



**UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SIDNEY DORTA DE OLIVEIRA

***Estudo de Propriedades Estruturais,
Microestruturais e
Magnéticas do BiFeO_3 Modificado Com Terras-Raras***

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá – Janeiro/2009



**UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SIDNEY DORTA DE OLIVEIRA

***Estudo de Propriedades Estruturais,
Microestruturais e
Magnéticas do BiFeO_3 Modificado Com Terras-Raras***

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para
a obtenção de título de mestre em física

Maringá – Janeiro/2009

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos deu tudo e permite que possamos desvendar os segredos da Natureza;

À minha esposa, filhos e familiares pelo apoio e pela compreensão de que o tempo precioso longe de todos era imprescindível para os estudos e a pesquisa;

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela confiança, orientação, disposição e paciência;

Ao professor Dr. Maurício Antônio Custódio de Melo;

Ao companheiro de estudo Valdirlei Fernandes Freitas por todo apoio prestado;

Aos companheiros de estudos, pela união que permite a evolução de cada um dentro do grupo e pelo apoio incondicional;

Aos professores e funcionários do DFI pelo apoio durante a pesquisa e a prontidão para atender as necessidades de todos.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas amostras, por moagem em altas energias em moinho vibratório, de BiFeO_3 modificado com elementos terras raras (La, Nd, Gd, Ho e Yb) na composição nominal $(\text{Bi}_{0,9}\text{TR}_{0,1})\text{FeO}_3$. As amostras, moídas por 3 h, foram tratadas termicamente por 1 h a diferentes temperaturas, em um intervalo compreendido entre 600 °C a 800 °C, em ar atmosférico.

Para as amostras tratadas termicamente, os resultados de análises estruturais, realizadas por difratometria de raios X, indicam a formação majoritária de uma fase que é característica do BiFeO_3 modificado com terras raras, com uma estrutura perovskita romboedricamente distorcida (grupo espacial R3c), independentemente da temperatura utilizada no tratamento térmico das amostras.

Os resultados relacionados à determinação dos tamanhos médios de partículas, obtidos através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura, revelam pequenas variações nas distribuições de tamanhos de partículas. Indicam que os parâmetros químicos e atômicos de cada modificante, viz, raio iônico e distribuição eletrônica, pouco afetaram tanto o processo de formação quanto o mecanismo de crescimento de partículas nos materiais estudados.

Os resultados relativos às análises por magnetometria de amostra vibrante indicam que os compostos $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$ e

$(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$ apresentam características magnéticas idênticas às do BiFeO_3 , com predominância do ordenamento antiferromagnético. Contudo, os compostos $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$ apresentam curvas de histerese magnética típicas de materiais paramagnéticos, oriundas de fases ferrimagneticamente ordenadas (amostras modificadas com Yb) e ferrimagneticamente e/ou antiferromagneticamente ordenadas (amostras modificadas com Ho).

ABSTRACT

In this work, high-energy ball milling, by using a vibratory ball mill, was employed for processing rare earth (La, Nd, Gd, Yb and Ho) modified BiFeO_3 multiferroic powders, focusing to obtain nominally stoichiometric $(\text{Bi}_{0.9}\text{RE}_{0.1})\text{FeO}_3$ compounds. The powders, milled by 3 h, were submitted to heat treatments by 1 h at different temperatures, ranging from 600 °C to 800 °C, in air atmosphere.

The structural analysis, performed in annealed samples by using X – ray diffractometry, point to majority formation of a phase that is characteristic for rare earth modified BiFeO_3 compounds, with perovskite structure and rhombohedral distorted symmetry (R3c space group), independently of the annealing time employed for samples processing.

Results related to the mean particle sizes determination, obtained by analyzing the scanning electron microscopic images, reveal that the mean particle sizes distribution showed small variations, and indicate that the chemical and atomic parameters, viz, ionic ratio and electronic distribution, affected weakly the formation process and the particle growth mechanism of the studied materials.

The results relative to the magnetic analyses, performed by using vibrating sample magnetometry, indicate that the $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ and $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$ compounds show magnetic characteristics very similar to those observed for the BiFeO_3 compound,

which the predominance of the antiferromagnetic ordering. However, the $(\text{Bi}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{FeO}_3$ and $(\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1})\text{FeO}_3$ compounds showed magnetic hysteresis loops that are typical for paramagnetic powders, originated from ferrimagnetic ordered phases (Yb modified samples) and superparamagnetic and ferromagnetic ordered phases (Ho modified samples).

SUMÁRIO

Objetivos.....	1
1 – Introdução.....	2
2 – Fundamentação teórica.....	6
2.1 – Materiais multiferróicos e magnetoelétricos.....	6
2.2 – Definições de ordens ferróicas.....	7
2.3 – Acoplamento magnetoelétrico.....	9
2.4 – Materiais Magnéticos.....	9
2.5 – Momento Magnético dos Elétrons.....	10
2.6 – Momento Magnético dos Átomos.....	12
2.7 – Diamagnetismo e Paramagnetismo.....	13
2.8 – Ferromagnetismo.....	15
2.9 – Domínios Magnéticos.....	16
2.10 – Coercividade e Histerese.....	18
2.11 – Antiferromagnetismo.....	20
2.12 – Materiais Ferroelétricos	21
2.13 – Terras Raras.....	22
2.14 – Íons das Terras Raras.....	23
2.15 – O composto BiFeO ₃	25
3 – Procedimento experimental.....	28
3.1 – Preparação das amostras.....	28
3.2 – Moagem em altas energias.....	30

OBJETIVOS

Os principais objetivos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho, são apresentados como segue:

- Processar por mecanosíntese, em moinho vibratório, óxidos monofásicos de BiFeO_3 modificado com os elementos Terras Raras La, Nd, Gd, Ho e Yb.
- Determinar as propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas, através da Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Magnetometria de Amostra Vibrante, dos materiais objetos de estudo desta dissertação.
- Apontar as relações estrutura/propriedades e microestrutura/propriedades nos sistemas estudados, visando o entendimento da fenomenologia relacionada ao comportamento magnético dos compostos obtidos.

1. INTRODUÇÃO

Os estudos sobre materiais magnetoelétricos, ou seja, materiais que exibem simultaneamente propriedades (anti)ferroelétricas e (anti-ferri)ferromagnéticas [1], têm recebido especial atenção nos últimos anos devido a sua potencial aplicação em dispositivos eletro-eletrônicos e a fascinante física relacionada ao acoplamento entre os parâmetros de ordem magnético e elétrico [2].

Esses materiais apresentam, ordinariamente, uma polarização espontânea que pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico externo, e uma magnetização espontânea, que pode ser reorientada pela aplicação de um campo magnético externo [3]. Como efeito do acoplamento, pode ocorrer a indução de uma magnetização devido à aplicação de um campo elétrico ou a indução de uma polarização devido à aplicação de um campo magnético [3]. Este efeito, quando observado em materiais monofásicos, tem sido denominado como acoplamento magnetoelétrico intrínscico (AMI). Com vistas às aplicações tecnológicas, elementos de memória não-volátil de múltiplo estado, sensores magnéticos/elétricos e transdutores piezoelétricos/piezomagnéticos, figuram como potenciais aplicações para os materiais que apresentam o AMI.

Neste trabalho, propomos a investigação para a síntese e determinação de propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do

BiFeO₃ modificado com elementos Terras Raras leves (Lantânio, Neodímio, Gadolínio, Hólmio e Itérbio), com estequiometria nominal (Bi_{0,9}TR_{0,1})FeO₃. Trabalhamos com a Terra Rara Lantânio por ser muito utilizada na literatura para dopagem do BiFeO₃. As demais Terras Raras (Neodímio, Gadolínio, Hólmio e Itérbio) foram utilizadas por causa dos raios iônicos próximos e em ordem decrescente linearmente (fig. 1.1) e também por estes elementos estarem disponíveis no laboratório.

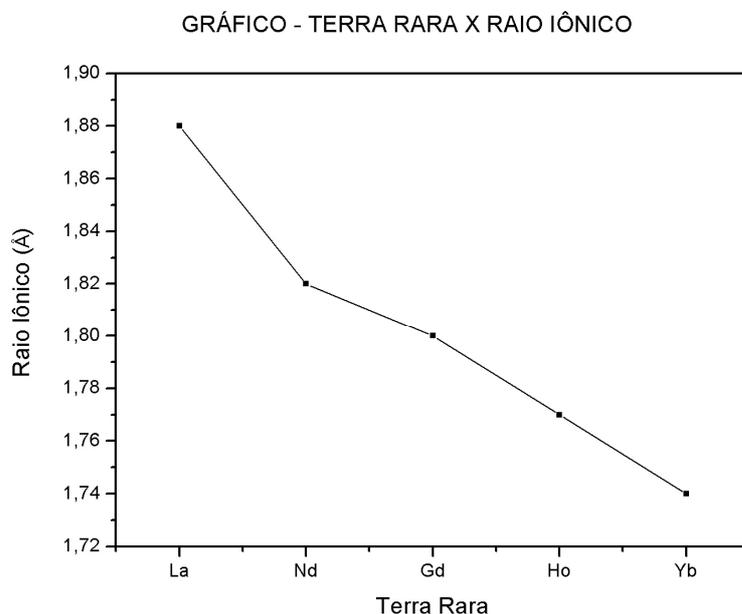


Fig. 1.1 – Raio iônico em função da Terra Rara.

As amostras foram processadas por moagem em altas energias em moinho vibratório, e tratadas termicamente em ar atmosférico a temperaturas de 600 °C a 800 °C. A determinação das propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas foi feita através da análise dos resultados de Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Magnetometria de Amostra Vibrante.

Efetuada uma criteriosa pesquisa bibliográfica acerca deste sistema, chegamos à conclusão de que não haviam sido reportados trabalhos científicos com a utilização de moagem em altas energias para preparação das amostras desses sistemas. Não havia também a utilização de outras terras raras, exceto o Lantânio [2], cuja substituição é induzida através de outras técnicas que não por mecanossíntese (por exemplo, reação de estado sólido convencional ou deposição a “laser” sobre substratos-filmes finos). A ausência deste tipo de trabalho na literatura foi o nosso principal motivador para a utilização da moagem em altas energias e o emprego de outras terras raras para a modificação atômica do BiFeO_3 . Além disso, a possibilidade de se obter amostras em escala nanométrica pode nos proporcionar novas possibilidades de investigação de materiais multiferróicos.

Neste contexto, a moagem em altas energias apresenta-se como uma técnica de produção de materiais importante pelo seu baixo custo [10] e por estar disponível em diversos laboratórios de pesquisa, o que possibilita a produção de soluções sólidas com partículas em escala nanométrica [10].

Este trabalho, por sua vez, objetiva a produção de soluções sólidas tipo $(\text{Bi}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{FeO}_3)$, com $\text{TR} = \text{La, Nd, Gd, Ho e Yb}$, e a caracterização estrutural, microestrutural e magnética das mesmas, buscando o entendimento da fenomenologia relacionada ao AMI em óxidos monofásicos e a correlação entre as características estruturais e as

propriedades físicas dos sistemas estudados, comparando os dados obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura.

Para tanto, no capítulo 2 apresentaremos a fundamentação teórica necessária aos entendimentos dos propósitos desta dissertação. A descrição experimental é apresentada no capítulo 3, no qual reunimos informações relacionadas à preparação das amostras, às caracterizações físicas das mesmas e à descrição dos equipamentos utilizados nessas análises. No capítulo 4 apresentamos os resultados e discussões. Por fim, no capítulo 5, apresentamos as conclusões referentes aos estudos de propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do BiFeO_3 processado por Moagem em Altas Energias (MAE – item 3.2) e modificado com terras raras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

Um cristal ferroelétrico apresenta uma polarização elétrica estável e reversível que se manifesta na forma de deslocamentos atômicos cooperativos em uma estrutura cristalina [3]. Um cristal ferromagnético apresenta uma magnetização estável e reversível, que surge através do fenômeno quântico de troca [3]. Materiais multiferróicos magnetoelétricos apresentam essas duas propriedades reunidas, usualmente em uma mesma fase.

A nomenclatura neste campo de pesquisa envolve termos tais como “multiferróico” e “magnetoelétrico”, cuja sobreposição é incompleta, já que o acoplamento magnetoelétrico é um fenômeno independente que pode, mas não necessariamente, surgir em quaisquer materiais que são magnética e eletricamente polarizáveis (fig. 2.1). Adaptado de [3].

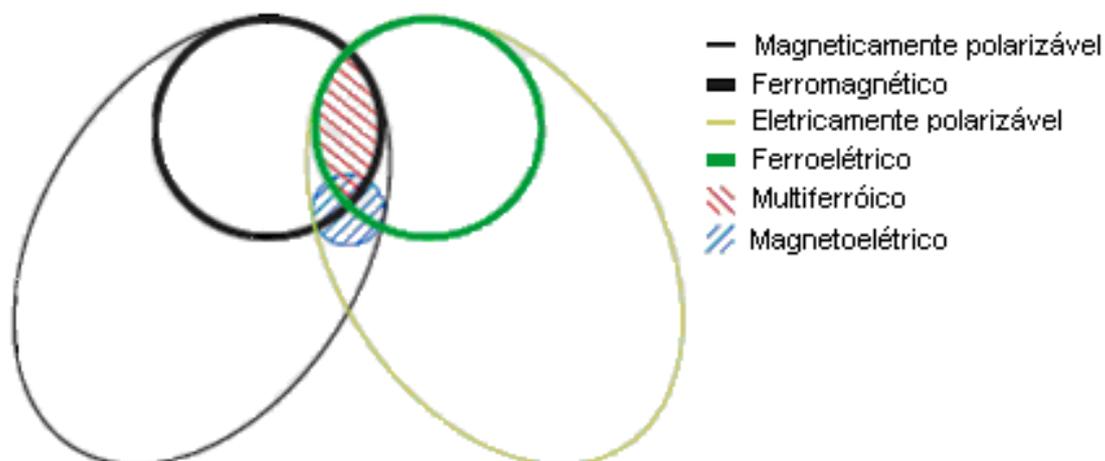


Fig. 2.1 - A relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos – materiais ferromagnéticos formam um subconjunto de materiais magneticamente polarizáveis tais como paramagnéticos e antiferromagnéticos; materiais ferroelétricos formam um subconjunto de materiais eletricamente polarizáveis tal como paraelétricos e antiferroelétricos. A intersecção (área hachureada em vermelho) representa materiais multiferróicos. Acoplamento magnetoelétrico (área hachureada em azul) é um fenômeno independente que pode, mas não necessariamente, surgir em qualquer dos materiais que são magnética e eletricamente polarizáveis [3].

