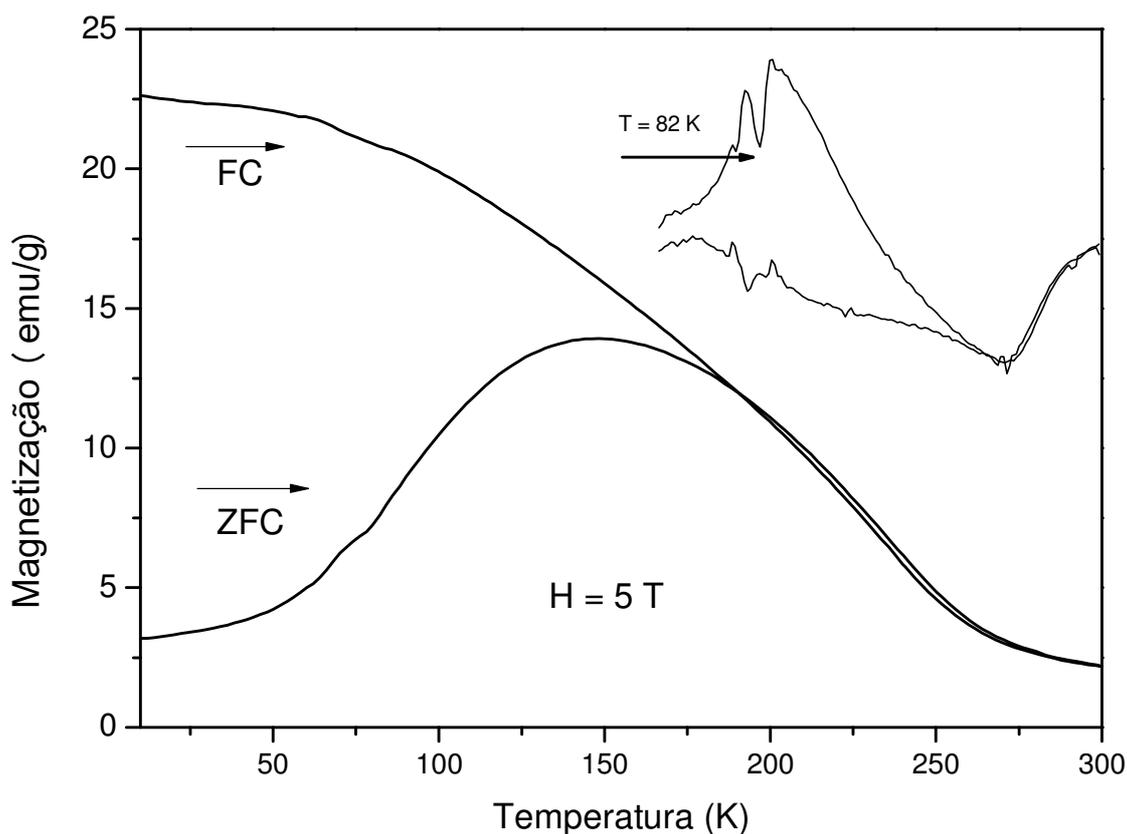


Figura 23: Gráfico $M \times T$, campo aplicado de cinco Teslas. No canto superior direito é ilustrado a derivada $\frac{\partial M}{\partial T}$, a qual facilita a visualização das temperaturas de transição magnéticas. No ZFC a amostra é resfriada da temperatura ambiente até a temperatura do início da medida em campo magnético nulo (“zero field cooling”) e no FC (“field cooling”) a amostra é resfriada com o campo magnético aplicado de 5 T.

Com o objetivo de visualizar as transições magnéticas e comparar com as que foram encontradas nas medidas de $M \times T$, foram construídos os gráficos de Arrott, ou seja, um gráfico de $M^2 \times H/M$, seguindo o protocolo proposto por Phan e colaboradores [11]. As histereses utilizadas foram determinadas até 7 T. Os gráficos de Arrott estão apresentados nas Figuras 24, 25 e 26. As curvas de histerese magnética, que foram utilizadas para realizar essa análise estão ilustradas nas Figuras 27 a 30. Na Figura 24, são apresentadas as curvas de Arrott para as temperaturas de 180 até 275 K, nas quais se observa uma alteração no comportamento das curvas, ou seja, na sua inclinação, nas temperaturas de 250 e 230 K, indicando uma transição magnética, no caso a transição paramagnética – ferrimagnética, se comparado ao resultado de Phan e colaboradores [11]. Outra alteração no comportamento das curvas pode ser

observada nas temperaturas de 230 K e 200 K, indicando a presença de outra transição magnética, que de acordo com Phan e colaboradores [11], é uma transição reentrante vítrea.

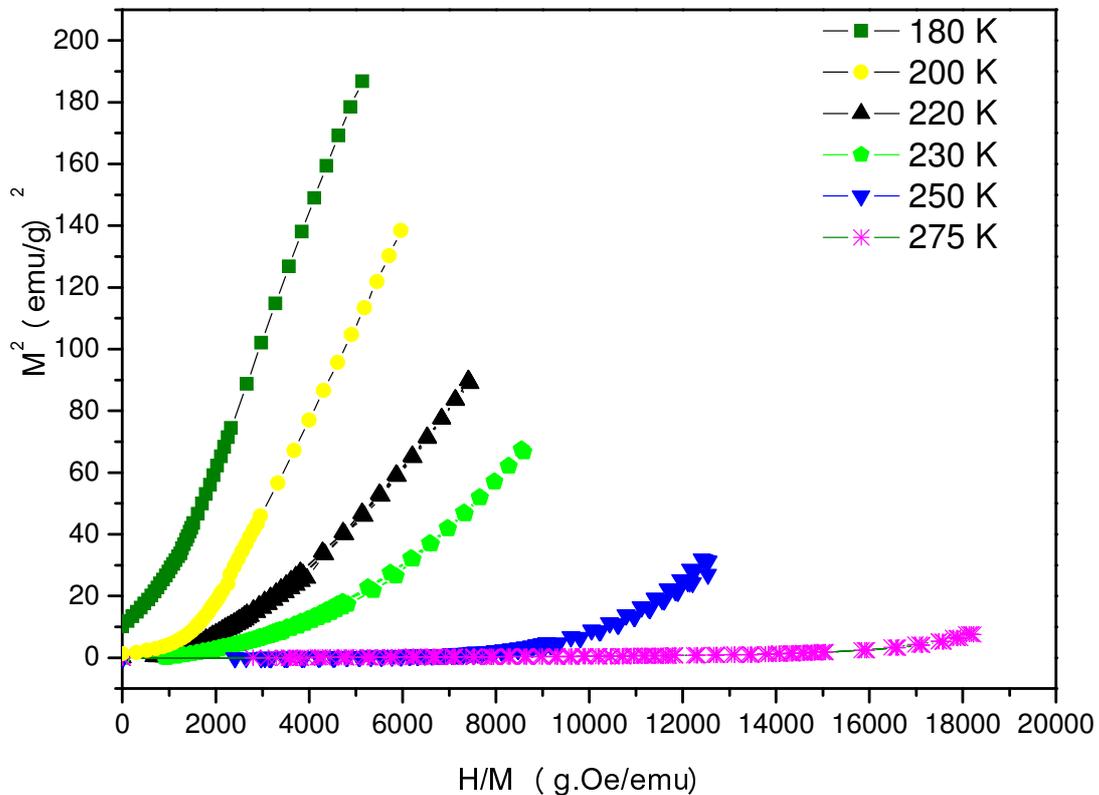


Figura 24: Gráfico de Arrott em que a mudança nas curvaturas indica uma transição magnética, como reportado por [11].

Na Figura 25 são apresentados os gráficos de Arrott para temperaturas que variam de 77 até 180 K. Nesse gráfico foram encontradas duas transições magnéticas entre 77 K e 110 K e também para o intervalo 110 e 120 K. De acordo com Phan e colaboradores [11], ocorre entre 110 e 120 K uma transição estrutural que altera a distribuição e o tamanho dos aglomerados vítreos. No entanto, a transição que ocorre entre 77 K e 110 K é descrita por Phan e colaboradores [11] e também por Wu e colaboradores [12] como sendo um congelamento magnético em que os domínios magnéticos se “movem” somente após um campo magnético crítico ser aplicado.

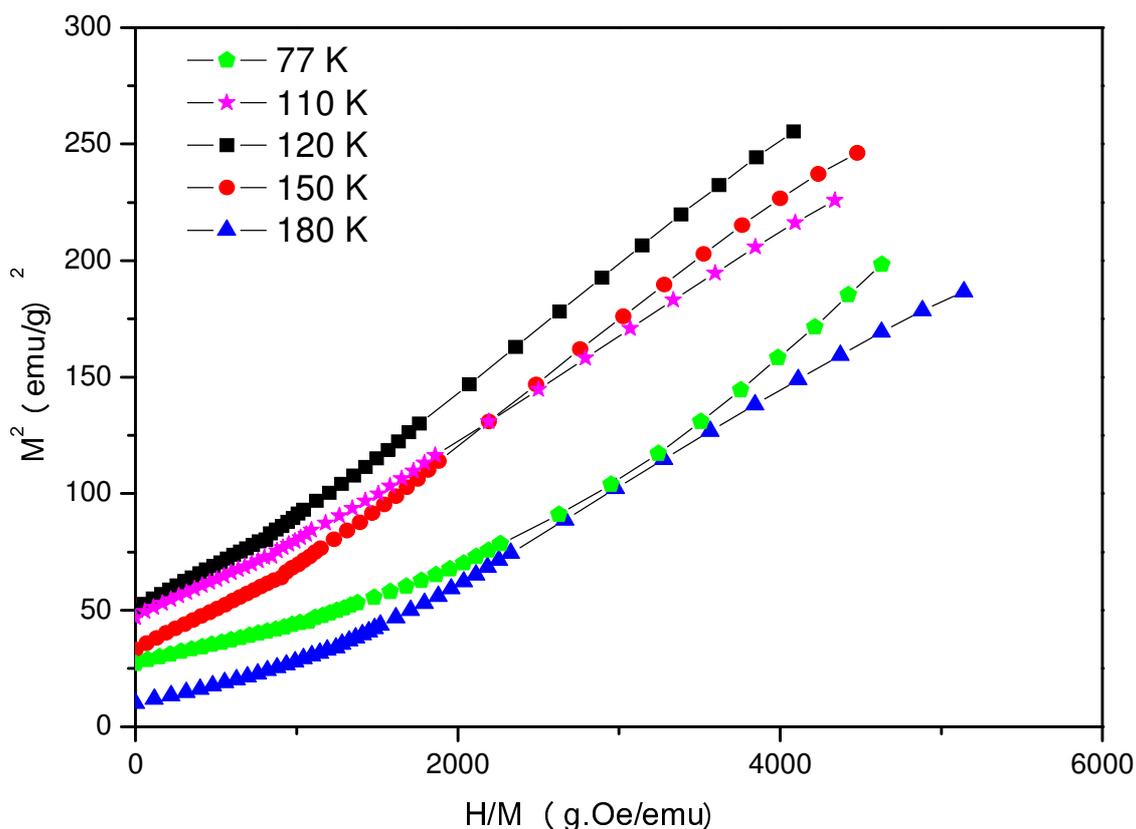


Figura 25: Gráfico de Arrott em que a mudança nas curvaturas indica uma transição magnética, como reportado por [11].

Para uma melhor visualização do intervalo de temperaturas em que ocorrem as transições magnéticas, foi construída a Figura 26, que ilustra o gráfico de Arrott nas temperaturas em que podem ser observadas alterações nas curvas. Dessa forma, pode-se estimar um intervalo de temperaturas (por meio desses dados não é possível defini-las exatamente) no qual ocorrem as transições magnéticas.

Dessa maneira, por meio do gráfico de Arrott, foram encontradas quatro transições magnéticas. Uma ocorre em torno de 82 K, a qual Wu e colaboradores e Phan e colaboradores definem como sendo um congelamento magnético [11,12]. Outra aparece em torno de 124 K e pode estar relacionada com uma transição estrutural, que ocorre juntamente com um segundo estado aglomerado vítreo, assim definido pelos autores citados acima devido à mudança de tamanho e forma dos aglomerados em relação ao primeiro estado

de aglomerado vítreo. Essa transição magnética pode ser comparada com a encontrada por Phan e colaboradores em 150 K [11]. A transição vítrea reentrante pode ser observada em torno de 220 K, e a transição paramagnética - ferrimagnética em torno de 230 K.