De fato, materiais multiferróicos são aqueles que apresentam duas - ou todas as três - das então chamadas propriedades “ferróicas”: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade [3].

2.2. Definições de Ordens Ferróicas

Uma sucinta descrição acerca dos materiais que apresentam as principais ordens ferróicas é apresentada como segue:

- i) Materiais ferroelétricos possuem uma polarização espontânea que é estável e pode ser invertida histereticamente por um campo elétrico aplicado [3];

- ii) Materiais antiferroelétricos possuem momentos de dipolo ordenados que cancelam um ao outro completamente dentro de cada célula unitária cristalográfica [3];
- iii) Materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização espontânea que é estável e pode ser invertida por um campo magnético aplicado;
- iv) Materiais antiferromagnéticos possuem momentos magnéticos ordenados em redes magnéticas distintas, de orientações invertidas (sentido do vetor de magnetização), que se cancelam mutuamente tornando a magnetização macroscópica global praticamente nula [3];
- v) Materiais ferroelásticos apresentam uma deformação espontânea que é estável e pode ser invertida histericamente pela aplicação de uma força mecânica;
- vi) Materiais ferrimagnéticos diferem dos antiferromagnéticos porque o cancelamento do momento magnético é incompleto de tal forma que há uma magnetização residual devido à descompensação magnética das sub-redes, que pode ser invertida pela aplicação de um campo magnético [3]. Vale ressaltar que neste caso a magnetização macroscópica é, via de regra, muito inferior àquela apresentada pelos materiais ferromagnéticos;
- vii) Materiais piezelétricos apresentam uma deformação relativa que é uma função linear do campo aplicado e uma mudança na

polarização como função linear de uma tensão mecânica aplicada [3];

- viii) Materiais piezomagnéticos apresentam uma deformação relativa que é função linear do campo magnético aplicado e uma mudança na magnetização como função linear de uma tensão mecânica [3].

2.3. Acoplamento Magnetoelétrico

O acoplamento magnetoelétrico descreve a influência de um campo magnético sobre a polarização de um material e a influência de um campo elétrico sobre a magnetização de um material [3].

Para o estudo dos materiais multiferróicos e magnetoelétricos é imprescindível o entendimento da ferroeletricidade e do magnetismo, que serão discutidos nos próximos tópicos.

2.4. Materiais Magnéticos

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, somente dois elétrons podem preencher um determinado nível de energia. Esses elétrons têm direções de spin opostas ($s = +\frac{1}{2}$, $s = -\frac{1}{2}$), e seus momentos magnéticos se cancelam. Momentos magnéticos permanentes surgem em sistemas nos quais elétrons desemparelhados estão presentes, tais como nos metais ferromagnéticos [6].

2.5. Momento Magnético de elétrons

Existem dois tipos de movimentos de elétrons: orbital e spin. Cada um tem um momento magnético associado a ele [4].

O movimento orbital de um elétron ao redor do núcleo pode ser associado à corrente em uma espira de fio sem resistência. Ambos são equivalentes à circulação de carga. Para a espira o momento magnético (m) pode ser calculado pela equação

$$m(\text{espira}) = \frac{\pi R^2 i}{10} = \frac{Ai}{10} \quad (1)$$

onde A é a área da espira.

O momento magnético de um elétron, devido ao seu movimento, pode ser por uma equação similar à Eq. (1):

$$\mu = (\text{área})(\text{corrente}) \quad (2)$$

Para avaliar μ devemos conhecer a área e a forma da órbita e a velocidade do elétron. Na teoria de Bohr do átomo (1913) o elétron move com velocidade v em uma órbita circular de raio r . Se e é a carga do elétron e c a velocidade da luz, então e/c é a carga. A corrente ou carga passando por um ponto por unidade de tempo é $(e/c)(v/2\pi r)$ [4]. Então,

$$\mu(\text{órbita}) = \pi r^2 \left(\frac{ev}{2\pi rc} \right) = \frac{evr}{2c} \cdot \quad (3)$$

Um postulado adicional da teoria diz que o momento angular do elétron dever ser um múltiplo inteiro de $h/2\pi$, onde h é a constante de Plank [4].

Então,

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (4)$$

Combinando essas relações, temos:

$$\mu(\text{órbita}) = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (5)$$

para o momento magnético do elétron na primeira órbita de Bohr ($n=1$).

O spin do elétron foi postulado em 1925 para explicar certas características do espectro óptico de gases quentes, particularmente gases expostos a um campo magnético (efeito Zeeman), e mais tarde teve a confirmação teórica em ondas mecânicas. Spin é uma propriedade universal de elétrons em todos os estados da matéria em todas as temperaturas. Os elétrons comportam-se como se estivessem girando sobre seu próprio eixo, bem como movendo em uma órbita ao redor do núcleo. Associadas ao spin estão quantidades definidas de momento magnético e momento angular [4]. O momento magnético devido ao spin do elétron, encontrado experimental e teoricamente, é igual a:

$$\mu(\text{spin}) = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (6)$$

Então o momento magnético devido ao spin e o momento devido ao movimento na primeira órbita de Bohr são exatamente iguais. Por ser uma

quantidade fundamental, a esse valor do momento magnético é dado um símbolo especial μ_b e um nome especial, magnéton de Bohr [4]. Então,

$$\mu_b = \text{magnéton de Bohr} = eh/4\pi mc = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe} \quad (7)$$

μ_b é uma unidade natural de momento magnético, tal como a carga eletrônica e é uma unidade natural de carga elétrica [4].

2.6. Momentos Magnéticos de átomos

Átomos contem muitos elétrons, cada um girando sobre o seu próprio eixo e movendo-se em sua própria órbita. O momento magnético associado com cada tipo de movimento é um vetor paralelo ao eixo de spin e normal ao plano da órbita, respectivamente. O momento magnético do átomo é o vetor soma de todos os seus momentos eletrônicos, e duas possibilidades surgem:

1. Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de tal forma que cancelam uns aos outros e, o átomo como um todo não tem momento magnético. Essa condição leva ao diamagnetismo [4].
2. O cancelamento dos momentos eletrônicos é somente parcial e o átomo possui um momento magnético. Substâncias compostas com átomos desse tipo são paramagnéticas, ferromagnéticas, aniferromagnéticas ou ferrimagnéticas [4].

2.7. Diamagnetismo e Paramagnetismo

O magnetismo é inseparável da mecânica quântica, já que um sistema clássico em equilíbrio térmico não pode possuir um momento magnético diferente de zero, mesmo quando submetido a um campo magnético externo [5]. O momento magnético de um átomo isolado pode ser relacionado ao spin intrínseco dos elétrons, ao momento angular orbital dos elétrons, ao spin intrínseco do núcleo e à variação do momento angular orbital causada por um campo magnético externo [5].

A magnetização, M , é definida como o momento magnético por unidade de volume. As propriedades magnéticas de um material não são somente caracterizadas pela magnitude e sinal de M mas também pela forma na qual a magnetização M varia com o campo magnético, H . A susceptibilidade magnética é a proporção entre essas duas quantidades e é definida através das equações:

$$\text{(CGS)} \quad \chi = \frac{M}{H} ; \quad \text{(SI)} \quad \chi = \frac{\mu_0 M}{H} \quad (8)$$

onde H é a intensidade do campo magnético macroscópico e μ_0 é a constante de permeabilidade do vácuo e seu valor é $1,26 \times 10^{-6}$ H/m. A grandeza susceptibilidade magnética (χ) é adimensional nos dois sistemas de unidades.

As substâncias que possuem uma susceptibilidade magnética negativa são chamadas de diamagnéticas; as substâncias que possuem uma susceptibilidade magnética positiva são chamadas de paramagnéticas. O comportamento com a temperatura desse tipo de substância está esquematicamente ilustrado na figura 2.2.

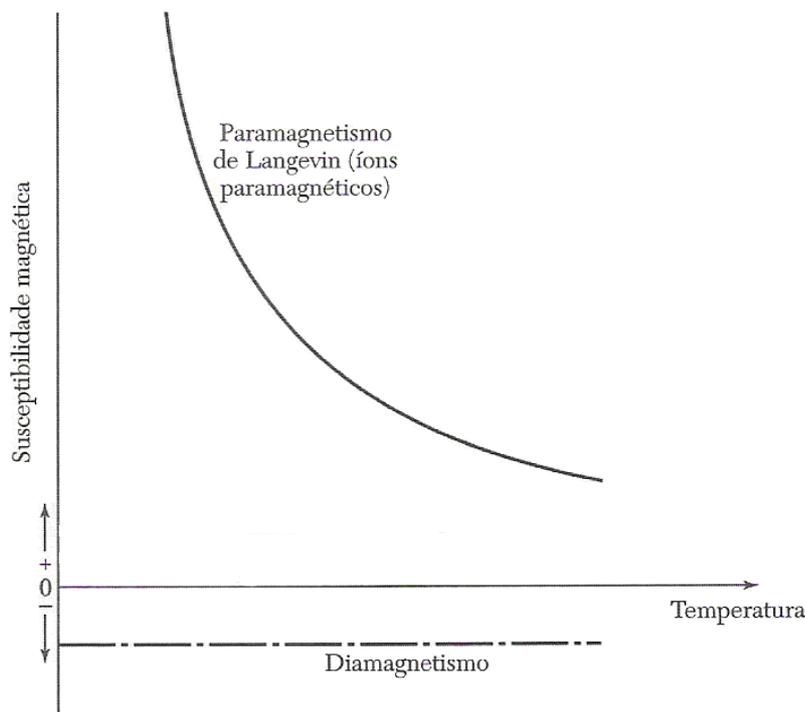


Fig. 2.2 – Valores relativos dos diversos tipos de Susceptibilidade e sua variação com a temperatura [5].

O diamagnetismo está associado à tendência das cargas elétricas se oporem à penetração de um campo magnético em um material.

O paramagnetismo (contribuição positiva para χ) é observado em:

1. Átomos, moléculas e defeitos da rede cristalina (impurezas, lacunas e átomos substitucionais) que possuem um número ímpar de

- elétrons, já que neste caso o spin total do sistema não pode ser nulo [5];
2. Átomos e íons isolados com uma camada interna parcialmente preenchida: elementos de transição, íons isoeletrônicos com os elementos de transição, terras raras e actínídeos [5];
 3. Alguns compostos com um número par de elétrons, como a molécula de oxigênio e certos birradicais orgânicos [5];
 4. Metais [5].

2.8. Ferromagnetismo

As substâncias ferromagnéticas possuem um momento magnético espontâneo, isto é, um momento magnético que existe mesmo na ausência de um campo magnético aplicado [5]. A existência de um momento espontâneo sugere que os spins no interior da amostra estão dispostos de forma regular [5]. Esta disposição não precisa ser simples: todos os arranjos de spin mostrados na Fig. 2.3, exceto o antiferromagnético simples, resultam em um momento magnético espontâneo.

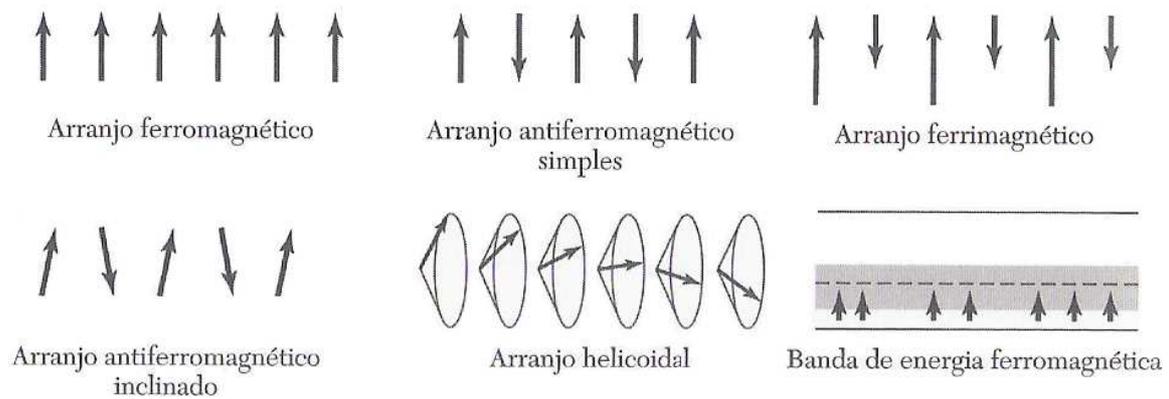


Fig. 2.3 – Diferentes arranjos dos spins dos elétrons [5]

2.9. Domínios magnéticos

Em temperaturas muito menores do que a temperatura de Curie, os momentos magnéticos de uma substância ferromagnética estão praticamente paralelos em escala microscópica [5]. Entretanto, para a amostra como um todo, o momento magnético pode ser muito menor do que o momento de saturação e pode ser necessária a aplicação de um campo magnético externo para que a magnetização atinja o maior valor possível. Este comportamento é observado tanto em policristais como em monocristais [5].

Na verdade, as amostras de uma substância ferromagnética contêm pequenas regiões chamadas domínios, no interior das quais a magnetização local tem o maior valor possível [5]. Entretanto, nem sempre as direções das magnetizações de diferentes domínios são paralelas. A figura 2.4 ilustra uma distribuição de domínios que resulta em um campo magnético total praticamente nulo. Os domínios existem também em

substâncias antiferromagnéticas, ferroelétricas, antiferroelétricas, ferroelásticas, supercondutoras e em alguns metais nos quais o efeito de Hass-van Alphen (oscilação do momento magnético de um metal submetido a um campo magnético cuja intensidade varia continuamente) é particularmente intenso [5]. O aumento do campo magnético global de uma amostra ferromagnética submetida a um campo magnético externo se deve a dois processos independentes (figura 2.5): [5]

- Em campos magnéticos fracos, o volume dos domínios orientados favoravelmente em relação ao campo aumenta à custa dos domínios orientados desfavoravelmente.
- Em campos magnéticos intensos, a magnetização dos domínios tende a se alinhar com a direção do campo.

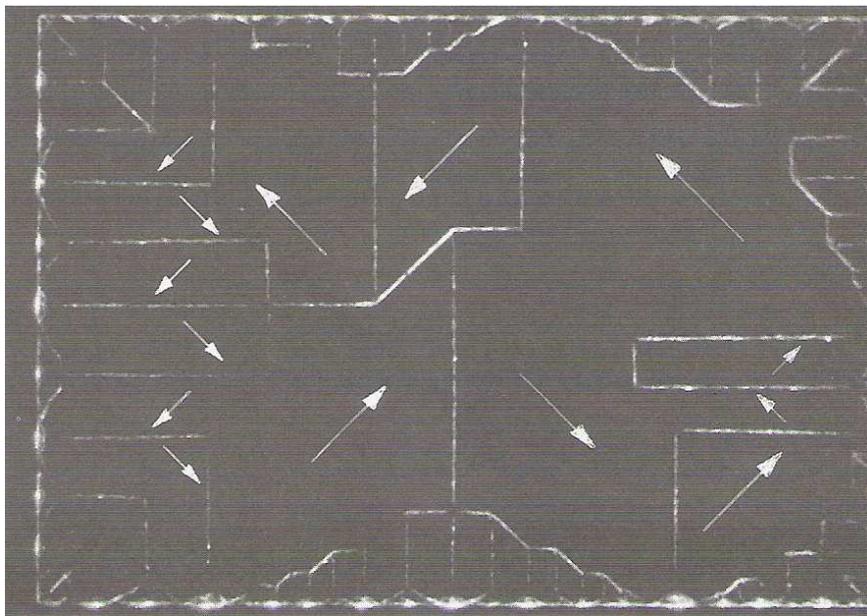


Figura 2.4 – Domínios ferromagnéticos em um monocristal de níquel. O método dos pólos magnéticos, desenvolvido por F. Bitter, foi usado para visualizar as paredes dos domínios. A direção da magnetização dentro de cada domínio é determinada observando-se a expansão ou contração do domínio quando é aplicado um campo magnético [5].

A figura 2.5 ilustra alguns pontos importantes associados à curva de magnetização (laço de histerese) de uma substância ferromagnética.

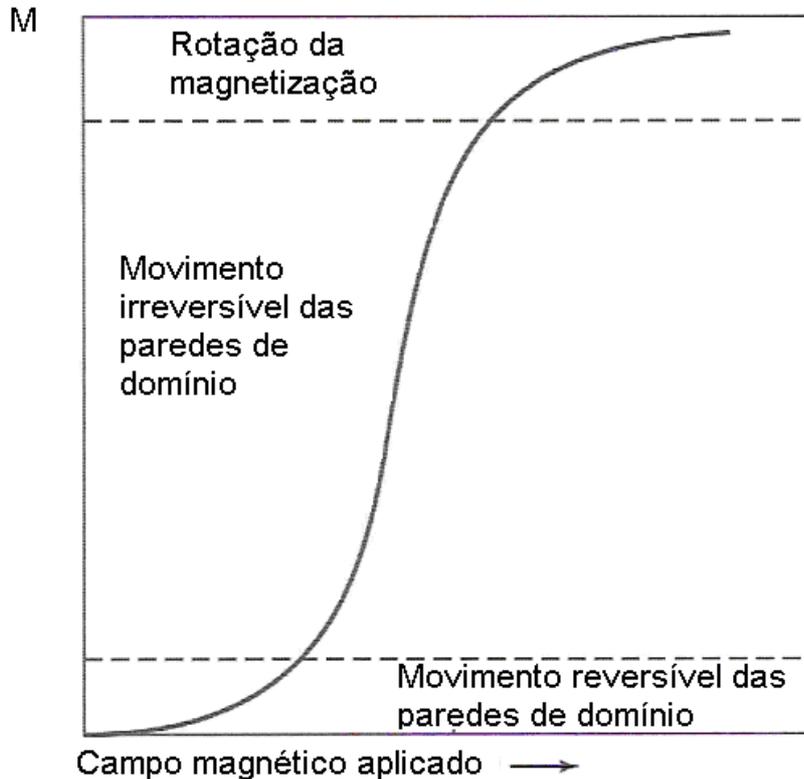


Figura 2.5 – Curva de magnetização típica de uma substância ferromagnética, mostrando o processo de magnetização dominante em diferentes regiões da curva. A região de um cristal que separa domínios magnetizados em direções diferentes é conhecida como parede de domínio [5].

2.10. Coercividade e Histerese

Coercividade é o campo magnético, H_c , necessário para reduzir a zero a indução B ou a magnetização, M , (Fig. 2.6). O valor da coercividade varia de várias ordens de grandeza, dependendo do material. Em um ímã permanente de alta estabilidade (SmCo_5), H_c chega a mais de 1 T; em um ímã permanente para alto-falantes (Alnico V), é da ordem de 0,06 T; em um

núcleo de transformador comercial para linhas de transmissão (Fe-4%Si) é menor do que 5×10^{-5} T; em um núcleo de transformador de pulsos (Supermalloy), é menor do que 2×10^{-7} T. No caso dos ímãs permanentes é desejável uma alta coercividade, para que o material conserve seu magnetismo espontâneo, enquanto no caso dos núcleos transformadores é desejável uma baixa coercividade, para que a dissipação de energia seja a menor possível. Quando um material possui baixa coercividade, dizemos que é magneticamente macio; quando possui uma alta coercividade, dizemos que é magneticamente duro.

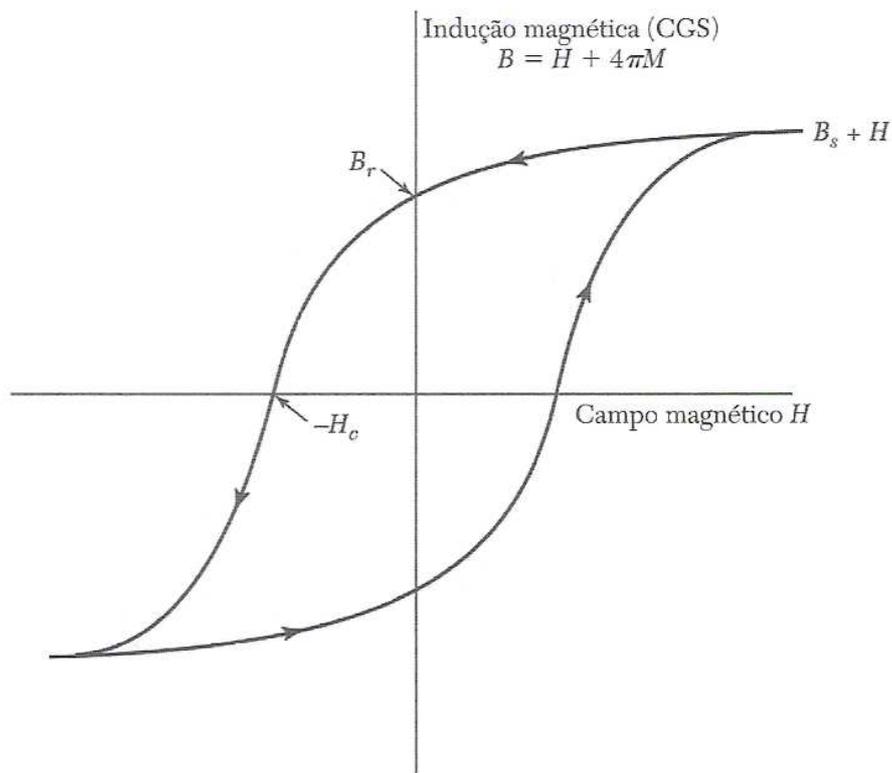


Figura 2.6 – Laço de histerese de uma substância ferromagnética. A coercividade H_c é o campo que reduz a zero a indução magnética B ; também é possível definir uma coercividade H_{ci} como o campo que reduz a zero a magnetização $M = B - H$. A *remanência* B_r é o valor de B para $H = 0$. A indução de saturação B_s é o limite de $B - H$ para grandes valores de H e a magnetização de saturação M_s é igual a $B_s/4\pi$. No SI o eixo vertical é $B = \mu_0(H + M)$ [5].

2.11. Antiferromagnetismo

O estado antiferromagnético se caracteriza por uma distribuição ordenada antiparalela de spins eletrônicos. Abaixo da temperatura de ordenamento de um material antiferromagnético, denominada de Temperatura de Néel (T_N), os spins se bloqueiam, fig. 2.7, com orientações antiparalelas, e a susceptibilidade alcança seu valor máximo em uma temperatura crítica T_N [5].

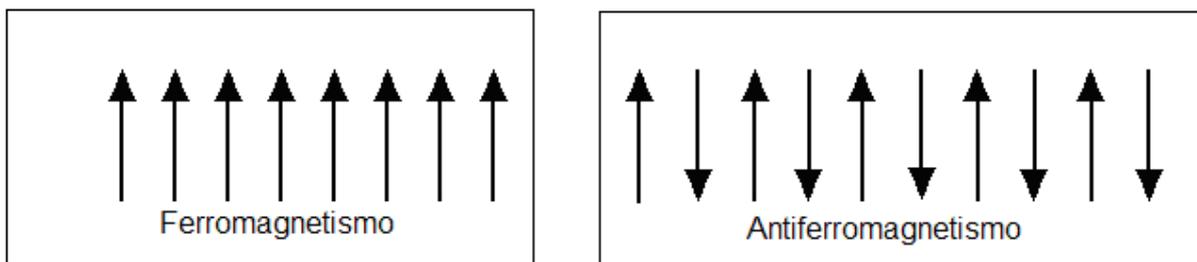


Figura 2.7 – Comparação das distribuições de spin nos estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos [5].

A forma na qual a susceptibilidade de um material antiferromagnético varia com a temperatura, está ilustrada na fig. 2.8. Com a diminuição da temperatura, a susceptibilidade, χ , aumenta mas finalmente alcança o valor máximo em uma temperatura crítica chamada temperatura de Néel (T_N). A substância é paramagnética acima de T_N e antiferromagnética abaixo de T_N [4].

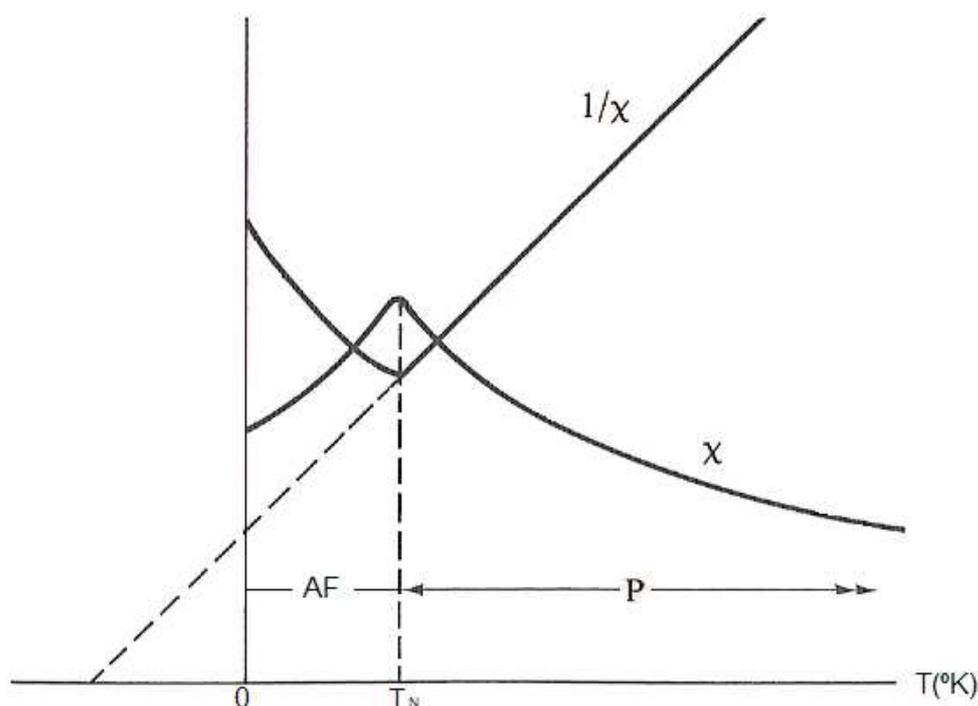


Figura 2.8 – Variação com a temperatura da susceptibilidade χ , e de $1/\chi$, para um antiferromagnético (esquemático). AF= antiferromagnético; P= paramagnético. O antiferromagnetismo se reconhece pela existência de um máximo bem definido na curva que representa a susceptibilidade em função da temperatura [15].

2.12. Materiais Ferroelétricos

A ferroeletricidade pode ser definida como o alinhamento espontâneo de dipolos elétricos em um material por sua interação mútua [6]. Esse é um processo paralelo ao alinhamento espontâneo de dipolos magnéticos observado no ferromagnetismo, e deriva seu nome da similaridade e características análogas a esse processo [6]. A fonte da ferroeletricidade surge do fato que o campo local E aumenta em proporção a polarização. Para um material que contém dipolos elétricos, o aumento da polarização aumenta o campo local. Uma polarização espontânea é esperada em

alguma temperatura baixa, na qual o efeito de aleatoriedade do alinhamento dos dipolos, como consequência da energia térmica, é sobreposto, e todos os dipolos elétricos alinham-se em disposições paralelas [6].

2.13. Terras Raras

As terras raras, para as quais se utiliza o símbolo Ln, correspondem aos elementos do lantânio (La, Z=39) ao lutécio (Lu, Z=71), entre as quais se incluem o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21).

A expressão “terras raras” é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos [7].

Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm).

As inúmeras aplicações das terras raras são devidas as propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas.

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração

eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ por ser energeticamente mais favorável (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) [7].

Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n=1-14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe]4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta configuração, pode se observar que os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d$ $6s$.

Os íons Ln^{+3} são paramagnéticos com exceção dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} que são diamagnéticos [7].