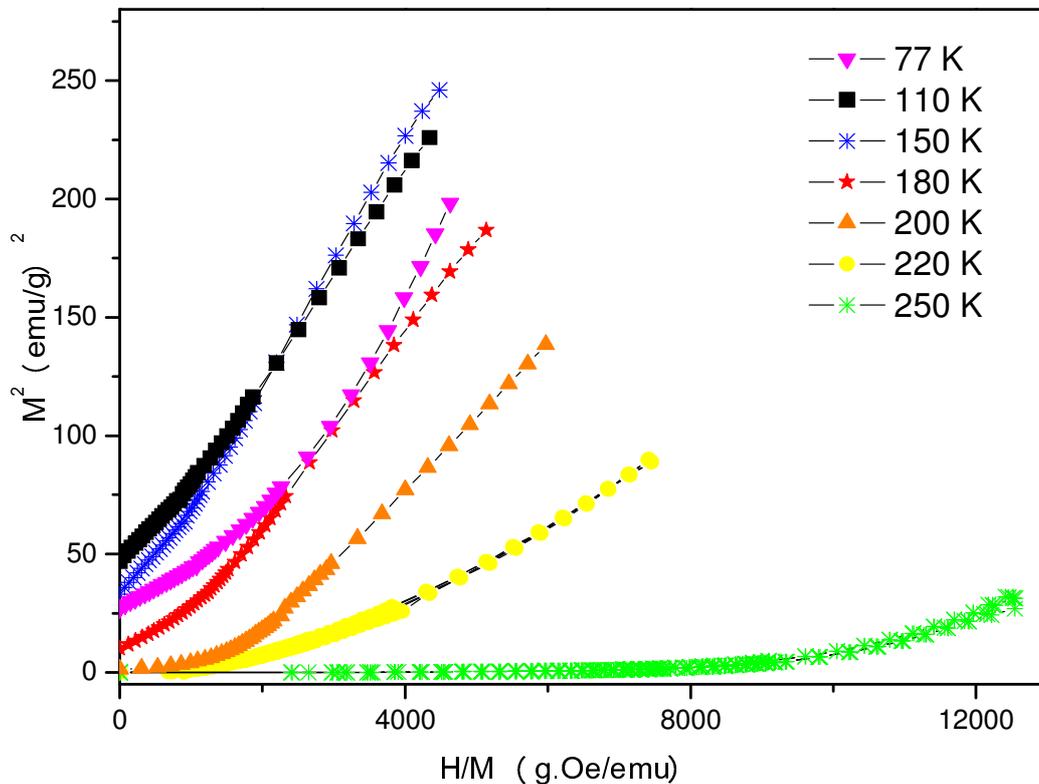


Figura 26: Gráfico de Arrott em que a mudança nas curvaturas indica uma transição magnética, como reportado por [11].

De posse do intervalo de temperaturas em que ocorrem as transições magnéticas, pode-se investigar as alterações que essas causam nas curvas de histerese magnética. As curvas de histerese magnética apresentadas nesse trabalho, foram medidas com campos até 7 T e estão ilustradas nas Figuras 27 e 28. Na Figura 29, o máximo campo aplicado foi de 5 T. Com o campo máximo de 2 T foi medida a histerese em 300 K, ilustrada na Figura 30.

Analisando as curvas de histerese, pode-se observar o chamado “after-magnetic effect”, que é caracterizado pelos saltos nos valores de magnetização e pode ser explicado como um retardamento no deslocamento das paredes de domínios magnéticos. Esse efeito aparece para as temperaturas abaixo de 180 K e para campos magnéticos muito pequenos, sendo esses quase iguais a

zero. Esse mesmo efeito foi observado somente por Iida e colaboradores em monocristais de LuFe_2O_4 [27].

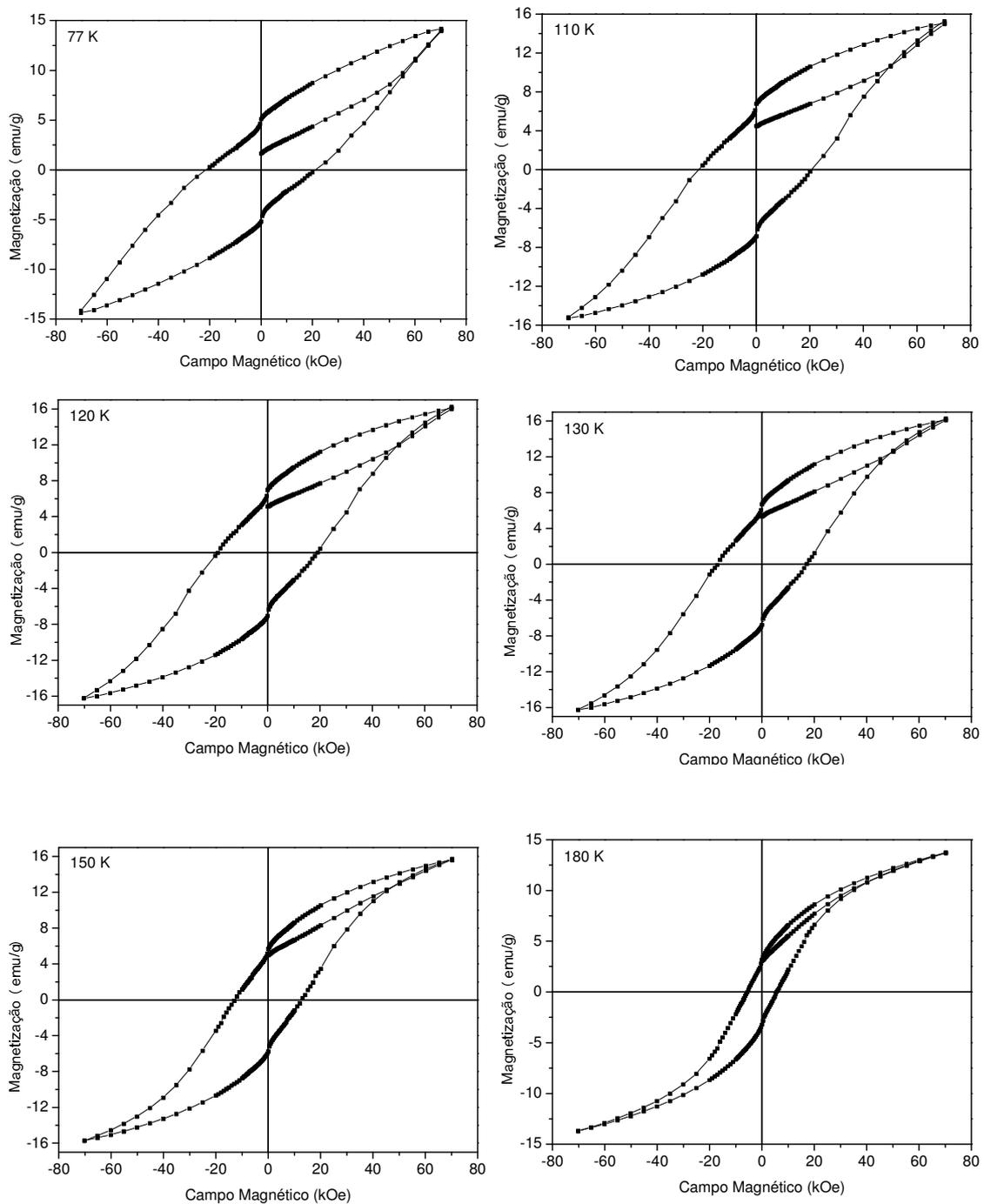


Figura 27: Histereses magnéticas, medidas em um campo máximo de 7 T, para as temperaturas de 77, 110, 120, 130, 150 e 180 K, respectivamente.

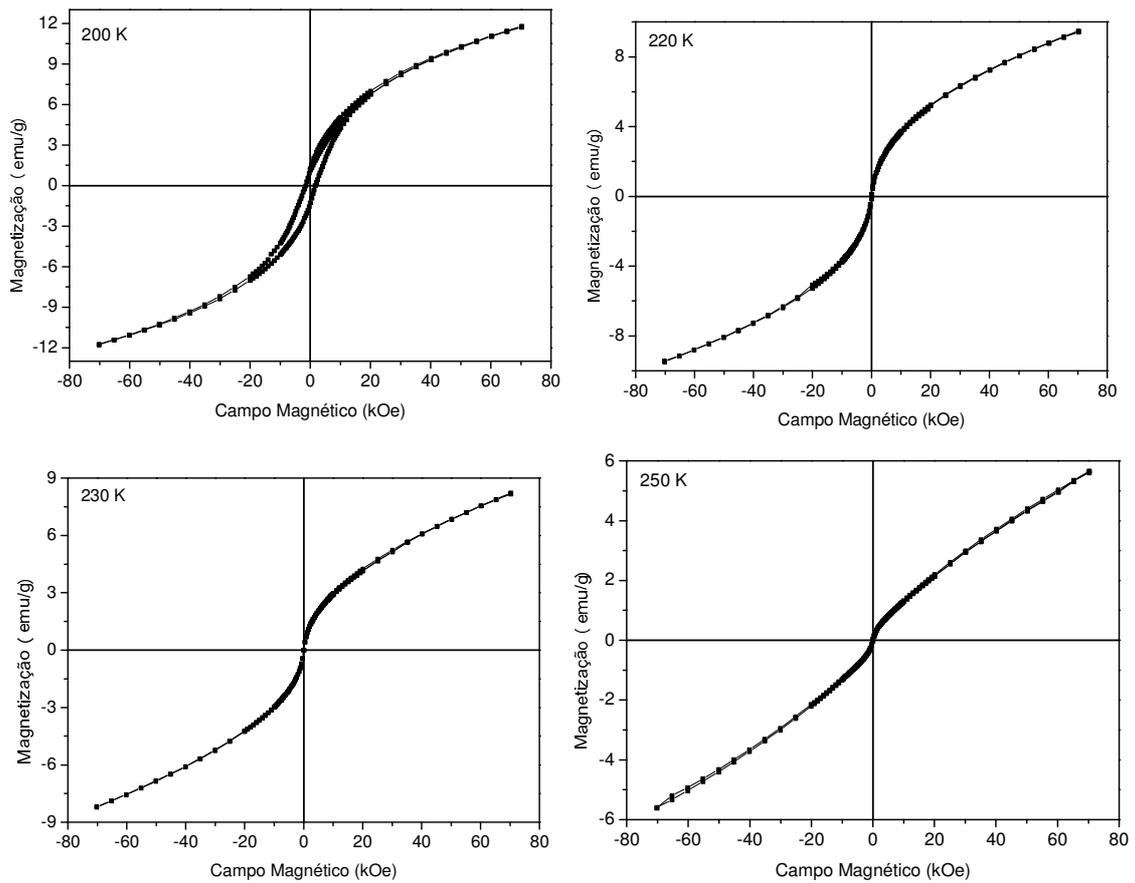


Figura 28: Histereses magnéticas, medidas em um campo máximo de 7 T, para temperaturas de 200, 220, 230 e 250 K, respectivamente.

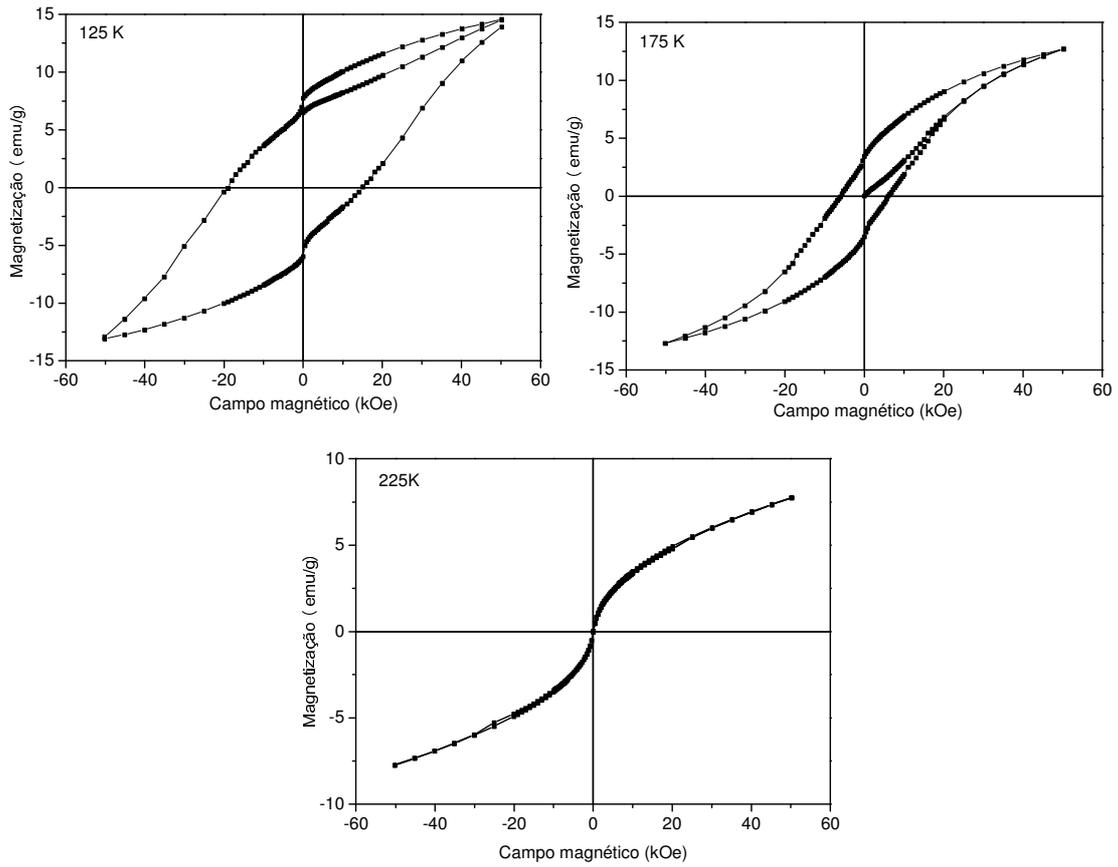


Figura 29: Histereses magnéticas, medidas em um campo máximo de 5 T, para temperaturas de 125,175 e 225 K, respectivamente.