2.14. Íons das Terras Raras

Os íons das terras raras (Tabela 2.1) possuem propriedades químicas muito semelhantes e só foram obtidos em forma razoavelmente pura, muitos anos depois de serem descobertos [5]. As propriedades magnéticas desses íons são fascinantes, pois elas variam consideravelmente com o número atômico. As propriedades químicas dos íons trivalentes das terras raras são muito semelhantes, porque todos eles apresentam a configuração eletrônica $5s^2 5p^6$ na última camada. No lantânio, o primeiro elemento terra rara, a camada $4f$ está vazia; o cério possui um elétron $4f$ e o número de elétrons na camada $4f$ aumenta regularmente para os diferentes membros do grupo até chegar a 13 para o

itérbio e 14 (o número máximo de elétrons que a camada comporta) para o lutécio. Os raios dos íons trivalentes diminuem à medida que o número atômico aumenta, passando de 1,11 Å no cério para 0,94 Å no itérbio. Este fenômeno é conhecido como “contração lantanídea” [5]. O que distingue os íons das terras raras uns dos outros, do ponto de vista do comportamento magnético, é o número de elétrons *4f* em suas camadas internas, com um raio da ordem de 0,3 Å. Mesmo nos metais, a camada *4f* das terras raras conserva sua integridade e suas propriedades: nenhum outro grupo de elementos da tabela periódica apresenta esse tipo de comportamento [5].

Tabela 2.1 – Terras-Raras, íons trivalentes e configuração eletrônica do grupo de lantanídeos trivalentes [5]

Íon	Configuração	Raio iônico	Íon Trivalente	Configuração	<i>p (calc)</i>	<i>p (exp)</i>
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,82	Ce ³⁺	4f ¹ 5s ² 5p ⁶	2,54	2,4
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	1,83	Pr ³⁺	4f ² 5s ² 5p ⁶	3,58	3,5
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1,82	Nd ³⁺	4f ³ 5s ² 5p ⁶	3,62	3,5
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	1,81	Pm ³⁺	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	2,68	--
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1,80	Sm ³⁺	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶	0,84	1,5
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	1,80	Eu ³⁺	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	0	3,4
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1,80	Gd ³⁺	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	7,94	8,0
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	1,78	Tb ³⁺	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	9,72	9,5
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	1,77	Dy ³⁺	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	10,63	10,6
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	1,77	Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	10,60	10,4
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	1,76	Er ³⁺	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	9,59	9,5
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1,75	Tm ³⁺	4f ¹² 5s ² 5p ⁶	7,57	7,3
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1,74	Yb ³⁺	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	4,54	4,5

2.15. O composto BiFeO₃

A estrutura e o ordenamento magnético do BiFeO₃ já vêm sendo investigados por muitos anos [8], porque esse material é reconhecido por apresentar dois tipos de ordenamento de longo alcance: é ferroelétrico com temperatura de Curie, $T_C = 1083$ K, e antiferromagnético, com temperatura de Néel, $T_N = 673$ K [5].

O BiFeO₃ possui uma estrutura tipo perovskita romboedricamente distorcida que pertence ao grupo espacial R3c, com parâmetros de rede $a=5,577$ Å e $c=13,861$ Å (JCPDS 86-1518), permitindo ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético [1]. Com relação às potencialidades para aplicação prática do composto BiFeO₃, o mesmo apresenta alguns problemas, que são principalmente sua baixa resistividade elétrica e estrutura de spin não homogênea (cicloidal). A baixa resistividade torna difícil aumentar a ferroeletricidade intrínseca do BiFeO₃ ou mesmo polarizá-lo para aplicações práticas [2]. A baixa resistividade elétrica é, principalmente, resultado da flutuação de valência dos íons do Fe e a existência de fases espúrias, que podem ser suprimidas pela otimização dos processos de fabricação ou formação do BiFeO₃ [2]. A estrutura cicloidal de spin não homogênea resulta no cancelamento da magnetização macroscópica (de fato, mostra um ferromagnetismo muito fraco ou mesmo anti-ferromagnetismo) [2]. Essa estrutura de spin não homogênea resulta de uma estrutura cicloidal de spin, com periodicidade de aproximadamente

620 Å, a qual é incomensurável com os parâmetros da rede cristalográfica [2]. Esta estrutura de spin pode ser suprimida por tensão mecânica [2], altos campos magnéticos ou por substituições atômicas quando da síntese do BiFeO_3 [2].

Uma alternativa para suprimir a estrutura de cicloidal de spin é a substituição atômica de átomos das celas unitárias do BiFeO_3 por terras raras, na qual o La é bastante citado na literatura [1,2]. No sistema BiFeO_3 - LaFeO_3 , no qual o LaFeO_3 é ortorrômbico e tem ordenamento antiferromagnético homogêneo, a substituição por La pode suprimir a estrutura tipo spin cicloidal do BiFeO_3 para substituições da ordem de 30 mol % de La no sítio do Bi [2].

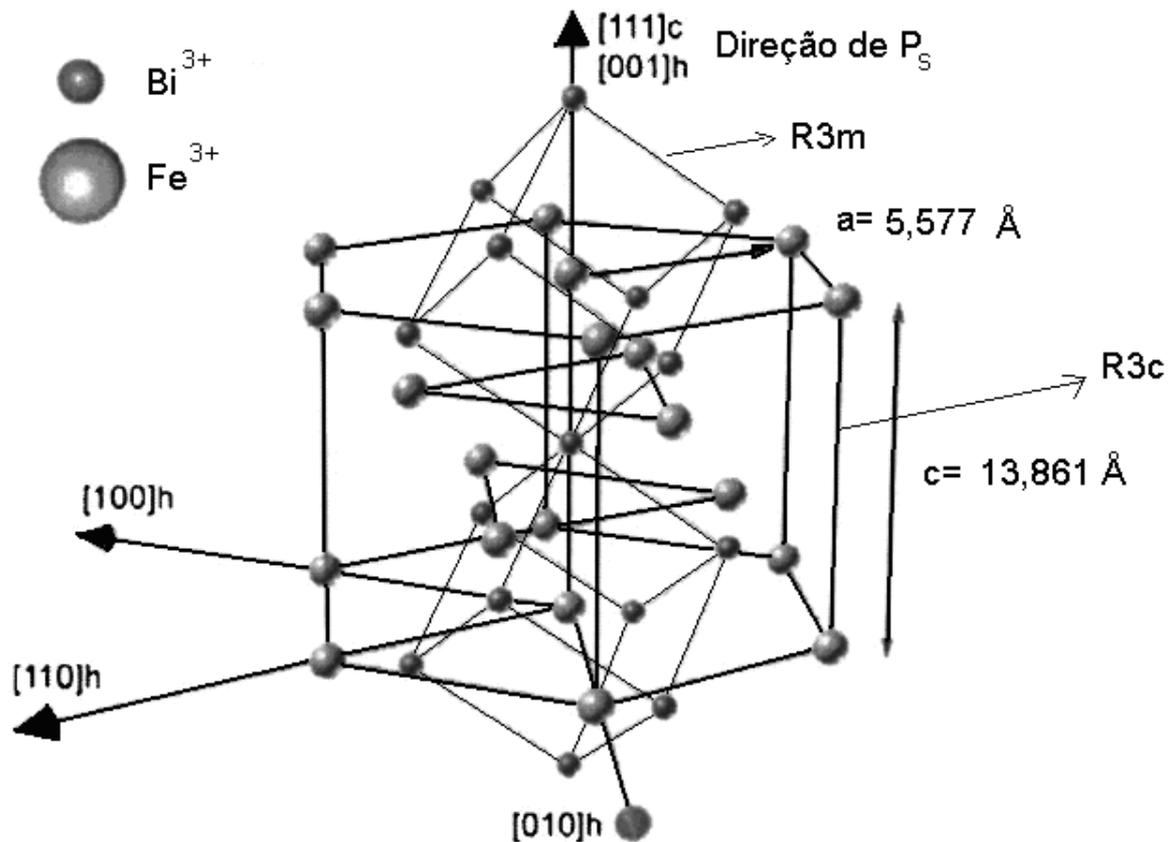


FIGURA 2.6 – Rede de Cristal do BiFeO₃ ilustrando unidades romboedrais e cela hexagonal. A direção da polarização espontânea está ilustrada nesta figura [19].

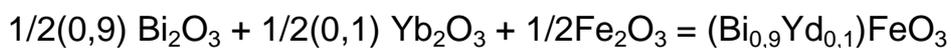
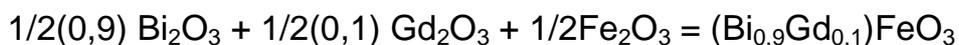
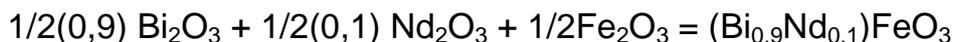
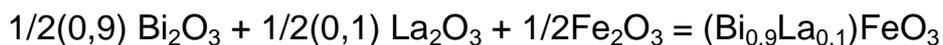
Neste capítulo foram apresentados os principais temas relativos à fundamentação teórica e a importância do composto BiFeO₃, objeto de várias pesquisas e estudos, objetivando a melhoria do composto para as aplicações em dispositivos eletrônicos. No capítulo que segue apresentaremos a descrição experimental das técnicas de análise e procedimentos de preparação de amostras empregados nesta dissertação.

3. Procedimento Experimental

Neste capítulo descreveremos os métodos experimentais empregados para preparação e caracterização das amostras. As amostras foram processadas por moagem em altas energias, utilizando um moinho vibratório (“shaker”) de alta energia marca Spex modelo 8000M. As caracterizações estruturais e microestruturais foram realizadas utilizando um Difratorômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-6000, e um Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu, modelo SuperScan SS-550. As caracterizações magnéticas foram realizadas utilizando um VSM construído nas dependências do DFI/UEM.

3.1. Preparação de Amostras

Para a preparação das amostras dos sistemas $(\text{Bi}_{0,9}\text{TR}_{0,1})\text{FeO}_3$ foram usados os precursores Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 e Ho_2O_3 , todos com pureza de 99.9 %. Os precursores foram pesados em balança analítica e misturados de acordo com a estequiometria desejada. A modificação com Terras Raras foi de 10% mol para todas as amostras, sendo que a mesma foi nominalmente efetuada no sítio do Bi na estrutura do BiFeO_3 . As composições nominais dos materiais processados estão listadas a seguir:



Para composição das amostras utilizamos a razão massa dos óxidos / massa das esferas de aço de 1:10. Foram utilizadas 3 esferas de aço cromo pesando 16,0 gramas no total, visando a produção de uma quantidade de amostras suficiente para o experimento. As amostras, pesando 1,6 gramas, foram então colocadas em um vaso de moagem de aço endurecido (VC 131) com as 3 esferas de aço. Os pós foram moídos em um moinho SPEX 8000/M em atmosfera ambiente por 3 horas, com intervalos de 10 minutos a cada hora, para evitar aumentos indesejáveis na temperatura. O tempo de moagem por 3 horas foi determinado em moagens de óxidos para preparação de amostras de BiFeO_3 , onde foi verificado que este tempo de moagem é ideal para homogeneização na mistura dos precursores. Todas as amostras moídas foram tratadas termicamente a 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C em forno resistivo e em atmosfera livre (ar). A utilização de um limite superior de temperatura de 800 °C é devido ao fato de que o Bi_2O_3 volatiliza a 823 °C. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Magnetometria de Amostra Vibrante. A seguir

apresentamos uma breve discussão acerca de técnicas de preparação e caracterização de amostras, empregadas nesse trabalho.

3.2. Moagem em Altas Energias em Moinhos

A moagem em altas energias (MAE) foi desenvolvida por volta de 1966 pela “Internacional Nickel Company”. Contudo o interesse pela mesma só aumentou no início da década de 1980 [10].

A técnica consiste, basicamente, no processamento de materiais no estado sólido e na forma de pó, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos dentro de um recipiente (vaso) em movimento enérgico (vibratório ou planetário). Por vibração ou rotação do vaso, gera-se um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do frasco e o pó. A cada impacto um pouco de material é prensado e, deste modo, levado repetidamente à solda, fratura e ressolda de suas partículas, num intenso processo de transferência de energia, que possibilita transformações estruturais de várias classes, como a nanoestruturação [10,12].

3.2.1. Mecanismo de Moagem

A facilidade com que materiais nanoestruturados podem ser sintetizados por moagem em altas energias é intensamente explorada para produzir materiais nanocristalinos [10,11]. No processo são introduzidas,

devido aos choques por vibração ou rotação com as esferas e paredes do vaso, deformações nas partículas, tais como lacunas, deslocamentos e outros defeitos da estrutura cristalina [10,11]. A presença de muitos defeitos estruturais aumenta a difusividade dos elementos solutos na matriz [11]. Assim a microestrutura refinada produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão [11]. O mecanismo de quebra e solda de partículas está representado na figura 3.1, e a figura 3.2 ilustra etapas deste processo. Como se verifica, o impacto gera deformação plástica e trituração. Se duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, estas podem se agregar por um mecanismo de solda a frio.

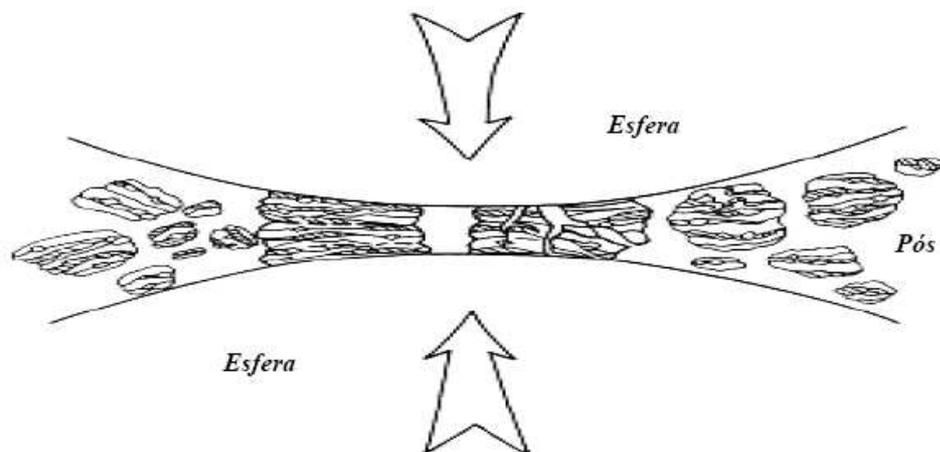


Fig. 3.1 – Ilustração de colisão bola-pó-bola durante o processo de moagem de alta energia. Adaptada de [10]

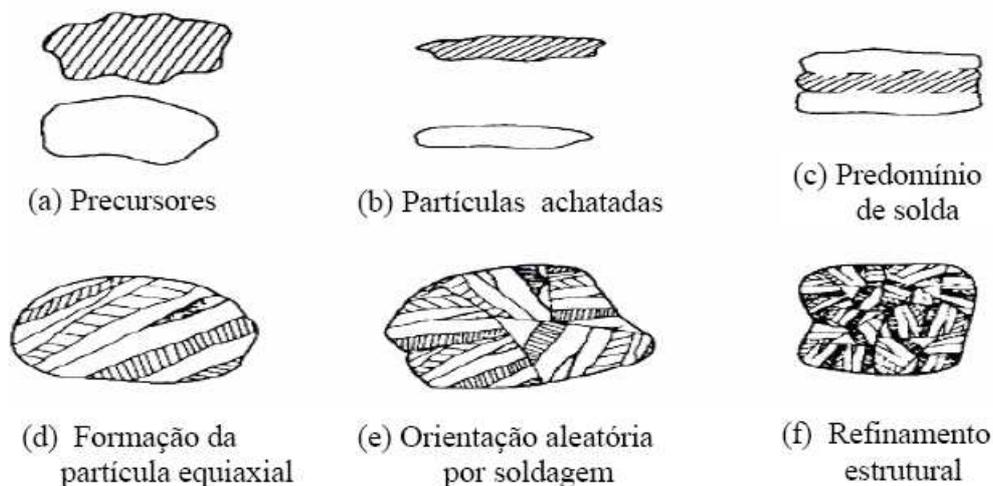


Fig. 3.2 – Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem. Adaptada de [10].

Em um primeiro estágio, obtêm-se uma partícula que será maior do que as duas iniciais, se não houver quebra (fig. 3.2-c e d), como a quebra inevitavelmente ocorre (fig. 3.2-e), forma-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas consistindo de combinações dos pós iniciais. Aproximadamente 1000 partículas podem ser aglutinadas em cada colisão, o que corresponde a uma massa de aproximadamente 0,2 mg, dependendo da densidade do pó [10,11].

Já em um segundo estágio, com a repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura, derivadas das colisões, as partículas são levadas a um trabalho de endurecimento (aumento do número de contornos de grãos) e na quebra por fadiga do material [10]. Os fragmentos gerados por este processo podem continuar o processo de redução de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Neste ponto, a tendência para fratura

predomina sobre a solda a frio. Devido aos impactos repetitivos, a fragmentação e a solda a frio se equilibram, com o tamanho médio das partículas atingindo um valor médio estável, ou seja, uma saturação com relação ao seu tamanho, fenômeno que é chamado de “limite de pulverização” [10,14].

3.2.2. Aparelho Utilizado na Moagem

Neste trabalho a moagem das amostras foi realizada em um moinho vibratório (“shaker”), marca SPEX, modelo 8000 M muito utilizado em laboratórios de pesquisa. A figura 3.3 ilustra o aparelho, juntamente com acessórios para moagem. O frasco é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, o que ocasiona o impacto das bolas entre si e com as paredes do vaso. O tempo é programável e a força de impacto das bolas é alta, devido suas velocidades (aproximadamente 5 m/s), classificando esse moinho como de alta energia [10].

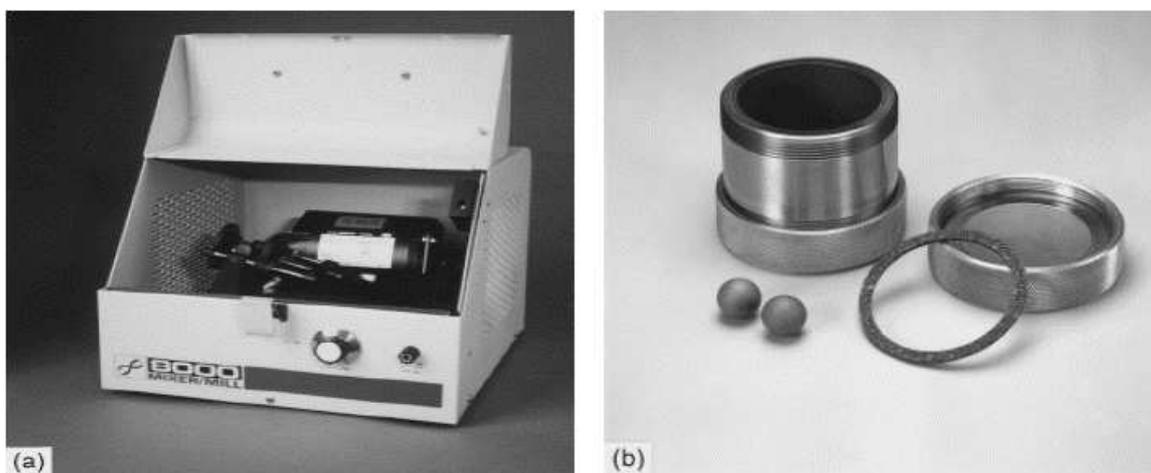


Fig. 3.3 – (a) Moinho vibratório SPEX [10]

(b) Frasco e acessórios para moagem [10]

3.3. Difractometria de Raios X (DRX)

Para investigar a estrutura dos cristais, uma das alternativas é utilizar radiações de comprimento de onda comparável às distâncias interatômicas, da ordem de 1 \AA (10^{-8} cm) [15]. A interação da radiação com os átomos deve ser suficientemente fraca para que a onda penetre de forma coerente no cristal até uma profundidade da ordem de 1000 vezes a constante de rede, e se obtenha dessa forma uma boa resolução. As ondas mais convenientes, em geral, são as associadas aos raios X, ainda que as ondas de nêutrons e elétrons possam ser empregadas com a mesma finalidade.

Quando um átomo é exposto a uma radiação eletromagnética, seus elétrons são acelerados e irradiam, por sua vez, com a mesma frequência da radiação incidente. Para as frequências ópticas a superposição das ondas difundidas pelos átomos individuais de um cristal dá lugar à refração óptica ordinária. Se o comprimento de ondas da radiação é comparável ou inferior à constante de rede, em determinadas condições, produzirá também a difração do feixe incidente [15].

W. L. Bragg demonstrou em 1913 que a posição dos feixes de raios X difratados por um cristal podia ser explicada considerando um modelo muito simples em que os raios X são refletidos especularmente nos diferentes planos atômicos do cristal. Dois feixes difratados se encontram somente em posições especiais que correspondem a interferências

construtivas dos raios refletidos em planos reticulares paralelos. A dedução original da lei de Bragg está indicada na figura 3.4.

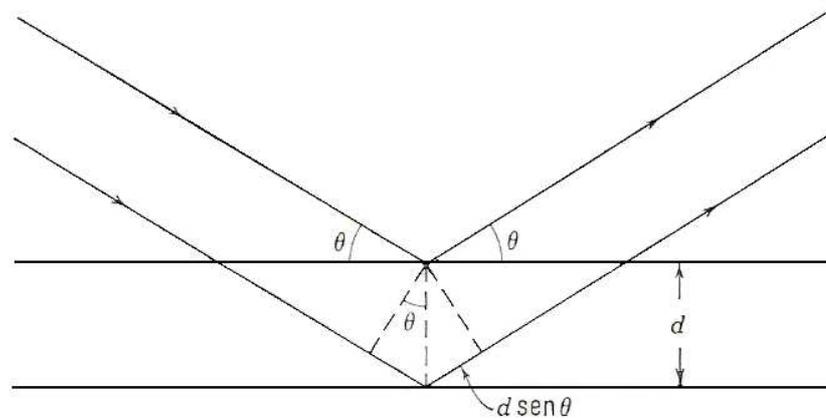


Figura 3.4 – Dedução da equação de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$; d é a distância existente entre planos atômicos paralelos e $2n\pi$ a diferença de fase entre as ondas refletidas em dois planos sucessivos [15].

Consideremos em um cristal uma série de planos atômicos paralelos regularmente espaçados a uma distância d e refletindo parcialmente a radiação de comprimento de onda λ . A radiação incidente está contida no plano do papel. A diferença de deslocamento dos raios refletidos em planos adjacentes é $2d \sin \theta$. Quando esta magnitude é um número inteiro n de comprimentos de onda, observa-se um reforço da radiação refletida em planos sucessivos. A condição de reflexão construtiva é

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

que constitui a lei de Bragg. É evidente que a lei de Bragg depende da periodicidade fundamental da estrutura com independência da composição real ou distribuição dos átomos associados aos planos refletivos. Uma

conseqüência importante da equação 3.1 é que os comprimentos de onda dos raios incidentes hão de cumprir a condição $\lambda \ll 2d$ para que se produza a reflexão de Bragg.

A difração é essencialmente um fenômeno no qual um grande número de átomos cooperam. Desde que os átomos estejam arranjados periodicamente na rede, os feixes espalhados por eles têm relações de fase definidas entre os mesmos; essas relações de fase são tais que uma interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de espalhamento, mas em poucas direções uma interferência construtiva ocorre e feixes difratados são formados. Para isso são essenciais um movimento de onda capaz de interferência (raios-x) e um conjunto de centros de espalhamento periodicamente arranjados (átomos dos cristais) [17].

A figura 3.5 ilustra a curva da intensidade de espalhamento em função do ângulo 2θ para um cristal. A curva é quase zero em todos os ângulos, exceto para certos ângulos onde picos máximos de intensidade ocorrem: esses são os feixes difratados.

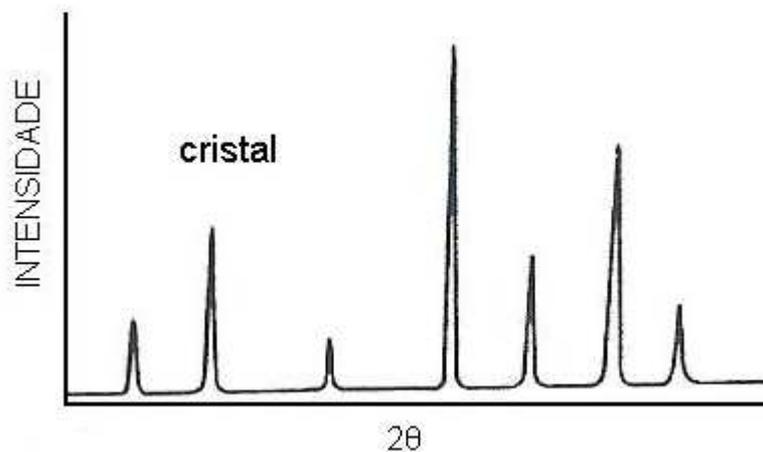


Figura 3.5 – Difração de raios-x por sólidos cristalinos [17]

Podemos ter uma idéia da magnitude do ângulo de difração θ considerando a radiação $\text{CuK}\alpha_1$ incidente sobre um cristal cúbico de constante $4,00 \text{ \AA}$. O comprimento de onda desta radiação é $1,54 \text{ \AA}$. Para uma reflexão de primeira ordem ($n = 1$) nos planos (100) verifica-se $\theta = \arcsin(1,54 / 8,00) = 11,1^\circ$. Este ângulo decresce com o comprimento de onda e, portanto, se raios gama são utilizados, os ângulos devem ser rasantes.

Neste trabalho utilizamos um Difratorômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ na geometria $\theta - 2\theta$.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que emprega um feixe de elétrons de alta energia dirigido à amostra [16], que interage com a superfície da mesma. A energia dos elétrons incidentes é

dissipada, resultando em várias emissões secundárias da amostra e alguns elétrons espalhados inelasticamente. Uma das principais características da microscopia eletrônica de varredura é que, em princípio, qualquer radiação da amostra, ou qualquer mudança mensurável na amostra, pode ser usada e fornecer o sinal para fornecer contraste na imagem. Cada sinal é o resultado de alguma particular interação entre os elétrons incidentes e a amostra e pode fornecer diferentes informações sobre a mesma [16].

Todo microscópio eletrônico de varredura normalmente tem facilidades para detectar elétrons secundários e elétrons retro-espalhados. O bombardeamento de um material com elétrons de alta energia resultará na emissão de raios X “característicos”, cujos comprimentos de onda dependem da natureza dos átomos na amostra. Junto com a radiação branca de todos os comprimentos de onda abaixo de um mínimo correspondente à energia do elétron incidente. Alternativamente, muitos microscópios eletrônicos de varredura estão equipados com um espectrômetro de energia dispersiva, ou sistema de detecção EDS que é capaz de detectar e exibir a maior parte do espectro de Raios X característicos, mas com alguma perda de precisão e resolução.

Elétrons secundários (que escapam da amostra com energias abaixo de aproximadamente 50 eV) são mais comumente usados para formação da imagem. Elétrons retro-espalhados (quando elétrons primários podem deixar a superfície antes de perder toda sua energia) são usados para imagem, difração e análises químicas. O espectro de raios X emitidos pela

amostra, quando elétrons com vários KEV de energia colidem com uma amostra sólida, são usados para medidas de comprimentos de onda (ou energia) de cada raio X característico que é emitido, determinando quais elementos estão presentes na amostra – análise quantitativa [16].

As imagens deste trabalho foram obtidas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Shimadzu SuperScan SS-550, equipado com detector de energia dispersiva de raios X (EDX).

3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

Para determinação da curva de histerese magnética das amostras deste trabalho foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) construído nas dependências do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Nele a amostra de massa conhecida, vibra em um campo magnético e as variações de fluxo magnético produzidas pela amostra são captadas por sensores (bobinas coletoras), sendo que uma corrente alternada induzida nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra.

No VSM utilizado a amostra é fixada na extremidade de uma haste e sua outra extremidade é fixada a um alto-falante (utilizado como vibrador mecânico), que permite amplitudes mais baixas e frequências mais altas (tipicamente, 1 mm e 80 Hz, respectivamente) [18]. O alto-falante vibra a

amostra com uma frequência f em um campo magnético uniforme induzindo uma corrente alternada nas bobinas coletoras. Esta voltagem é dada por:

$$E = \sigma GA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (3.2)$$

onde σ é o momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção, e A é a amplitude de vibração. A medida é realizada com o auxílio de detecção síncrona com uso de um amplificador lock-in, que proporciona um grande aumento de sensibilidade [18].

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras objetos de estudo desta dissertação. Apresentaremos, em primeiro lugar, os resultados e discussões referentes às análises por difratometria de raios X, seguidos das caracterizações estruturais, microestruturais, magnéticas e suas respectivas análises.