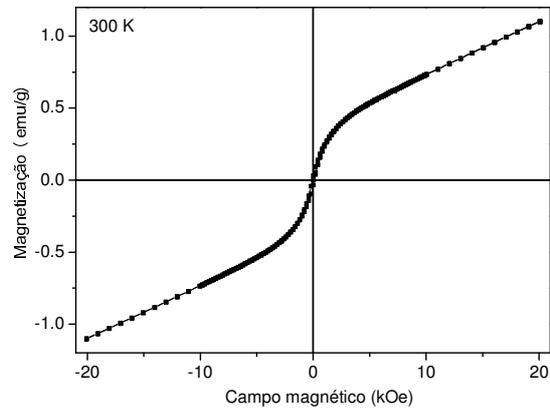


Figura 30: Histerese magnética, medida em um campo máximo de 2 T, para temperatura de 300 K.

Utilizando os resultados das caracterizações de $M \times H$ foi construído um gráfico da magnetização remanescente em função temperatura, que está ilustrado na Figura 31. Esse resultado é diferente do apresentado na literatura, em que o valor da magnetização remanescente aumenta com a diminuição da temperatura e não existe um decaimento do seu valor como ocorre na amostra pesquisada. O início do decréscimo da magnetização remanescente ocorre em uma temperatura muito próxima da que ocorre a transição estrutural proposta por Phan e colaboradores [11], podendo essa estar causando a diminuição da magnetização remanescente. Os valores de magnetização remanescente obtidos nesse trabalho são menores do que os apresentados por Phan e colaboradores, que encontraram valores de 13 emu/g para temperatura de 150 K e para o campo aplicado de 5 T [39]. No entanto, essa diferença pode ser explicada pelo fato de que a amostra estudada é policristalina e a amostra de Phan e colaboradores [11] é um monocristal. Desse modo, existem diferenças nos tamanhos de domínios magnéticos em cada caso, que levam a alterações nos valores de magnetização remanescente obtidos.

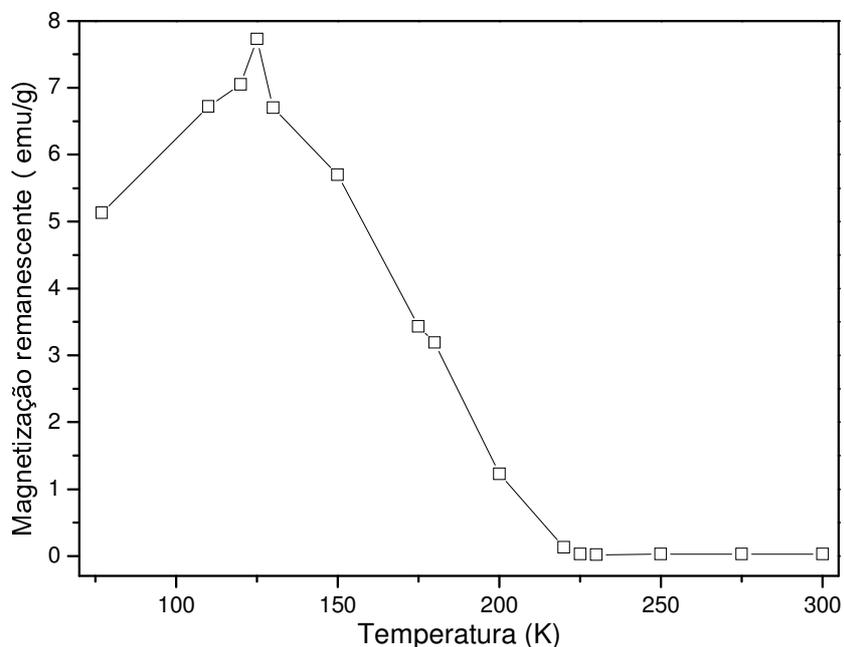


Figura 31: Gráfico da magnetização remanescente em função da temperatura. Os pontos abertos representam o valor da magnetização remanescente retirado das curvas de histerese. Já a linha que os interliga existe apenas no sentido de orientação.

Os resultados referentes às medidas magnéticas indicam algumas diferenças no comportamento magnético das amostras estudadas em comparação àqueles reportados por outros autores [11,39]. Essa diferença pode estar relacionada com o tipo de atmosfera na qual foi realizado o tratamento térmico, além do fato de que os resultados reportados na literatura são para monocristais, nos quais os tamanhos de domínio devem ser maiores do que os da amostra estudada nesse trabalho. Essa amostra, que é policristalina, também tem mais defeitos estruturais que alteram a dinâmica de domínios. Outra possibilidade da razão dessa diferença pode estar ligada ao resultado obtido pela espectroscopia Mössbauer, que mostra uma maior quantidade de Fe^{+3} na amostra estudada, em torno de 61,7%, uma quantidade maior do que o reportado na literatura.

No entanto, não foi possível produzir cerâmicas densas a partir dessa rota. Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó, ilustrado na Figura 32, pode-se observar grãos muito maiores que 5 microns e muitos poros. Essa microestrutura, com grãos macrocrescidos e grande quantidade de poros, certamente originou-se dos aglomerados que foram produzidos no processo de moagem em altas energias.

O elevado tamanho médio de grãos e o aparecimento de uma grande quantidade de poros inviabilizaram a produção de cerâmicas densas por essa rota de síntese. Porém, uma alternativa para a produção de cerâmicas com esse pó seria realizar outra moagem em altas energias para a diminuição e homogeneização dos tamanhos médios de grãos para, novamente realizar a sinterização. Todavia, esses testes não foram conduzidos nesse trabalho de mestrado.

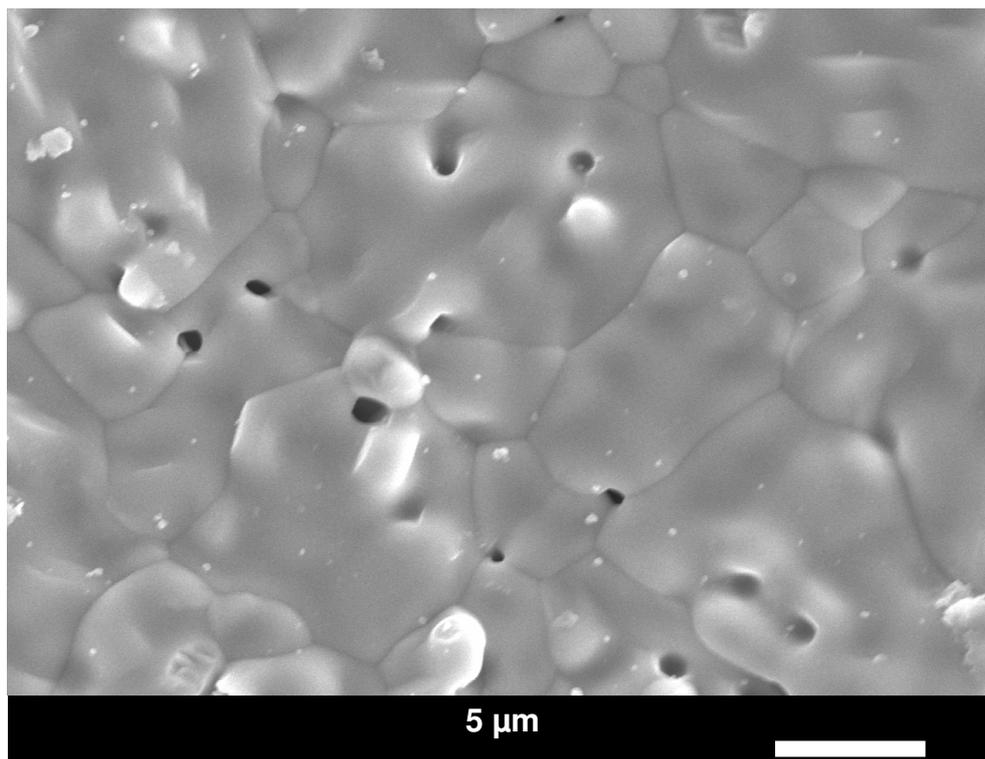


Figura 32: Imagem de micrografia da amostra com adição de 5% de Fe_2O_3 , tratada por 1 hora, 1100 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min.

4.2 - SINTERIZAÇÃO REATIVA

Na falta de êxito na obtenção de uma cerâmica densa por meio da sinterização convencional, foi feita a tentativa de obtê-la por outra rota. Para tanto, foi empregado o método da sinterização reativa. Esse método, diferente da sinterização convencional, não faz uso do processo de calcinação (tratamento térmico do pó). Nesse caso, o tratamento térmico só é utilizado após a amostra ser compactada.

Para obter a amostra contendo a fase LuFe_2O_4 foram realizados vários testes variando a temperatura e a espessura da amostra. Para variar a espessura, foi mantido um mesmo molde e pressão de compactação, sendo variada a massa utilizada na prensagem. As configurações de massa/área ideais encontradas para a preparação da amostra foram: 400 mg de amostra para um molde cilíndrico de 1 cm de diâmetro. A temperatura de sinterização

utilizada para a sinterização foi de 1200 °C e o tempo de 1 h em fluxo de argônio 6,7 ml/min.

O resultado advindo da análise por difratometria de raios X de superfície da cerâmica obtida por essa rota está ilustrado na Figura 33. Nesse difratograma pode ser observada a presença de várias fases além da desejada, tais como Lu (JCPDS-089-4231) metálico e Fe_3O_4 (JCPDS-089-0951), além de alguns picos cujas respectivas fichas não foram encontradas na base de dados disponíveis.

As imagens de MEV de superfície da amostra estão ilustradas nas Figuras 34 a 40. Na Figura 34 é apresentada a imagem de SEI, sendo essa utilizada para uma análise morfológica, a qual é obtida utilizando os elétrons secundários. As partes mais altas da cerâmica se mostram mais claras e as partes mais baixas mais escuras. Enquanto na Figura 35 é apresentada a imagem de BEI do mesmo local, na qual essa imagem é utilizada, principalmente, para uma análise composicional da amostra. A imagem, nesse caso, é obtida pelos elétrons retroespalhados. Nesse tipo de imagem, as cores mais escuras representam fases mais leves e as mais claras, fases mais pesadas.

Observando a imagem de SEI na Figura 34 é possível identificar alguns aglomerados na superfície da amostra. Uma visão melhor da superfície é apresentada na Figura 35, na qual foi observada a presença de 4 fases distintas na superfície da amostra e a predominância de uma fase majoritária, que é o LuFe_2O_4 . Isso corrobora aos resultados de difração de raios X.

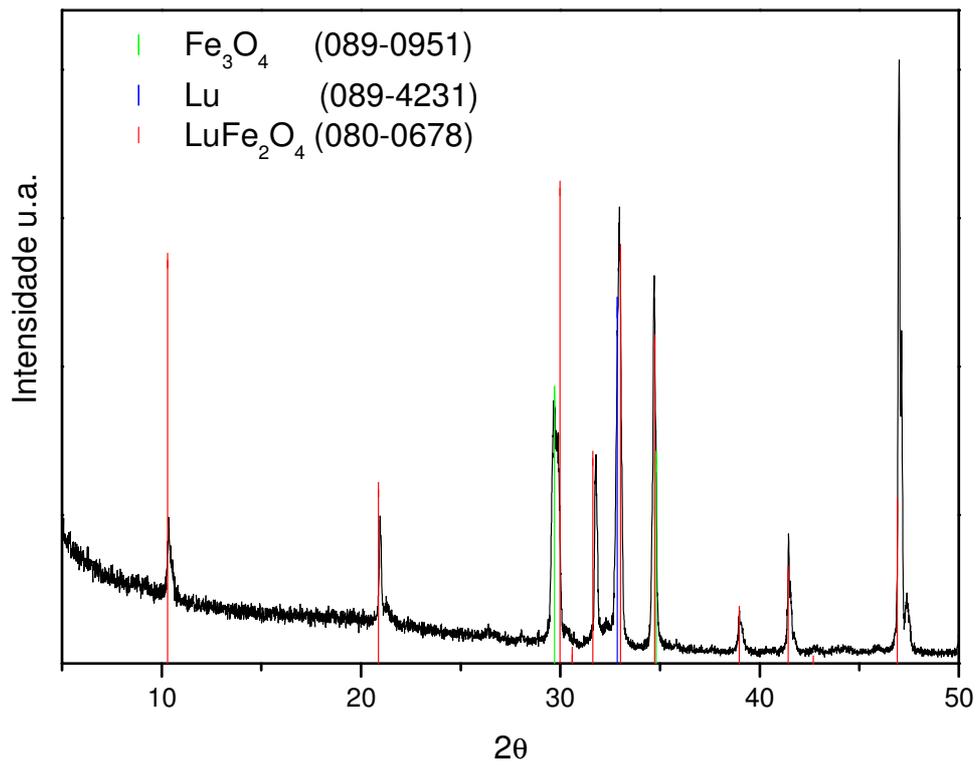


Figura 33: Difratometria de raios X de superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min.

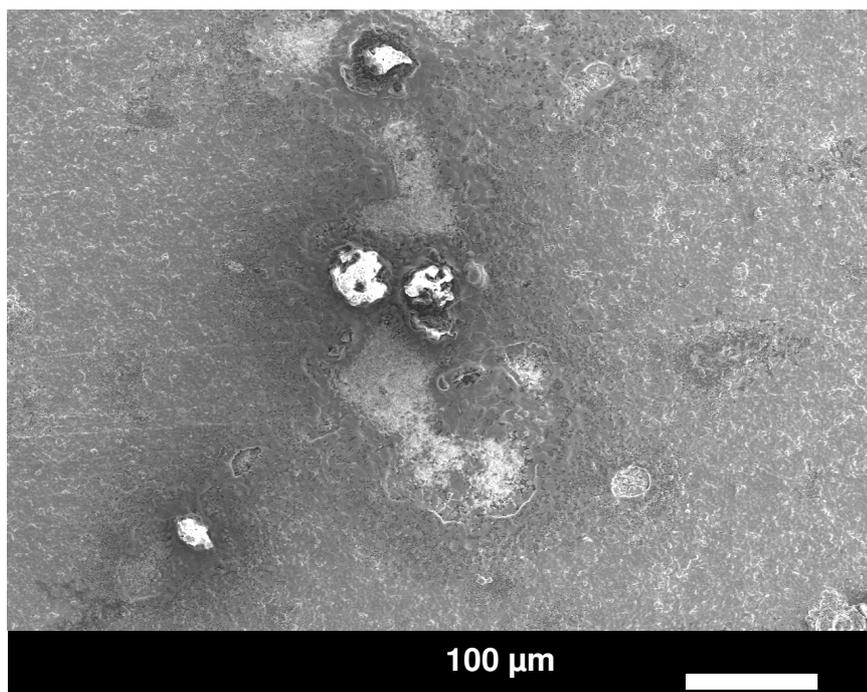


Figura 34: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons secundários.

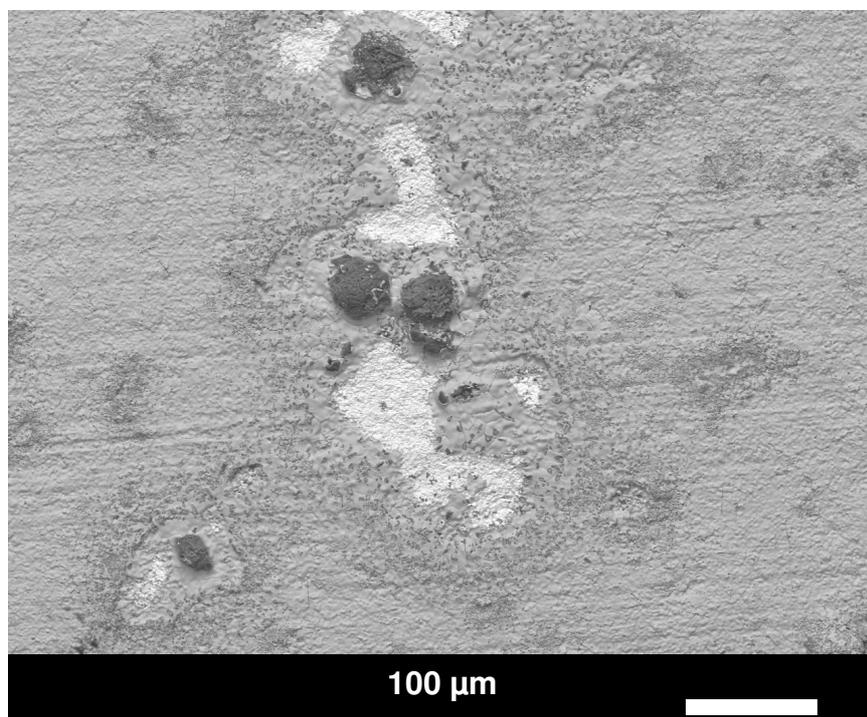


Figura 35: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons retroespalhados.

Foi selecionada e ampliada uma determinada área na imagem de MEV contido na Figura 35, que está ilustrada na Figura 36. Essa Figura apresenta a imagem de BEI do local ampliado, na qual pode-se diferenciar 4 fases distintas contidas na amostra. Três fases são de fácil visualização, já a quarta fase encontra-se no interior de outra fase. Esse resultado era esperado, pois foram identificados na difratometria de raios X 3 fases e alguns picos não puderam ser identificados.

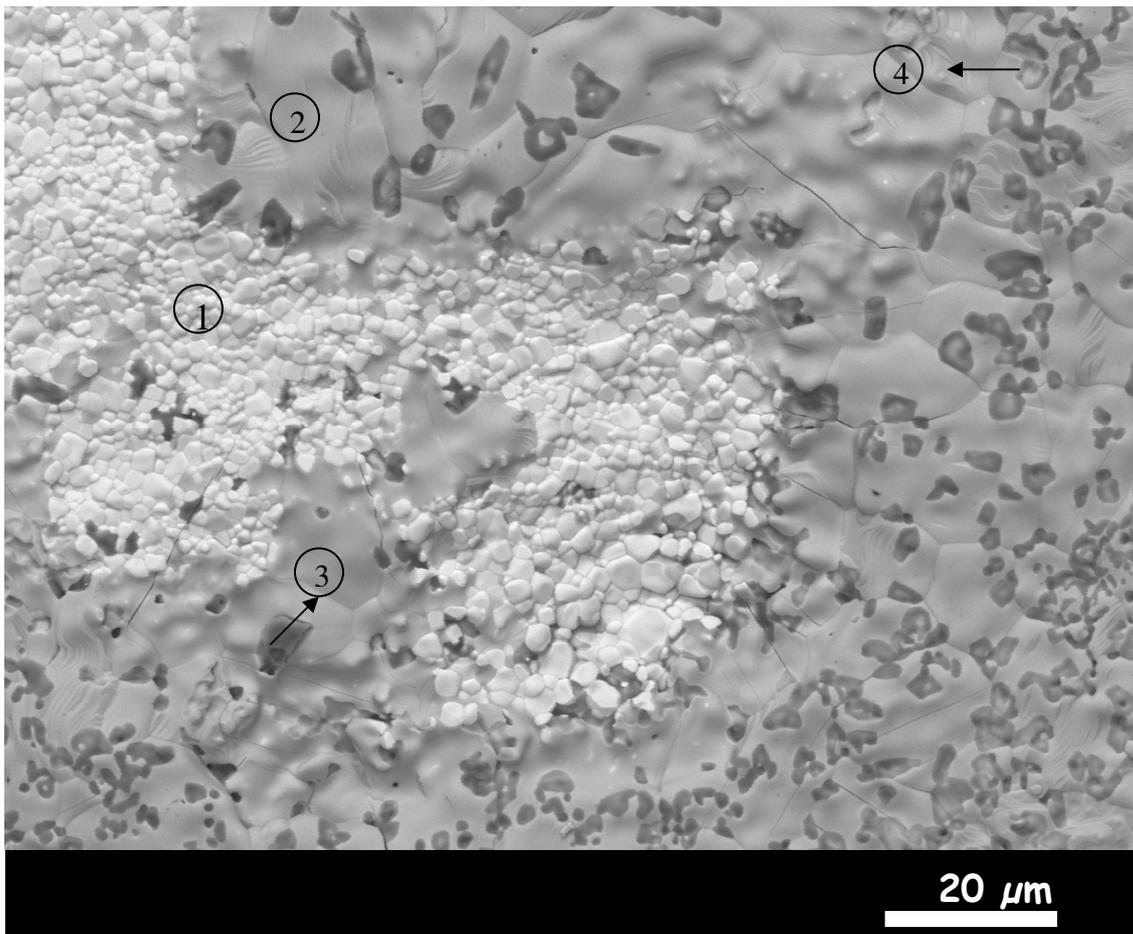


Figura 36: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons retroespalhados. Os números indicam as diferentes fases contidas na imagem, porém não indicam quais fases representam.

A caracterização por MEV revela ainda que a amostra não seguia esse perfil de microestrutura por toda a superfície, então foram feitas outras imagens de MEV em locais diferentes da amostra. Em outros locais da cerâmica não foi

possível identificar mais de uma fase, mesmo utilizando as imagens de BEI e SEI. Sendo assim a cerâmica possui, em sua maioria, na superfície a fase LuFe_2O_4 . Essas imagens de MEV estão apresentadas nas Figuras 37, 38, 39 e 40. Nas Figuras 37 e 39 são ilustradas as imagens o BEI, enquanto as Figuras 39 e 40 ilustram o SEI.

Ainda na mesma região da Figura 37, mas com uma imagem de SEI, disposta na Figura 38, é possível identificar uma ampla variedade de tamanhos de grãos. Dentre eles, existem os de tamanho maior que $10\ \mu\text{m}$, como podem ser observados na figura. Além disso, a superfície apresenta trincas que podem estar presentes devido ao macrocrescimento de grãos. Já os poros possuem origem devido ao fluxo de argônio utilizado no tratamento térmico e aos aglomerados resultantes do processo da moagem em altas energias. Nessa mesma figura, pode-se observar, de certa forma, o empilhamento estrutural formadoras da fase, ainda que com uma baixa resolução.

Não são encontrados relatos na literatura para os resultados de imagens de MEV da superfície na resolução estudada até o momento. No entanto, esses resultados corroboram os obtidos da difração de raios X, em que se observa uma fase predominante LuFe_2O_4 e outras com proporções em menor escala.

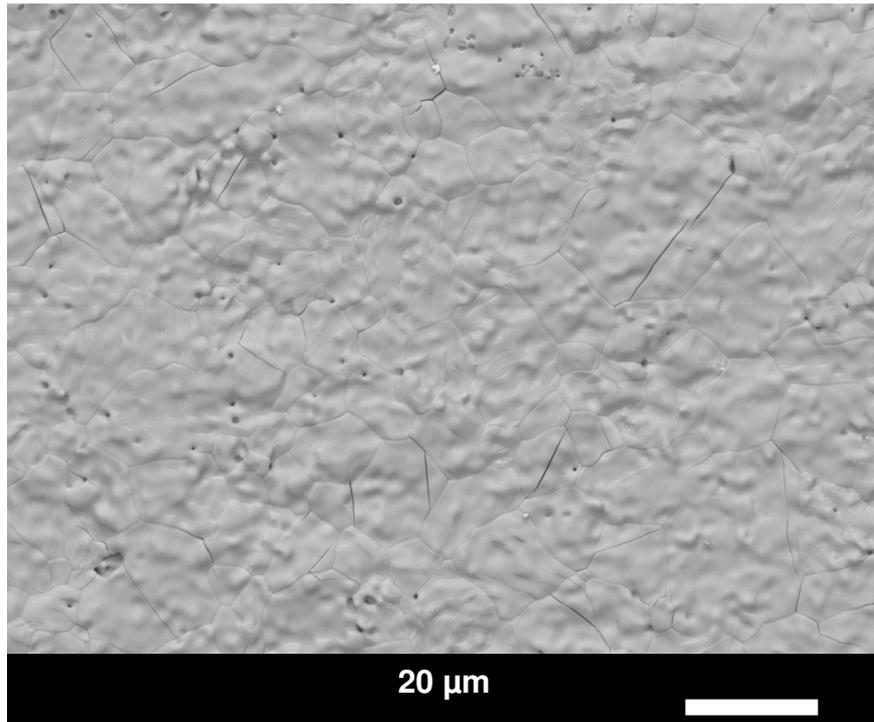


Figura 37: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons retroespalhados.