4.1. Resultados de Difratometria de Raios X

Os difratogramas relativos às amostras de composição nominal $(\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10})\text{FeO}_3$, obtidas por moagem em altas energias (MAE) em moinho vibratório e submetidas a tratamentos térmicos de 1 hora à temperaturas distintas, estão ilustrados na figura 4.1. Como podemos observar, a amostra tratada termicamente à temperatura de 600 °C apresenta uma quantidade razoável de fase espúria. Nas amostras tratadas termicamente nas demais temperaturas deste estudo, uma pequena quantidade desta fase ainda pôde ser observada. De fato, próximo a $2\theta = 28^\circ$ aparece um pico que pode ser atribuído ao composto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [JCPDS nº 46-0416]. O aparecimento desta fase espúria em amostras de BiFeO_3 , modificadas (dopadas) ou não, vem sendo repetidamente reportado na literatura [8]. De fato, tanto o composto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ quanto o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, são fases estáveis

reportados no diagrama de fases pseudobinário do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além do BiFeO_3 [28, 29]. Estes resultados, de forma geral, indicam que pequenos desvios estequiométricos inerentes ao processo de moagem, podem ter acontecido durante a preparação destas amostras.

Como nos difratogramas apresentados na figura 4.1 não aparecem fases espúrias que contenham La, podemos inferir que, dentro dos limites de detecção da técnica de DRX, todo o modificante empregado, 10 mol% de La, foi utilizado para formação da solução sólida $(\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10})\text{FeO}_3$, com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$ (JCPDS 86-1518). O parâmetro de rede $a = 5,583 \text{ \AA}$ calculado (Apêndice II) para a amostra tratada termicamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ é 0,1 % maior que aquele relatado para o BiFeO_3 puro ($a = 5,577 \text{ \AA}$ e $c = 13,861 \text{ \AA}$) (JCPDS nº 86-1518) [18]. O parâmetro de rede $c = 13,841 \text{ \AA}$ é 0,14 % menor que o relatado [20].

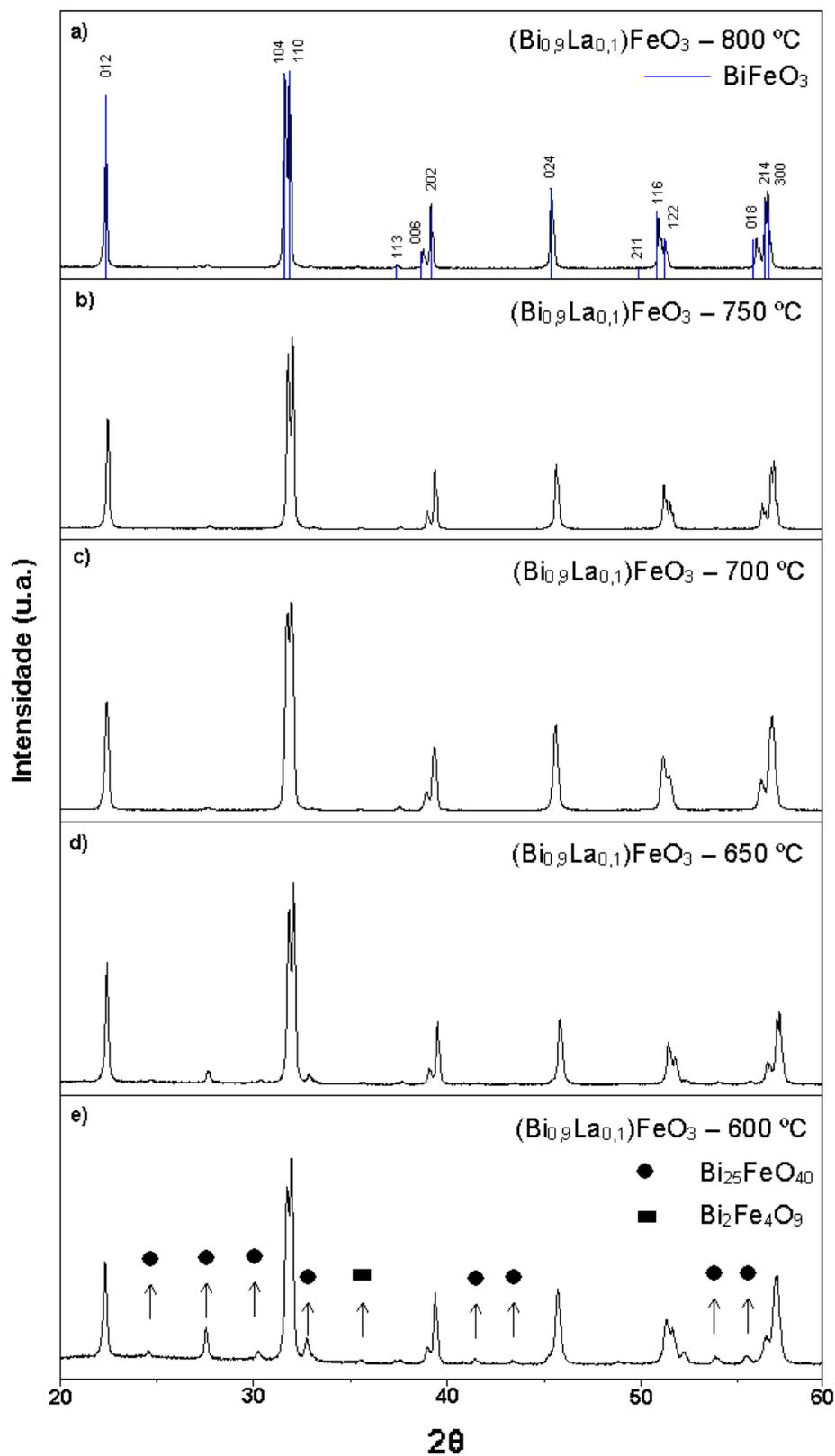


Figura 4.1 – Difratoogramas do composto $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ tratado termicamente às temperaturas de (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C e (e) 800 °C.

Quanto à dopagem do BiFeO_3 com as demais Terras Raras, ou seja, Gd, Nd, Yb e Ho, não existem relatos na literatura com os quais possamos fazer comparações. Analisando os difratogramas da figura 4.2, que reúne os difratogramas para compostos de todas as Terras Raras tratadas termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, podemos inferir que, dentro dos limites de detecção da técnica de DRX, praticamente todos os modificantes empregados nas amostras, 10 mol% de La, Gd, Nd, Yb e Ho, foram utilizados para a formação das soluções sólidas $\text{Bi}_{0,9}\text{TR}_{0,1}\text{FeO}_3$. Os difratogramas das amostras de BiFeO_3 dopadas com as Terras Raras Gd, Nd, Yb e Ho tratadas termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$ estão apresentados no Apêndice I, figuras 1 a 4.

De qualquer forma, uma pequena quantidade detectável de fase espúria ainda está presente em todas as amostras estudadas independentemente da temperatura de tratamento térmico empregada.

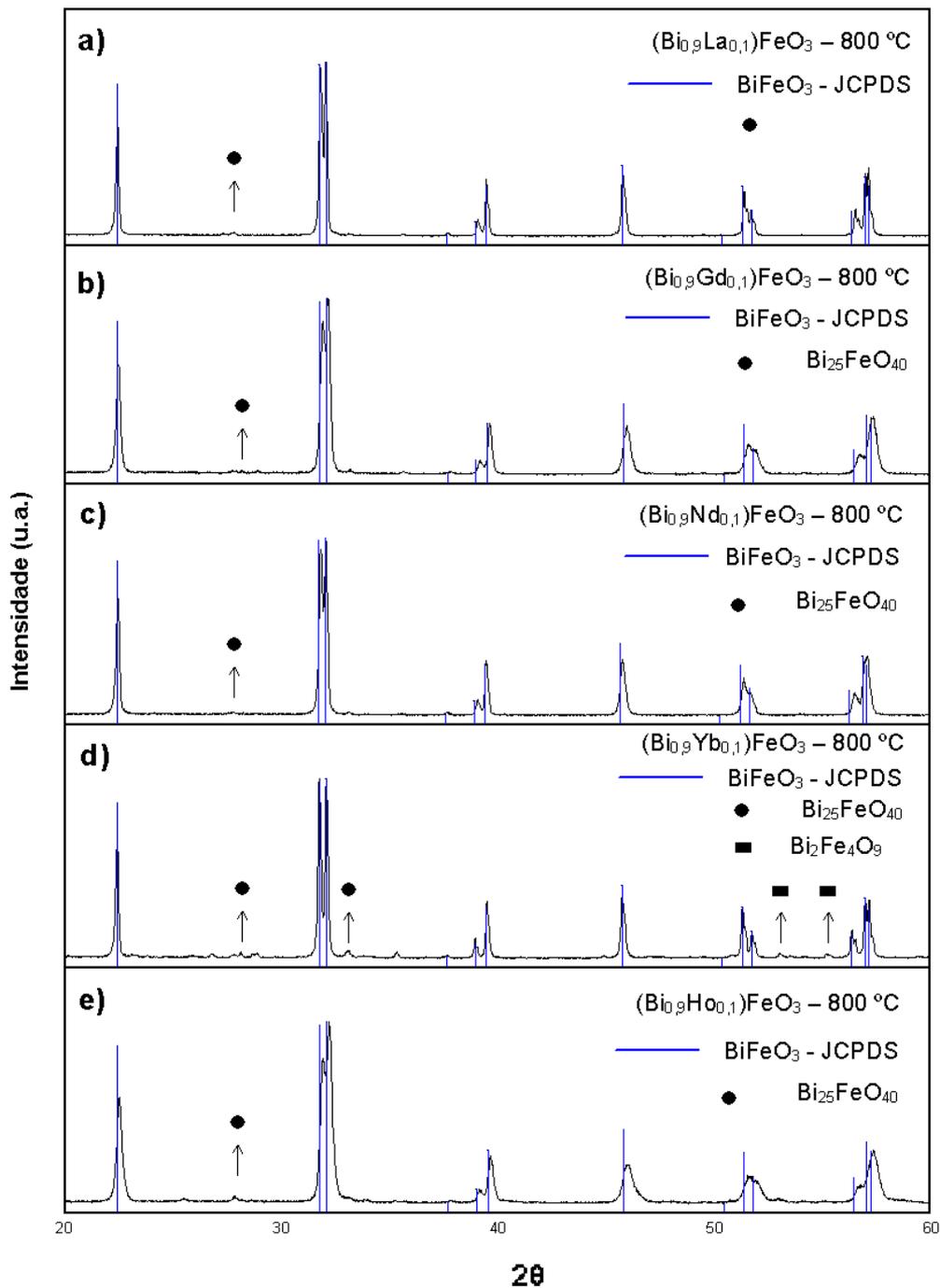


Figura 4.2 – Difractogramas dos compostos (a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, (b) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (c) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (d) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e (e) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$, tratadas termicamente a temperatura de 800 ° C por 1 h.

A figura 4.3 ilustra a dependência da quantidade de fase com estrutura perovskita e grupo espacial R3c, com a temperatura para cada terra rara empregada nos estudos. Como podemos observar, não há

tendência definida no que concerne ao tipo de Terra Rara empregado na modificação das amostras. A quantidade de fase foi calculada segundo a equação [17]

$$\% Fase = \frac{\sum I_{FASE}}{\sum I_{TOTAL}} \quad (4.1)$$

o que nos permite fazer uma análise qualitativa das quantidades de fase encontradas em cada difratograma. Na equação (4.1), $\sum I_{FASE}$ soma as intensidades de pico da fase estudada e $\sum I_{TOTAL}$ é soma de todas as intensidades de pico do difratograma analisado.

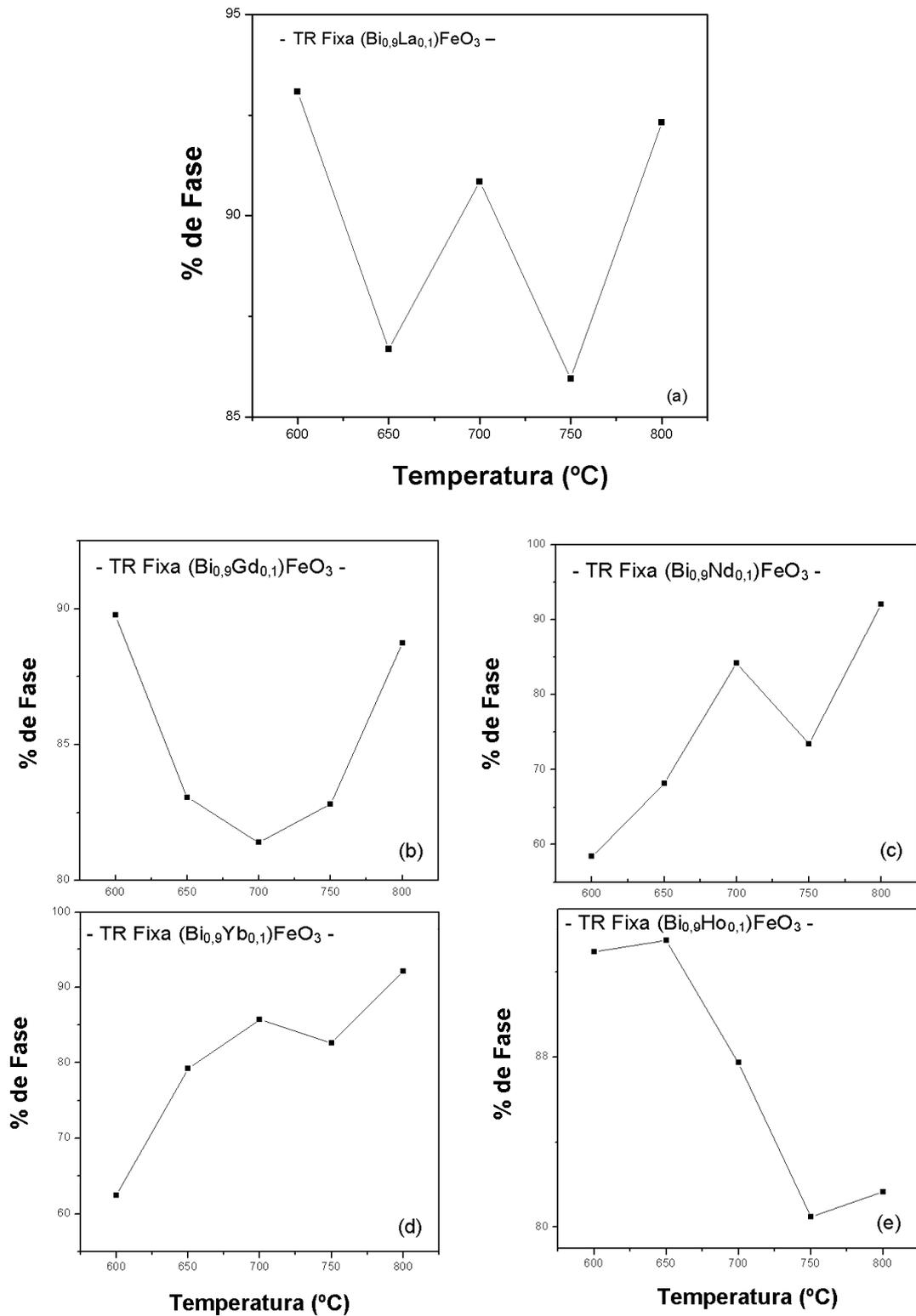


Figura 4.3 – Quantidade de fase perovskita (R3c) nas amostras (a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, (b) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (c) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (d) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e (e) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$, em função da temperatura de tratamento térmico.