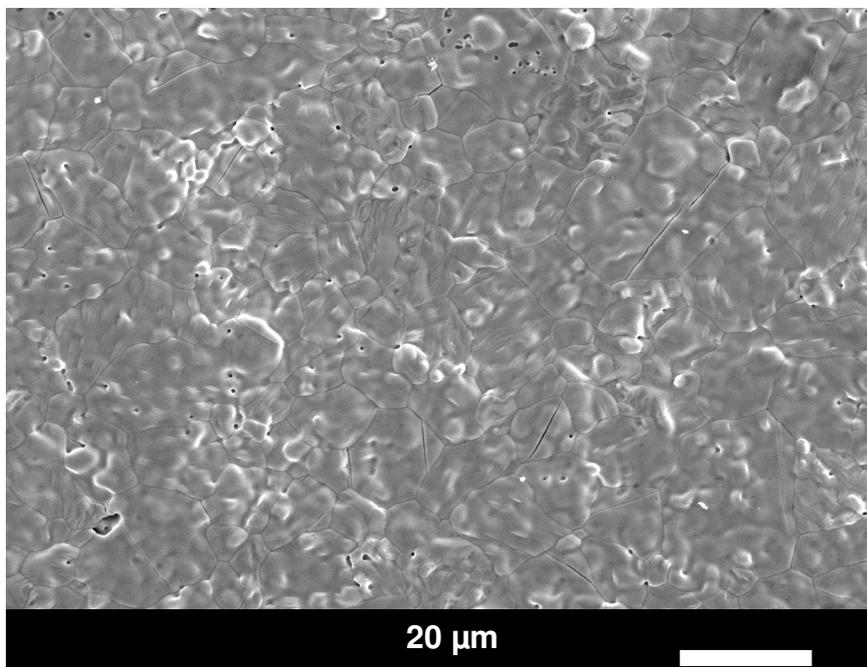


Figura 38: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons secundários.

Nas Figuras 39 e 40 podem ser encontrados os resultados de imagem de MEV para um mesmo local da superfície da amostra. A Figura 39 é uma imagem de BEI do local, que indica que essa parte da amostra é monofásica. Já na Figura 40, é uma imagem de SEI da mesma região apresentada, na qual pode ser melhor observado o comportamento de empilhamento estrutural. Esse comportamento também é observado por Park e colaboradores [5]

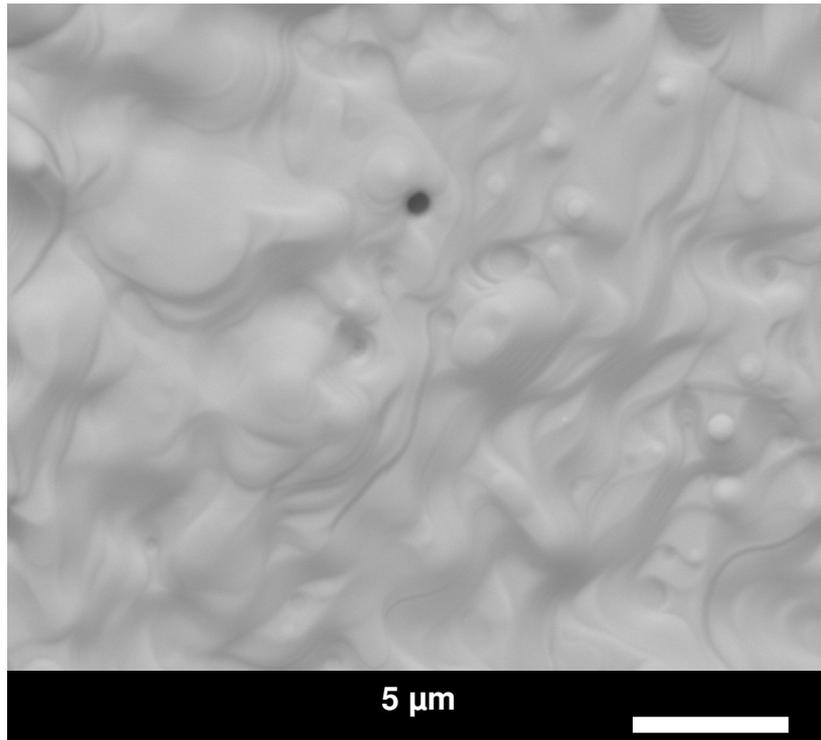


Figura 39: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons retroespalhados.

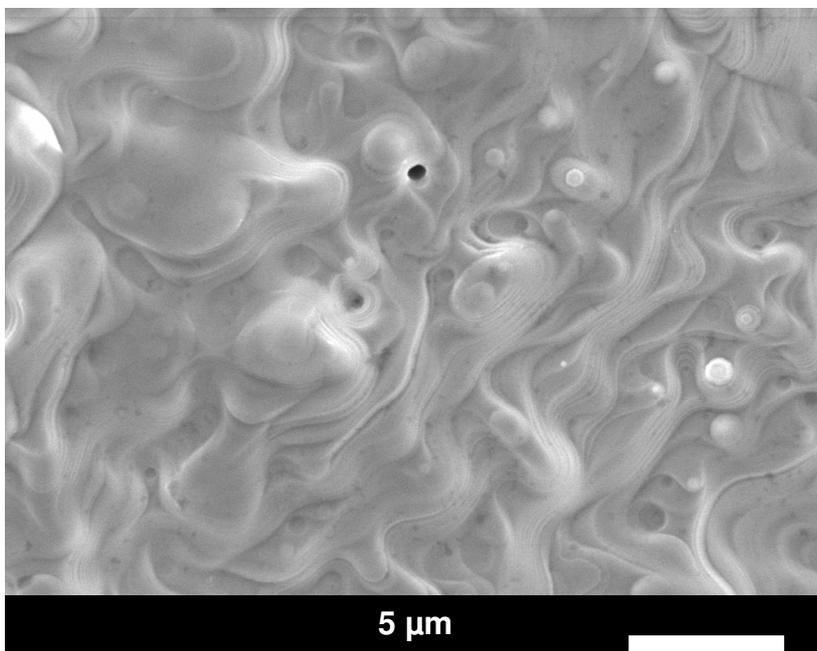


Figura 40: Imagem de microscopia da superfície da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons secundários.

Depois de realizadas as imagens de MEV de superfície, a amostra foi lixada com o objetivo de retirar as fases espúrias contidas na superfície.

Dessa forma, a Figura 41 ilustra a imagem de BEI de fratura da cerâmica após ela ser lixada. Nessa imagem, observa-se a presença de três fases diferentes, a principal, que é a fase desejada e mais duas outras. Uma delas apresenta um tamanho de grão muito maior do que a outra, o que torna sua visualização mais fácil. A amostra também apresenta alguns poros que podem ser decorrentes do tratamento térmico com fluxo de argônio e do aglomerado formado na moagem em altas energias. Esse resultado está de acordo com a difratometria de raios X realizada nessa amostra, que será apresentada adiante.

Mesmo com a presença de poros, a densidade relativa obtida foi alta, em torno de 96%. Para realizar o cálculo da densidade relativa, foi realizada a medida da densidade aparente ($6,49 \text{ g/cm}^3$), por meio do método de Arquimedes e foi calculado o valor da densidade teórica ($6,76 \text{ g/cm}^3$), utilizando os parâmetros de rede obtidos do refinamento estrutural Rietveld. As fases espúrias não foram levadas em conta para o cálculo da densidade teórica. Não foi possível a comparação desses dados com os contidos na literatura, pois não são reportados resultados para esse tipo de caracterização.

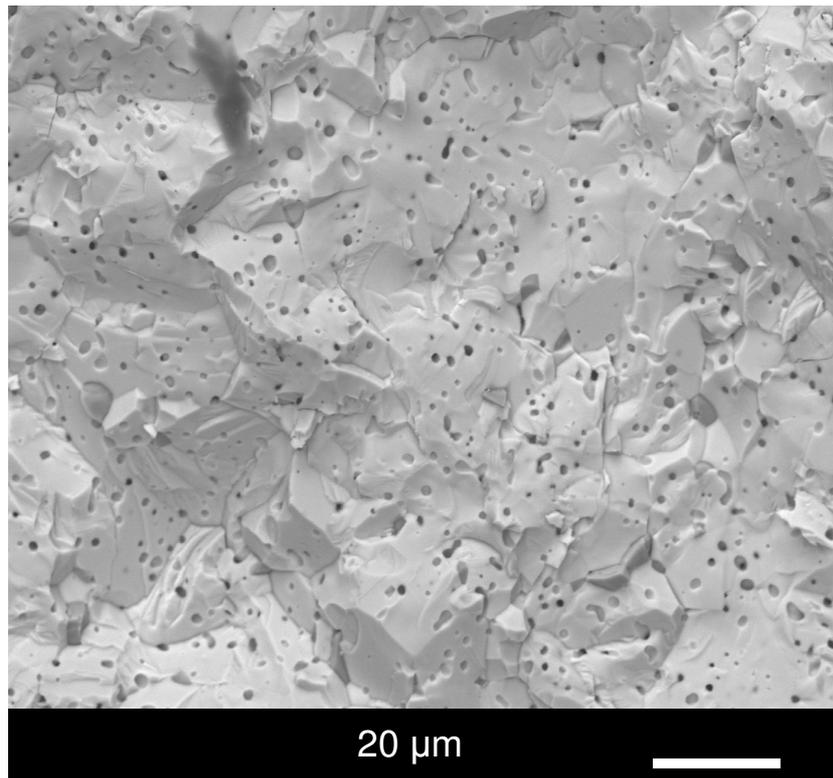


Figura 41: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de fratura da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min. Imagem obtida por detecção de elétrons retroespalhados.

Nessa mesma amostra foi realizada a análise por difração de raios X, porém antes da medida, a amostra foi macerada em almofariz de ágata com a intenção de revelar todas as fases contidas na amostra, principalmente em seu interior. O resultado é apresentado na Figura 42, em que se podem identificar duas fases além da desejada. Uma delas é o precursor Fe_2O_3 e a outra fase é o ferro metálico, Fe. Os dois picos das fases que aparecem no difratograma estão destacados na parte superior direita da figura. O resultado obtido para a difratometria de raios X está de acordo com a micrografia de fratura da amostra, sendo que nos dois casos foi observada uma fase majoritária e duas fases em menor proporção.

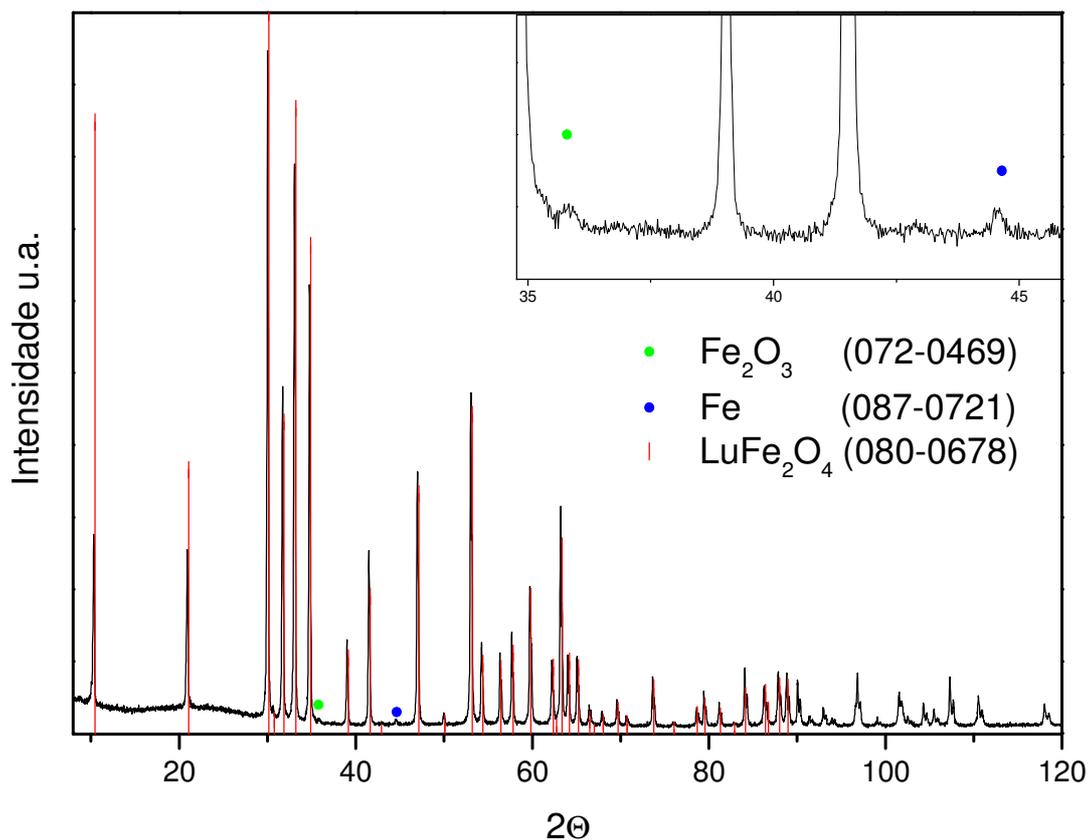


Figura 42: Difratomia de raios X da amostra cerâmica tratada por 1 hora, 1200 °C, com fluxo de argônio 6,7 ml/min e por fim macerada. No canto superior direito é mostrado os dois picos das fases secundárias.

Utilizando os dados da difratometria de raios X foi realizado o refinamento estrutural Rietveld para a amostra macerada. O gráfico obtido é apresentado na Figura 43 e os parâmetros de rede, posições atômicas e a quantidade em massa de cada fase que compõe a cerâmica estão apresentadas na tabela 2.

Os parâmetros de rede obtidos para a cerâmica macerada foram $a = b = 3.44(0)$ Å e $c = 25.24(9)$ muito próximo do obtido para o pó, $a = b = 3,43(9)$ Å e $c = 25,22(4)$ Å, também muito próximo do encontrado na ficha do JCPDS $a = b = 3,440$ Å e $c = 25,281$ Å e na literatura $a = 3,439$ Å e $c = 25,258$ Å, reportado por Ikeda e colaboradores [20]. As fases encontradas foram quantificadas, ou seja: 99,3% ($\pm 0,6$) para o LuFe_2O_4 , 0,26% ($\pm 0,06$) para o Fe metálico e de 0,44% ($\pm 0,36$) para o Fe_2O_3 . Desse modo, menos de 1% de fases indesejadas foram encontradas na difratometria de raios X. Esses resultados estão de acordo com as imagens obtidas de MEV, na qual foram encontradas duas

fases espúrias em pequena quantidade. As posições atômicas obtidas no refinamento estrutural estão muito próximas ao apresentado na ficha do JCPDS e na amostra somente calcinada.

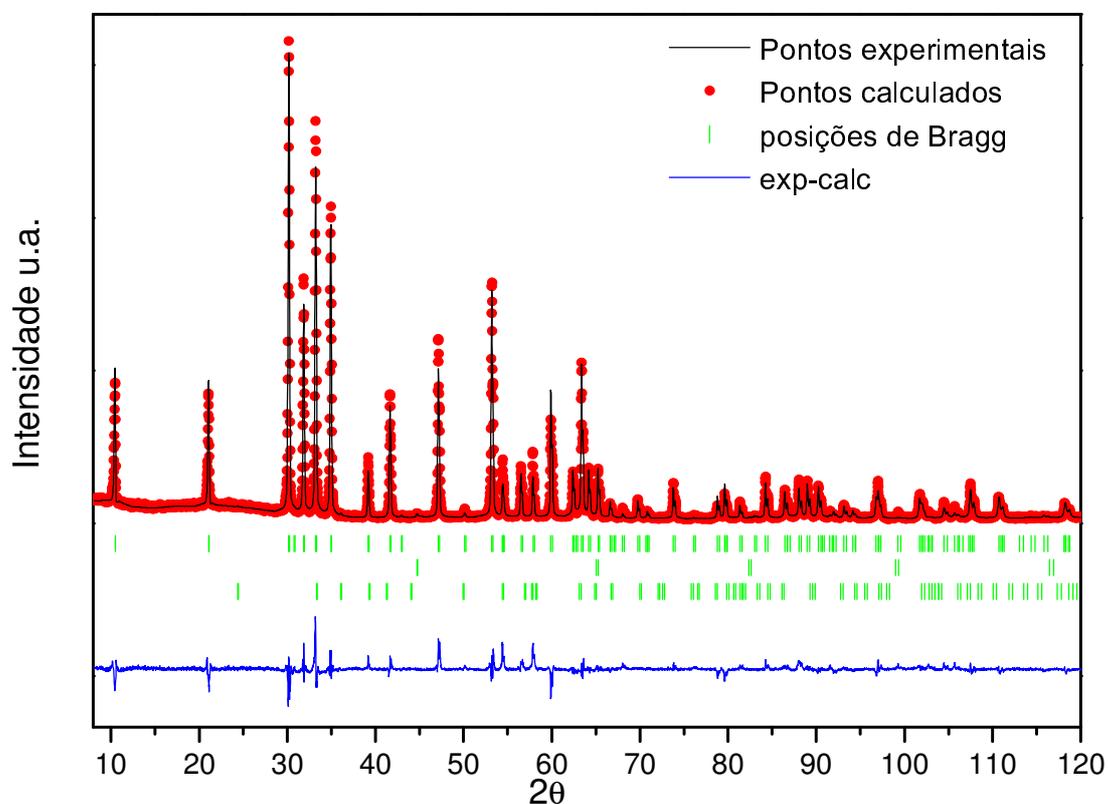


Figura 43: Gráfico obtido do refinamento estrutural Rietveld, os pontos vermelhos são os dados experimentais, a linha preta é o difratograma calculado, a linha azul é a diferença do difratograma experimental e o difratograma calculado, e as linhas verticais verdes as posições de Bragg, ou seja, os ângulos onde ocorre a difração. A primeira camada de cima para baixo são as reflexões de Bragg provenientes da fase LuFe_2O_4 , a segunda camada são as reflexões da fase de Fe e a terceira são as reflexões da fase Fe_2O_3 .

Tabela 2. Parâmetros refinados para a amostra LuFe₂O₄ calcinado, cerâmica macerada e parâmetros contidos na ficha do JCPDS (080-0678).

Romboedral R-3m	Ficha JCPDS 080-0678	Pó calcinado	Cerâmica macerada
a (Å)	3,44(0)	3,43(9)	3,44(0)
c (Å)	25,28(1)	25,24(4)	25,24(9)
z _{Fe} (Å)	0,215(2)	0,215(2)	0,215(1)
z _{O1} (Å)	0,128(1)	0,131(1)	0,129(8)
z _{O2} (Å)	0,292(6)	0,292(3)	0,285(6)
R _{WP} (%)		19,2	20,5
R _{EXP} (%)		10,4	9,10
χ ²		3,4	5,14
R _B (%), R _F (%)		R _B = 10,2	R _B = 8.94
Para a fase LuFe ₂ O ₄		R _F = 10	R _F = 7.03
Quantidade de fases		LuFe ₂ O ₄ 100 %	LuFe ₂ O ₄ 99.3 % Fe ₂ O ₃ 0.44 % Fe 0.26 %
Parâmetros Fixos:			
Lu (0, 0, 0),			
Fe (0, 0, z),			
O1 (0, 0, z),			
O2 (0, 0, z)			
α = β = 90.00°, γ = 120.00°			

Essa amostra foi utilizada para a realização das medidas dielétricas, ferroelétrica, piroelétrica e de condutividade dc. Antes da realização das medidas, a amostra foi cortada em um formato quadrado com o objetivo de tornar sua área superficial possível de calcular. Por fim, foram depositados contatos elétricos de ouro por “sputtering”.

A Figura 44 ilustra a permissividade dielétrica em várias frequências de medidas para a cerâmica de LuFe₂O₄. O pico, que aparece no gráfico em torno de 310 K, é devido à transição do estado 2D-CDW para o estado 3D-CDW. O comportamento da permissividade da amostra é diferente do apresentado na literatura para policristais. Além disso, os valores encontrados para a permissividade dielétrica são maiores do que o reportado por Park e colaboradores [5] que obtiveram resultados em torno de 16000, praticamente a metade do valor aqui obtido. No gráfico da permissividade dielétrica, o pico se

desloca de acordo com a frequência, ou seja, para maiores frequências, o pico se move para temperaturas mais altas. Contudo, a permissividade dielétrica diminui com o aumento da frequência. Esse comportamento, típico de um ferroelétrico relaxor, está relacionado com o movimento dos domínios ferroelétricos, de acordo com Park e colaboradores [5].

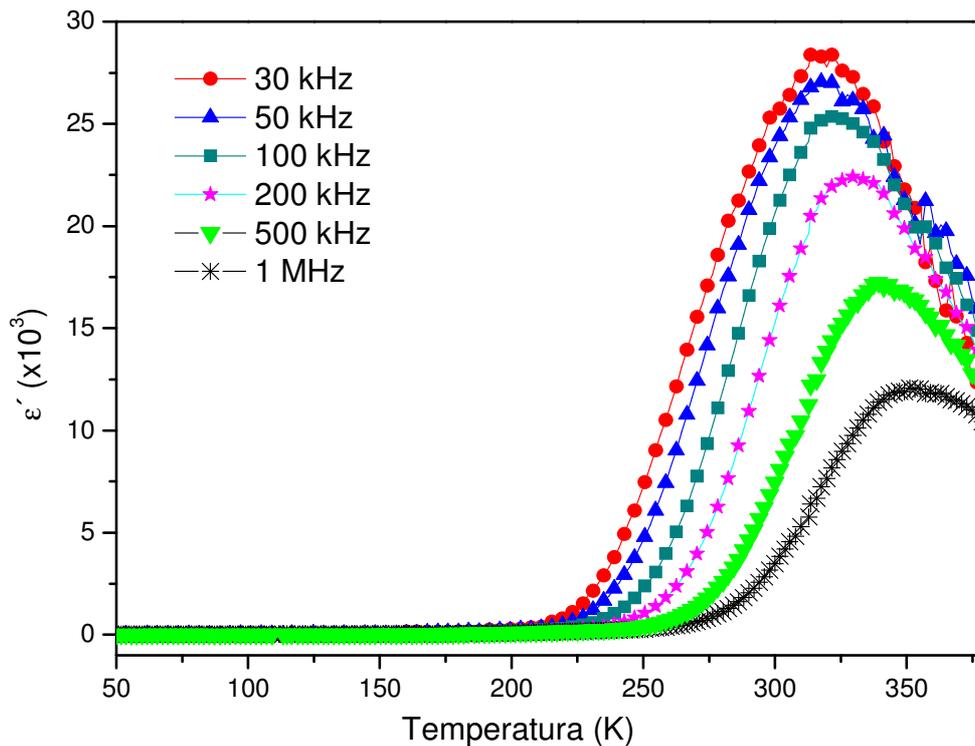


Figura 44: Permissividade dielétrica em função da temperatura (parte real da constante dielétrica) apresentada em várias frequências para o composto LuFe_2O_4 .

O gráfico apresentado na Figura 45 ilustra a parte imaginária da constante dielétrica. Porém, no intervalo de temperaturas medido, não foi possível encontrar picos referentes às transições de caráter elétrico.

Além disso, a condutividade dc, ilustrada mais adiante na figura 48, cresce muito com o aumento da temperatura. Esse fato pode estar ocorrendo por vários motivos: mudança de valência do ferro no LuFe_2O_4 , ou por uma condutividade intrínseca do material ou devido às fases espúrias muito condutivas, pois tanto a condutividade do Fe e Fe_2O_3 presentes na amostra aumentam com a temperatura.