A figura 4.4 ilustra a dependência da quantidade de fase perovskita formada em função do raio iônico da terra rara utilizada na modificação das amostras tratadas termicamente a 800 °C. A escolha desta temperatura específica se justifica pelo fato de que, nessas amostras, o nível de cristalização alcançado deve ter sido o maior entre as amostras estudadas.

Como podemos observar, ocorre um pequeno decréscimo da porcentagem de fase perovskita para o Ho, sendo que a mesma volta a aumentar, continuamente, com o aumento do raio iônico da terra rara. Este efeito deve estar diretamente relacionado à desestabilização da estrutura perovskita quando o Bi é substituído por um átomo de raio iônico maior do que seu raio iônico (raio iônico do Bi = 1,70 Å). Além do mais, diferenças de distribuição eletrônica entre os elementos terras raras empregados também podem levar à desestabilização da estrutura perovskita do BiFeO₃, e a formação de uma menor quantidade de fase.

O mesmo fenômeno ocorre quando verificamos a dependência dos parâmetros de rede em função do raio iônico das terras raras utilizadas (figura 4.5), onde o parâmetro de rede menor para a amostra modificada com Ho, indica mais uma vez uma desestabilização da estrutura perovskita do BiFeO₃.

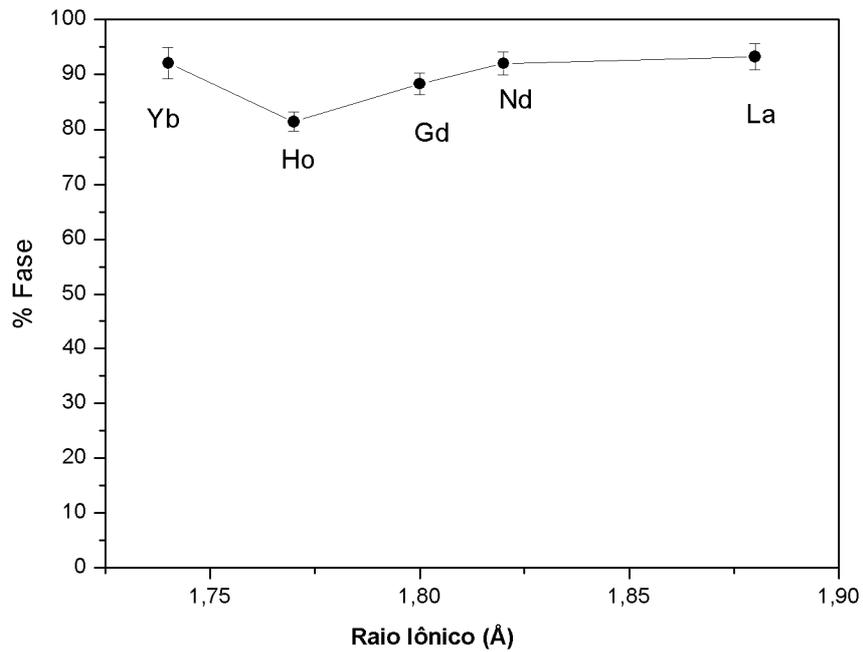


Figura 4.4 – Quantidade de fase perovskita (R3c) em função do raio iônico das terras raras empregadas neste estudo (amostras tratadas a 800 ° C).

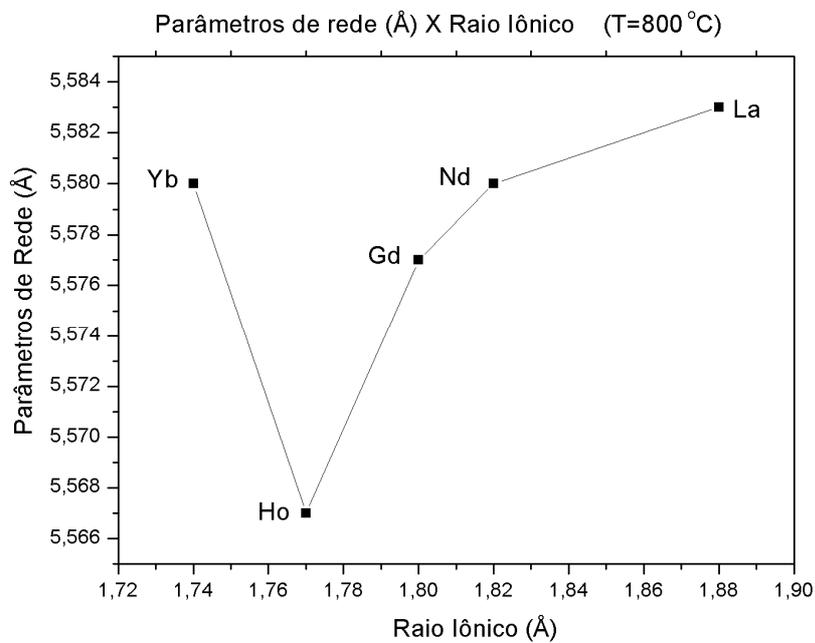


Figura 4.5 – Gráfico parâmetros de rede em função do raio iônico

4.2 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste item discutiremos as análises microestruturais efetuadas nas amostras com o emprego de MEV. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, para as amostras tratadas às temperaturas de 600 ° C a 800 ° C estão apresentados nas figuras 4.5 a 4.31. A determinação dos tamanhos médios de partícula foi realizada empregando-se o método de interceptação circular, descrito em detalhes na referência [30,31,32] e no apêndice III.

A amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, tratada termicamente a 800 ° C, apresenta aglomerações de partículas com pequenas variações de tamanhos, que variam de 5 a 20 μm (fig. 4.5). O tamanho das partículas varia de 694 a 836 nm. Estas partículas, por sua vez, possuem morfologia relativamente uniforme (fig. 4.5, 4.6 e 4.7), mas nesta temperatura de tratamento térmico já foram submetidas à pré-sinterização (fig. 4.6, 4.7 e 4.8). A fig. 4.9 é da amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, tratada a 600 °C e ilustra que a esta temperatura de tratamento térmico não existem aglomerações de partículas. À temperatura de tratamento térmico de 750 °C as aglomerações de partículas já são evidentes.

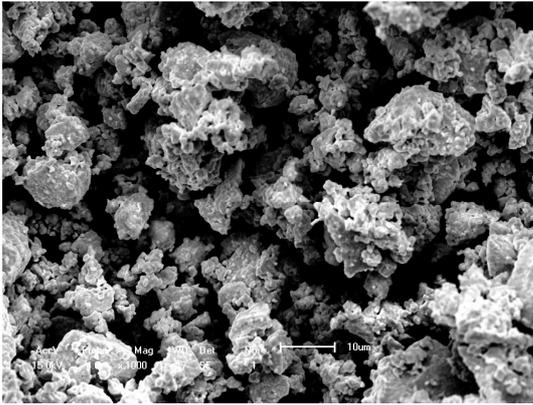


Fig. 4.5

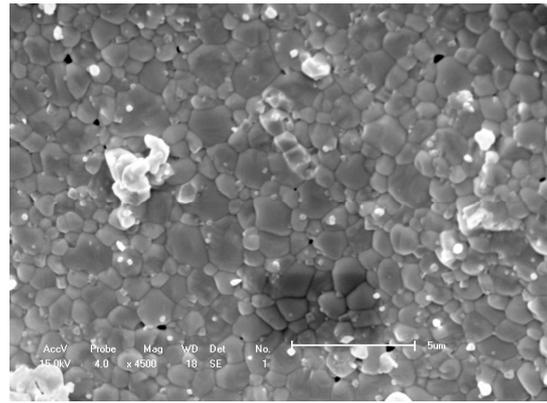


Fig.4.6

Figuras 4.5 e 4.6 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra de $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 800 ° C por 1 h.

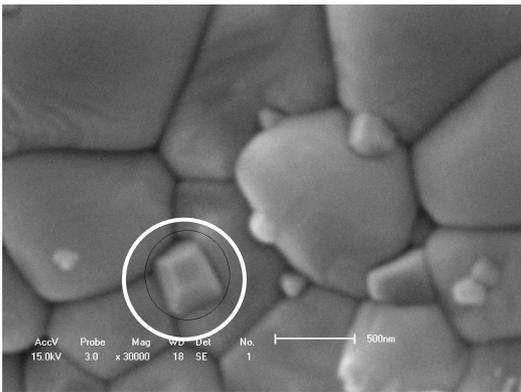


Fig. 4.7

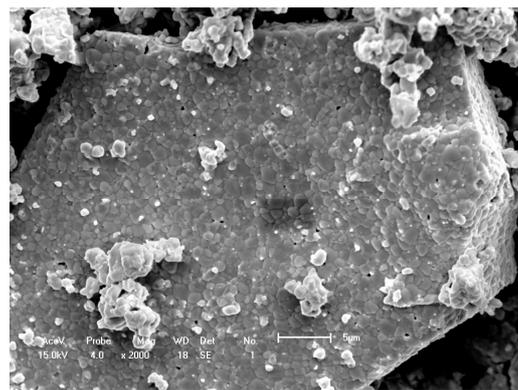


Fig. 4.8

Figura 4.7 e 4.8 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 800 ° C por 1 h. O círculo traçado evidencia o que pode ser uma fase espúria.

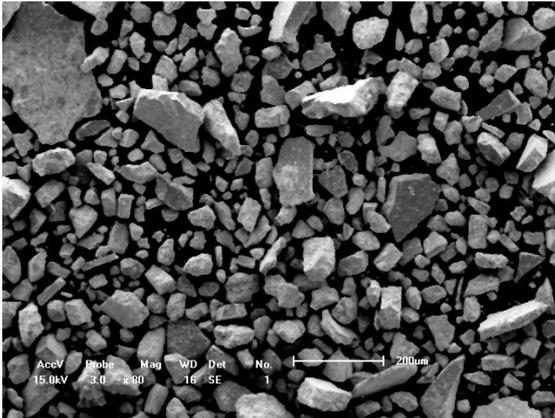


Fig. 4.9

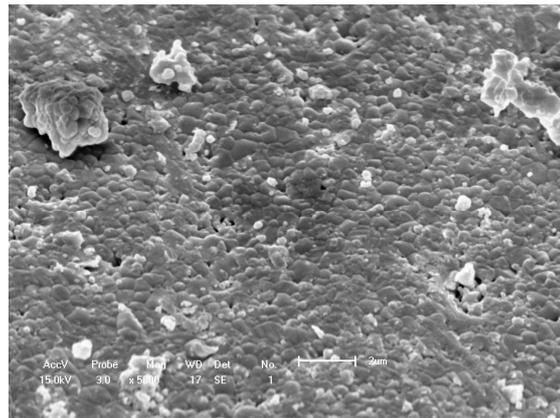


Fig. 4.10

Figura 4.9 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 600°C por 1 h e Figura 4.10 micrografia da amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$ tratada termicamente a 750°C .

As amostras modificadas com Gd, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$ (fig. 4.11), apresentaram tamanhos de partícula variando de 469 nm a 631 nm, e uma morfologia semelhante à amostra dopada com Lantânio (fig. 4.6). Como podemos perceber, a distribuição de tamanhos de partícula é muito parecida com a amostra dopada com o Lantânio. Da mesma forma, na temperatura de tratamento térmico empregada, houve a pré-sinterização das amostras analisadas.

As amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$ apresentaram os seguintes tamanhos de partícula de: 865 a 1085 nm para o modificante Neodímio, de 977 a 1231 nm para o Itérbio e de 571 a 797 nm para o Hólmio.

Para essas amostras, a morfologia das partículas também é relativamente uniforme. É importante observar que em todas as amostras estudadas por MEV aparecem partículas com morfologias bem distintas,

que podem ser relacionadas às fases espúrias (fig. 4.7) identificadas nas análises por DRX (figuras 4.1 e 4.2). As fases espúrias têm grupo espacial diferente das amostras estudadas e por isso seus grãos têm morfologia diferente.

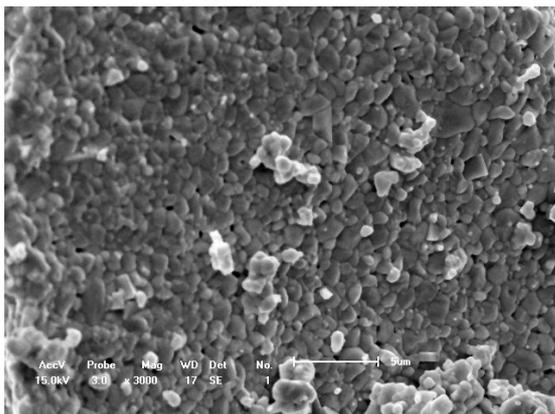


Fig. 4.11

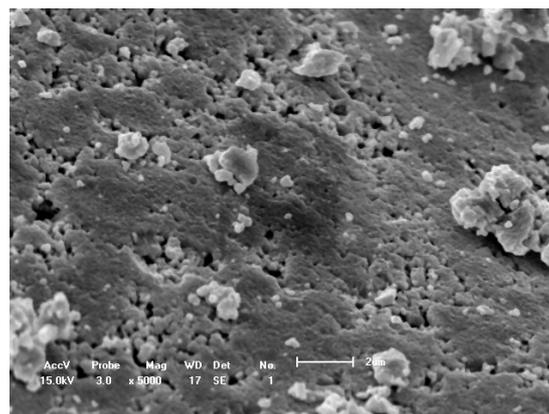


Fig. 4.12

Figura 4.11 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 800 ° C por 1 h e Fig. 4.12 tratada termicamente a 650 ° C por 1 h.