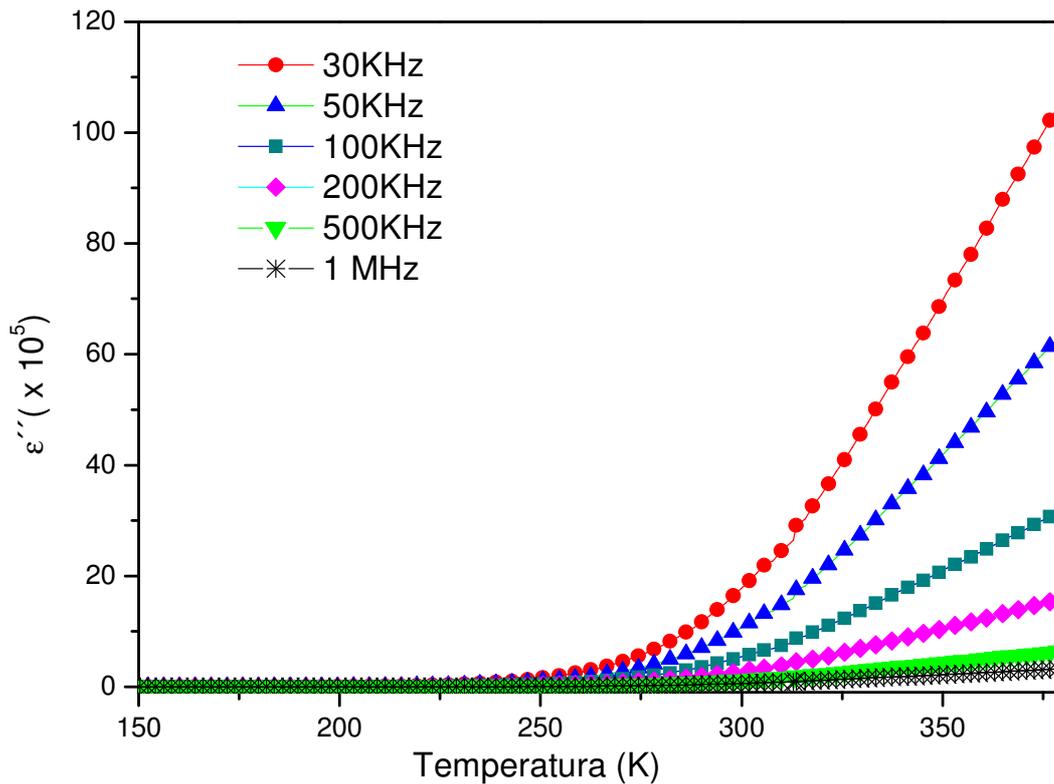


Figura 45: Parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura apresentada em várias frequências para o composto LuFe_2O_4 .

O gráfico da perda dielétrica é apresentado na Figura 46. Pode-se observar uma grande perda dielétrica, na região de temperatura que varia de 200 a 280 K, que é em torno de 6 vezes maior do que reportado por Li e colaboradores [6], que apresentam a única medida de perda dielétrica da literatura. Essa grande diferença está relacionada com a presença das fases espúrias muito condutivas e a condutividade intrínseca do material. Para as temperaturas acima de 300 K, a perda dielétrica cresce rapidamente devido à presença dessas fases. De fato, esse comportamento é diferente do observado por Li e colaboradores [6], em que a perda apresenta um valor máximo em torno de 230 K e após essa temperatura, a perda dielétrica retorna ao valor anterior ao aparecimento do pico.

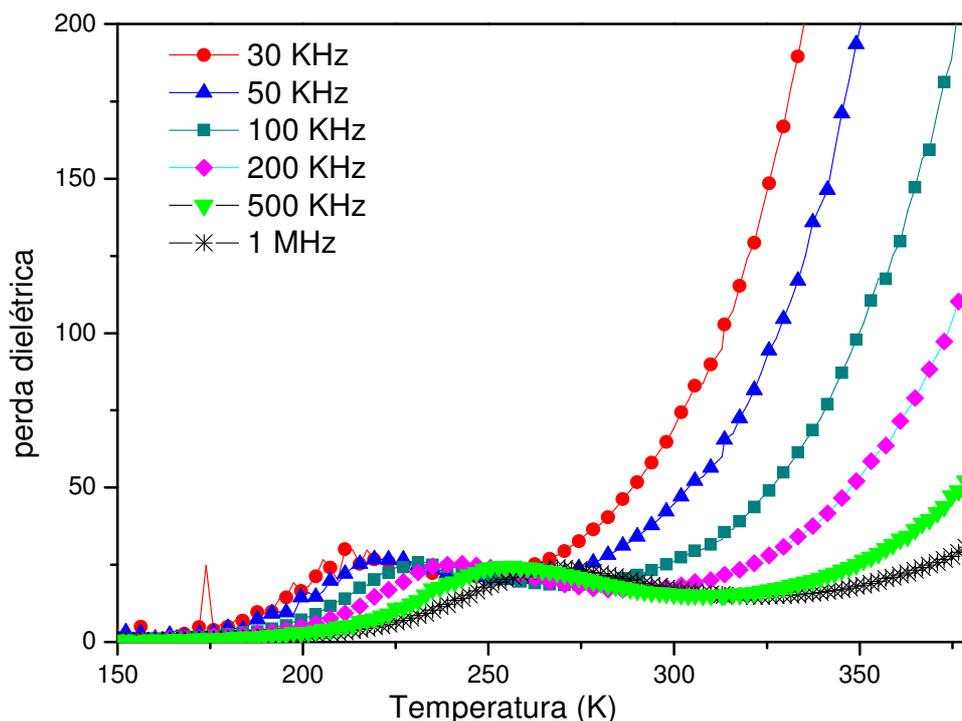


Figura 45: Perda dielétrica em função da temperatura apresentada em várias frequências para o composto LuFe_2O_4 .

Na Figura 46 são apresentadas as curvas de histerese ferroelétrica da cerâmica de LuFe_2O_4 nas temperaturas de 110 K e 77 K. Essas histereses foram obtidas utilizando a frequência de 60 Hz. O único resultado obtido apresentado na literatura foi realizado por Park e colaboradores [5], sob as condições de temperatura de 120 K, frequência de 100 Hz e campo elétrico máximo aplicado de 20 kV/cm. A polarização remanescente obtida por Park e colaboradores [5] foi de, aproximadamente, $0,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ou seja, em torno de 3 vezes maior do que obtido na amostra estudada. No entanto, a temperatura e o campo elétrico máximo utilizado por Park e colaboradores [5] foram maiores do que o aplicado em nossa caracterização.

No entanto, existe uma grande diferença nas duas histereses apresentadas nesse trabalho, que pode ser devido à temperatura e/ou à transição magnética que ocorre em torno de 82 K. Com a diminuição da temperatura fica mais difícil “mover” os dipolos/domínios elétricos sendo necessária a aplicação de um campo elétrico maior para a movimentação dos dipolos/domínios. A transição magnética que ocorre em torno de 82 K faz que as paredes de domínio magnético se “movam” apenas para um campo

magnético aplicado maior que 4,5 T [11]. Algo similar pode estar ocorrendo para os momentos de dipolo elétricos, pois a histerese ferroelétrica apresentada para a temperatura de 77 K aparenta ter um comportamento paraelétrico, ou seja, mesmo com campos elétricos da ordem de 10 kV/cm, não houve a movimentação dos domínios para a formação de uma típica histerese ferroelétrica.

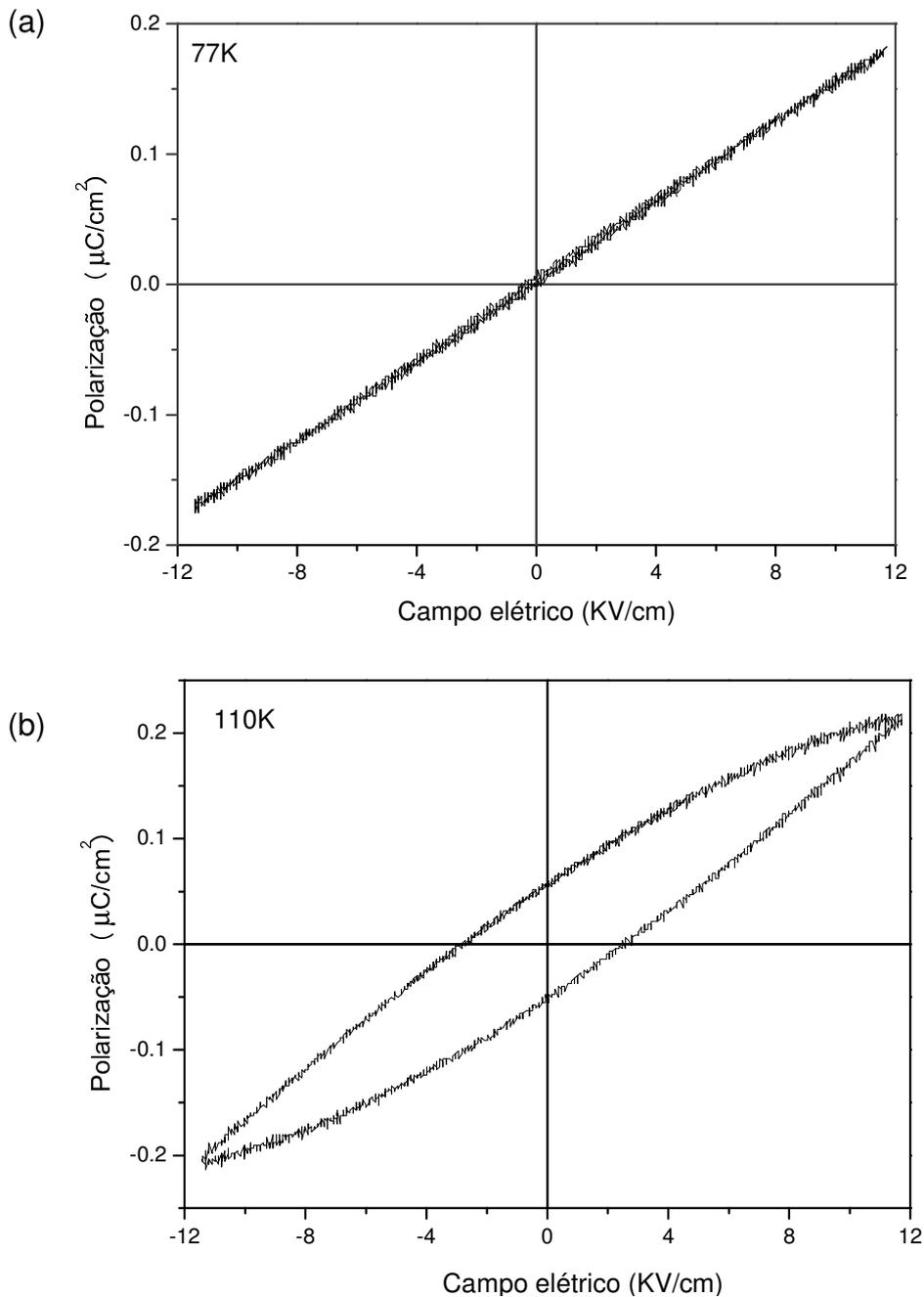


Figura 46: Histereses ferroelétricas medidas na frequência de 60 Hz. (a) Histerese medida em 77 K. (b) Histerese medida em 110 K.

O resultado referente à caracterização piroelétrica de LuFe_2O_4 pode ser observado na Figura 47. O pico na temperatura de 230 K, que aparece na curva da corrente piroelétrica em função da temperatura está relacionado com a transição magnética do estado paramagnético para o ferrimagnético, pois uma variação na corrente piroelétrica aparece na temperatura de transição magnética. Essa mesma conclusão foi obtida por Park e colaboradores [5]. Desse modo, existe um indício de que as propriedades magnéticas e elétricas podem estar interligadas. Muitas medidas foram reportadas na literatura para monocristais de LuFe_2O_4 em que a curva de histerese magnética é alterada drasticamente com a aplicação de pulsos elétricos. Com o resultado obtido na caracterização piroelétrica em função da temperatura é possível afirmar que algo similar possa ocorrer na amostra, ou seja, a existência de um forte acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas.

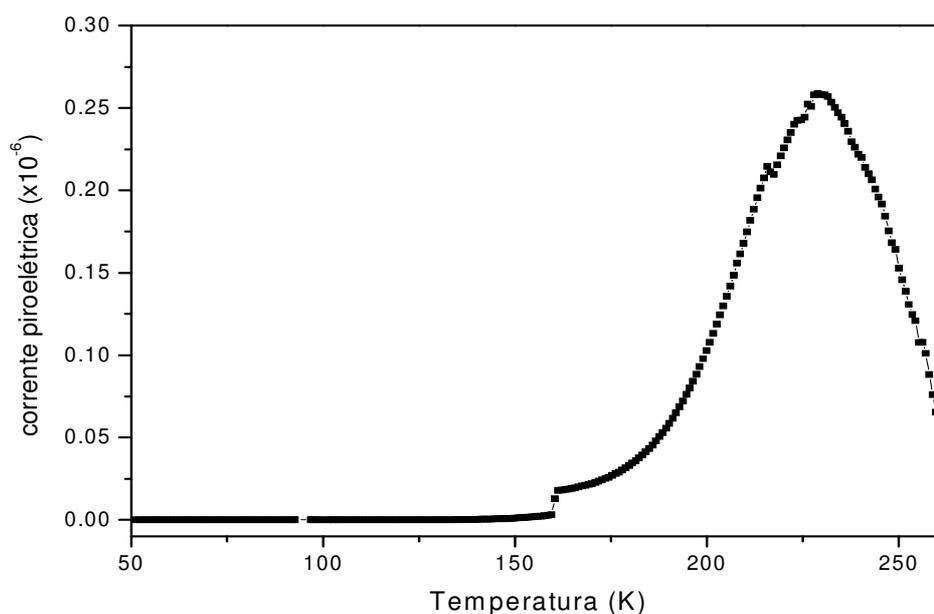


Figura 47: Gráfico da corrente piroelétrica em função da temperatura. Os saltos encontrados nas medidas são devido a um problema no eletrômetro que foi utilizado para sua realização.

Na Figura 48 é ilustrado o gráfico da condutividade dc em função da temperatura. O valor da condutividade aumenta em função da temperatura. Esse crescimento é devido à presença das fases espúrias condutivas na amostra e a condutividade intrínseca da amostra, corroborando os resultados

da medida da perda dielétrica, difratometria de raios X e MEV. No entanto, nota-se uma alteração na curva em uma temperatura próxima à transição magnética, aproximadamente em 236 K. Essa alteração pode ser relacionada com a transição magnética que ocorre no LuFe_2O_4 , pois essa temperatura é próxima da transição magnética. Porém, a hematita apresenta uma transição magnética em 250 K, temperatura próxima de onde ocorre a transição no gráfico. Como a hematita pode sofrer alterações em suas propriedades, devido à moagem em altas energias à que foi submetida, no momento de preparação do pó, a temperatura de transição pode ser deslocada.

No entanto, nenhuma medida de condutividade é apresentada na literatura até o momento. Entretanto, se compararmos esse resultado com os obtidos da corrente piroelétrica e da perda dielétrica, pode-se dizer que essa resposta é advinda da transição magnética que ocorre no LuFe_2O_4 . Por esse motivo, têm-se mais uma razão para afirmar que as propriedades elétricas e magnéticas nesse material estão fortemente correlacionadas.

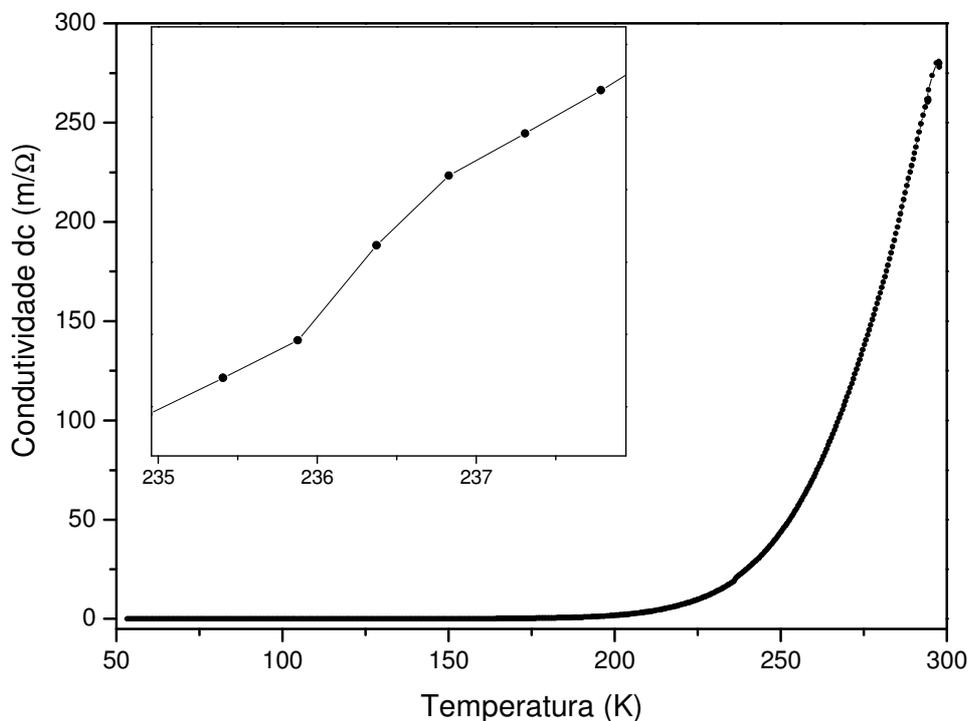


Figura 48: Medida de condutividade dc em função da temperatura. A medida foi realizada enquanto a amostra era resfriada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A rota utilizada para a preparação do composto LFO, fez uso da moagem em altas energias e o fluxo de argônio gasoso se mostrou eficaz na obtenção da fase desejada. A partir desse processo foram produzidos pós monofásicos e cerâmicas com menos de 1% de fases espúrias. No entanto, essa nova rota de preparação necessita de alguns ajustes para a obtenção da cerâmica monofásica, uma vez que foram detectadas duas fases espúrias na amostra obtida.

A análise por microscopia eletrônica de varredura revelou que o pó somente moído possui tamanho médio de grãos na ordem de nanômetros, porém contém aglomerados que atrapalharam a densificação das amostras. Esses aglomerados proporcionaram um macrocrescimento de grãos durante o tratamento térmico, os quais inviabilizaram a preparação da cerâmica a partir do pó calcinado. No entanto, mesmo com a presença dos aglomerados de grãos no pó moído foi obtida uma cerâmica densa, por meio da sinterização reativa, densidade essa o suficiente para realizar as caracterizações elétricas apesar de conter fases espúrias.

A difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer do pó calcinado mostraram um espectro característico do composto LFO. As medidas de histerese magnética e curvas $M \times T$ apresentaram um comportamento similar ao encontrado nos trabalhos reportados na literatura, porém algumas diferenças nas temperaturas de transição foram encontradas. O valor da magnetização remanescente e campo coercitivo são menores em relação à literatura. No entanto, os trabalhos apresentados na literatura são para materiais monocristalinos, já o utilizado nesse trabalho é um material policristalino.

Na caracterização de caráter elétrico, o valor e o comportamento da permissividade dielétrica encontrados são diferentes do apresentado por trabalhos de outros autores. No caso da perda dielétrica, o comportamento foi

similar, entretanto os mecanismos de condução devido a condutividade intrínseca da amostra e as fases espúrias condutivas predominam acima de certa temperatura, fazendo que a perda dielétrica seja grande. Além disso, essa condução elétrica também pode ser observada nas medidas da corrente piroelétrica e condutividade dc. Nessas medidas podem ser observadas alterações nas curvas em temperaturas muito próximas à de transição magnética, podendo indicar um acoplamento das propriedades elétricas e magnéticas na cerâmica.

Esses resultados permitem concluir que a obtenção da fase LFO por uma nova rota foi atingida, ainda que necessite de alguns ajustes para a eliminação das fases espúrias, no caso da preparação de cerâmicas. As caracterizações realizadas mostraram a existência da ordem elétrica e magnética no material, existindo uma grande possibilidade dessas propriedades estarem acopladas.

REFERÊNCIAS

- [1] HILL N. A., Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 104, 6694-6709, 2000.
- [2] EERENSTEIN W., MATHUR N. D. Scott J. F., Multiferroic and magnetoelectric material. *Nature*, 05023, 44217, 2006.
- [3] FIEBIG M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of physics D: applied physics*, vol 38, R123-R152, 2005.
- [4] CHEONG S-W. , MOSTOVOY M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, vol. 36, 13-20, 2007.
- [5] PARK J. Y., PARK J. H., Dynamic magnetoelectric coupling in “electronic ferroelectric” LuFe_2O_4 . *Applied physics letters*, vol 91, 152903-1-152903-3, 2007.
- [6] LI C-H, ZHANG X-Q., Room temperature giant dielectric tunability effect in bulk LuFe_2O_4 . *Applied physics letters*, vol 92, 182903-1 - 182903-3, 2008.
- [7] ZHANG Y., YANG H. X., Structure, charge ordering and physical properties of LuFe_2O_4 . *Physical Review B*, vol 76, 184105-1 - 184105-8, 2007.
- [8] SUBRAMANIAN M. A., TAO HE. Giant Room-Temperature Magnetodielectric Response in the Electronic Ferroelectric LuFe_2O_4 . *Advanced Materials*. vol. 18, 1737–1739, 2006.
- [9] BONG K. B., TAEJOON K., Magnetic property and charge ordering effect in polycrystalline LuFe_2O_4 . *Journal of applied physics*, vol. 103, 07E307-1 - 07E307-3, 2008.
- [10] YAMADA Y., KITSUDA K., Charge and spin ordering process in the mixed-valence system LuFe_2O_4 : charge ordering. *Physical Review B*, vol. 62, 134417-1 - 134417-15, 2000.
- [11] PHAN M. H., FREY N. A., Complex magnetic phases in LuFe_2O_4 . *Solid state communications*, vol. 150, 341-345, 2010.
- [12] WEIDA WU, KIRYUKHIN V., Formation of pancakelike Ising Domains and giant magnetic coercivity in ferrimagnetic LuFe_2O_4 . *physical Review Letters*, vol. 101, 137203-1 - 137203-4, 2008.

-
- [13] PATANKAR S., PANDEY S. K., Tuning the magnetic properties of the multiferroic LuFe_2O_4 by moderate thermal treatment. *Europhysics Letters*, vol. 90, 57007-1 – 57007-6, 2010.
- [14] P. EVALDO, DUQUE F. F., Universidade vale do rio doce, Departamento de química, Distorção tetragonal em complexos octaédricos (efeito Jahn-Teller).
- [15] KHOMSKII D., Classifying multiferroics: mechanisms and effects. *Physics* 2, vol. 20, 2009.
- [16] LOPES L. C. Tese de mestrado. Centro brasileiro de pesquisas físicas.
- [17] BRINK J., KHOMSKII D., Multiferroicity due charge ordering. *Journal of physics: condensed matter*, vol. 20, 1-15, 2008.
- [18] D.I. KHOMSKII, Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 206, 1-8, 2006.
- [19] ISHIHARA S., Electronic ferroelectricity and frustration, *Journal of the physical society of Japan*, vol. 79, 011010-1 - 011010-11, 2010.
- [20] IKEDA N., Ferroelectric properties of triangular charge-frustrated LuFe_2O_4 . *Journal of physics: condensed matter*, vol 20, 1-6, 2008.
- [21] IKEDA N., MATSUO Y., Electronic ferroelectricity from charge ordering in RFe_2O_4 . *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol 55, 1043-1045, 2008.
- [22] NAKAMURA S., KITÔ H. An approach to specify the spin configuration in the RFe_2O_4 (R=Y, Ho, Er, Yb, and Lu) family: Fe Mossbauer study on a single crystal LuFe_2O_4 , *journal of alloys and compounds*, 574-577, 1998.
- [23] Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Charge_ordering>. Acesso em: 07/12/2010.
- [24] THORNE R. E., Charge-Density-Wave conductors. *Physics today*, 42 – 47, 1996.
- [25] Disponível em: <<http://solidstate.physics.sunysb.edu/book/prob/node60.html>>. Acesso em: 09/12/2010.
- [26] IKEDA N., ET. AL. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 , *Nature*, vol 436, 1136-1138, 2005.

-
- [27] IIDA J., ET. AL. Magnetization and spin correlation of two-dimensional triangular antiferromagnet LuFe_2O_4 , Journal of the physical society of japan, vol. 62, 1723-1735, 1993.
- [28] HUZIMURA T., Magnetic after-effect. II, 1956.
- [29] Kittell C.; Introduction to Solid State Physics; John Wiley & Sons New York 1996.
- [30] Maliska, Ana Maria; Microscopia eletrônica de Varredura.
- [31] Sawyer T 1930 Phys. Ver. **35**, 269.
- [32] Gotardo R. M. A. Tese de mestrado. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá.
- [33] Griffiths D J 1999 Introduction to Eletrodynamics Prentice Hall.
- [34] McDonald J R 1987 "Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and system" John Wiley & Sons.
- [35] FRAYGOLA B. M., Tese de mestrado. Departamento de Física. Universidade Federal de São Carlos.
- [36] L. F. CÓTICA, S. C. ZANATTA e colaboradores, journal of applied physics, vol. 95, 1307, 2004.
- [37] GOTARDO R. A. M. e colaboradores, Improved ferroelectric and magnetic properties of monoclinic structured $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{BaTiO}_3$ magnetoelectric ceramics, scripta materialia, vol 61, 508-511, 2009.
- [38] BANG B.K., Mössbauer study of iron ordering in mixed valence system LuFe_2O_4 , phys. stat. sol. (b), vol. 12, 4566–4569, 2007.
- [39] PHAN M. H. e colaboradores, Magnetism and cluster glass dynamics in geometrically frustrated LuFe_2O_4 , Journal of applied physics, vol. 105, 07E308-1 - 07E308-3, 2009.