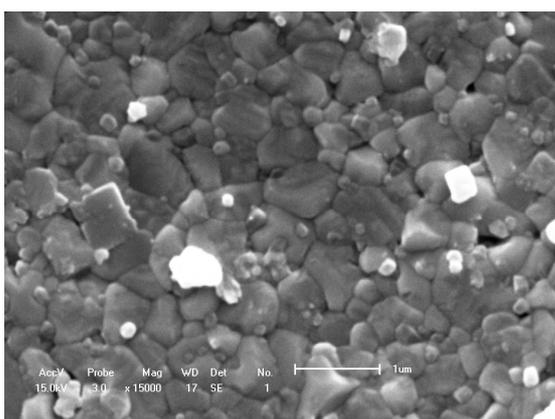


Fig. 4.13

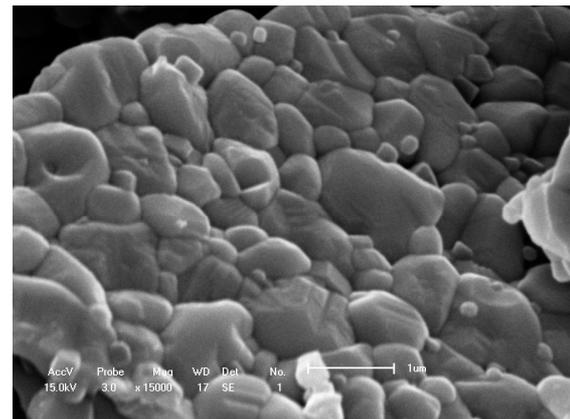


Fig. 4.14

Figura 4.13 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 750 ° C por 1 h e Fig. 4.14 tratada termicamente a 800 ° C por 1 h.

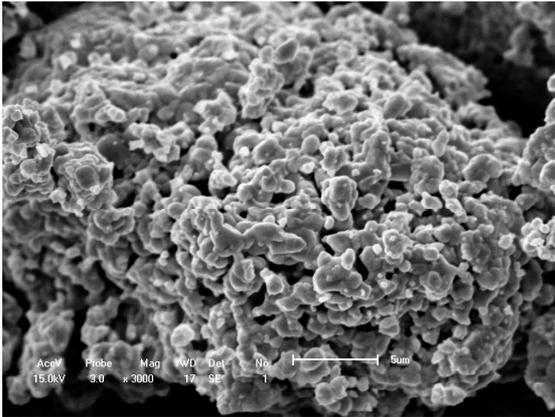


Fig. 4.15

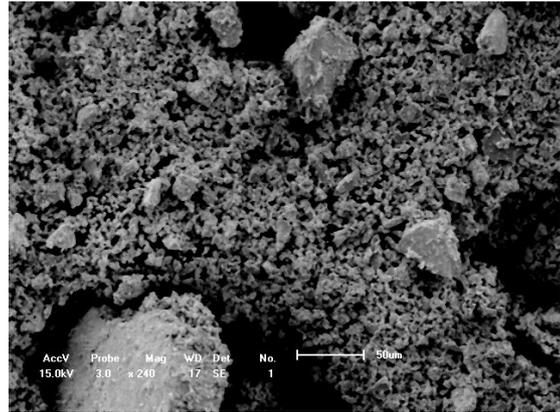


Fig. 4.16

Figura 4.15 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Fig. 4.16 tratada termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

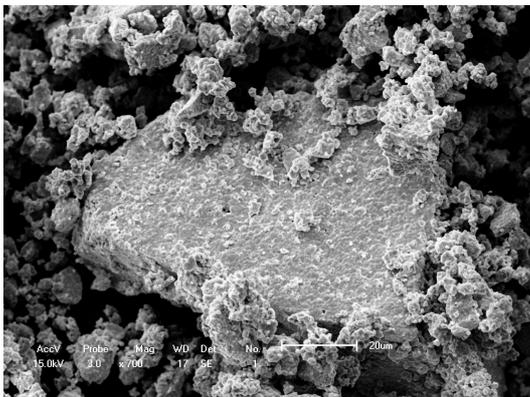


Fig. 4.17

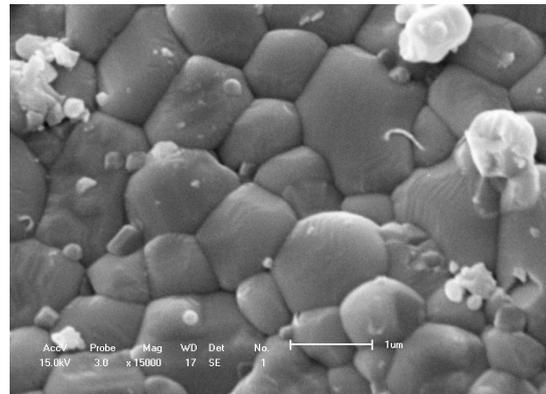


Fig. 4.18

Figura 4.17 e 4.18 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

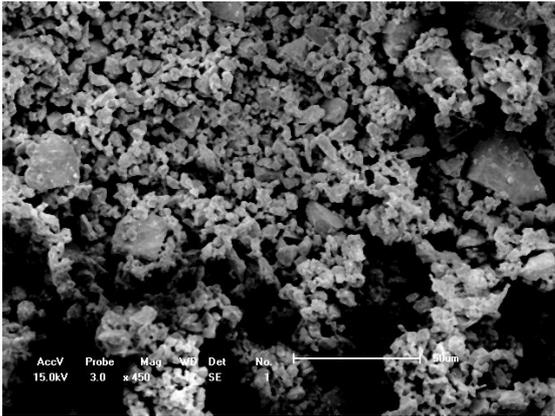


Fig. 4.19

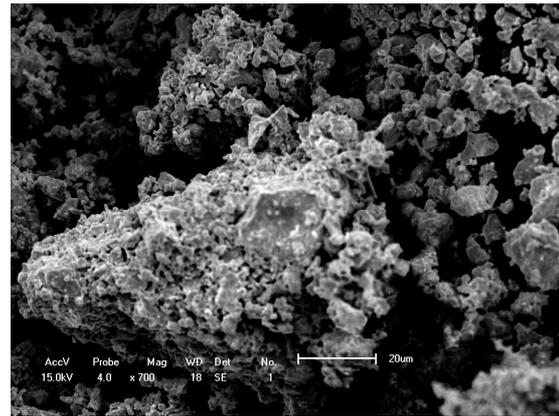


Fig. 4.20

Figura 4.19 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratada termicamente a 700 ° C por 1 h. Fig. 4.20 amostra tratada a 800 ° C por 1 h.

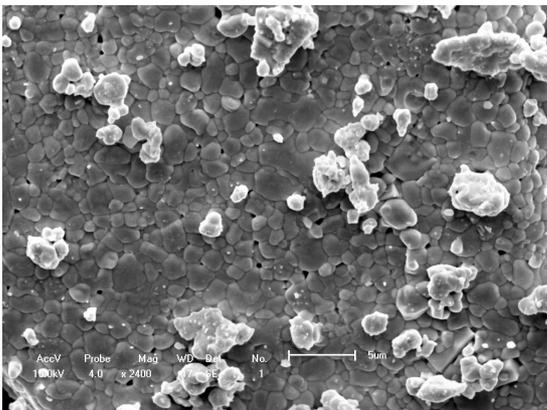


Fig. 4.21

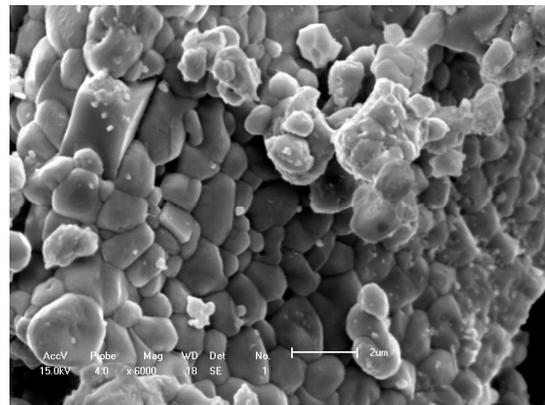


Fig. 4.22

Figuras 4.21 e 4.22 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtidas por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratadas termicamente a 800 ° C por 1 h com detalhes das aglomerações de grãos.

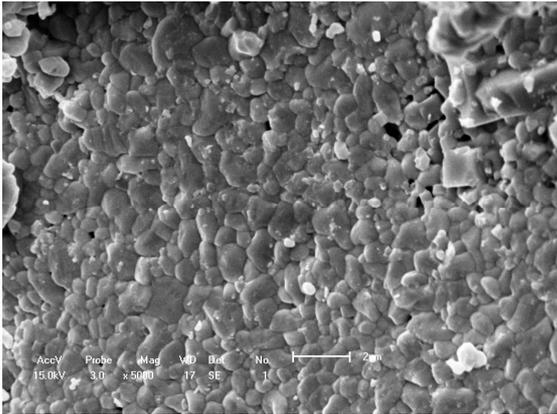


Fig. 4.23

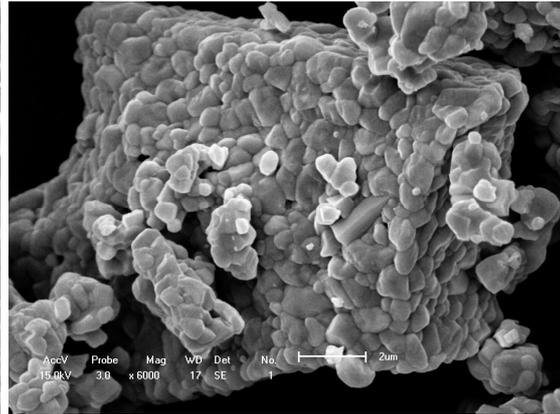


Fig. 4.24

Figuras 4.23 e 4.24 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$ obtidas por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratadas termicamente a 800 ° C por 1 h.

A dependência do tamanho médio de partículas com raio iônico das terras raras empregadas neste estudo está listada na tabela 4.1 e na figura 4.25. Como podemos observar, não há uma tendência definida para o tamanho médio de partículas observadas nas análises por MEV e não existe, neste estudo, uma relação entre o raio iônico dos dopantes empregados e o tamanho médio das partículas. Contudo, nas condições de tempo, temperatura e moagem empregadas, parece haver um limite inferior, situado em torno de 550 nm para o Gd.

Tabela 4.1 – Tamanhos de partículas obtidos através do método de intersecção circular [31 e apêndice VI]

Solução sólida	Tamanhos de Grãos (nm)
$(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$	765 ± 71
$(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$	550 ± 81
$(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$	975 ± 110
$(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$	1104 ± 127
$(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$	684 ± 113

Como podemos perceber, em função da grande estabilidade química dos íons terras raras, não há uma dependência direta da taxa de crescimento de partículas com o raio iônico da terra rara empregada. De fato, e em função desta característica química das terras raras, qualquer contribuição concernente à difusão atômica para a reação do estado sólido / formação das amostras, deve ser semelhante em cada sistema estudado.

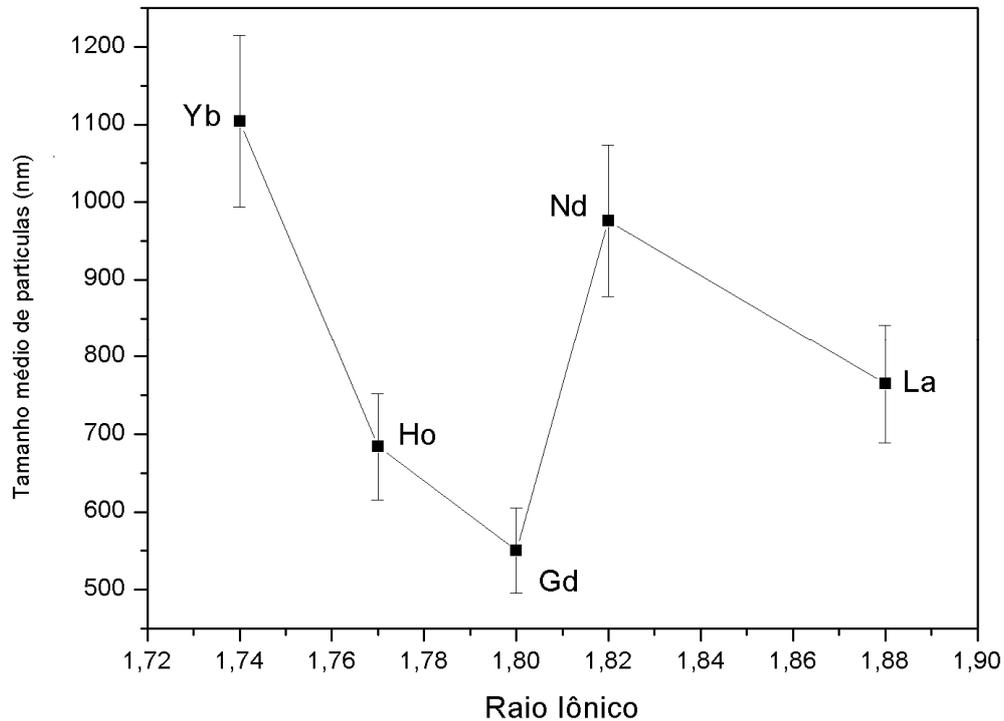


Figura 4.25– Tamanho médio de partículas em função do Raio iônico das terras Raras utilizadas neste trabalho (amostras tratadas a 800 °C).

4.3 – Resultados de Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

As figuras 4.26(a), (b) e (c) apresentam, respectivamente, a curva de histerese magnética da amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,20})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,30})\text{FeO}_3$ reportadas na literatura [2] e $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$ do presente estudo. A figura 4.27 apresenta as curvas de histerese magnética das amostras $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$.

Para a amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, dentro do limite de detecção do equipamento utilizado, observamos uma característica tipicamente

paramagnética, com uma dependência praticamente linear da curva de histerese do BiFeO_3 , sem apresentar saturação, como reportada na literatura [2]. Este resultado está de acordo com aqueles reportados para BiFeO_3 modificado com La, mostrando um fraco loop de histerese, com a tendência de aumento a partir de substituições iguais ou superiores a 30 mol% de La que resulta em uma transição de fase na qual a estrutura cicloidal de spins deve ser destruída, transformando-se em uma estrutura homogênea tipicamente antiferromagnética [2].

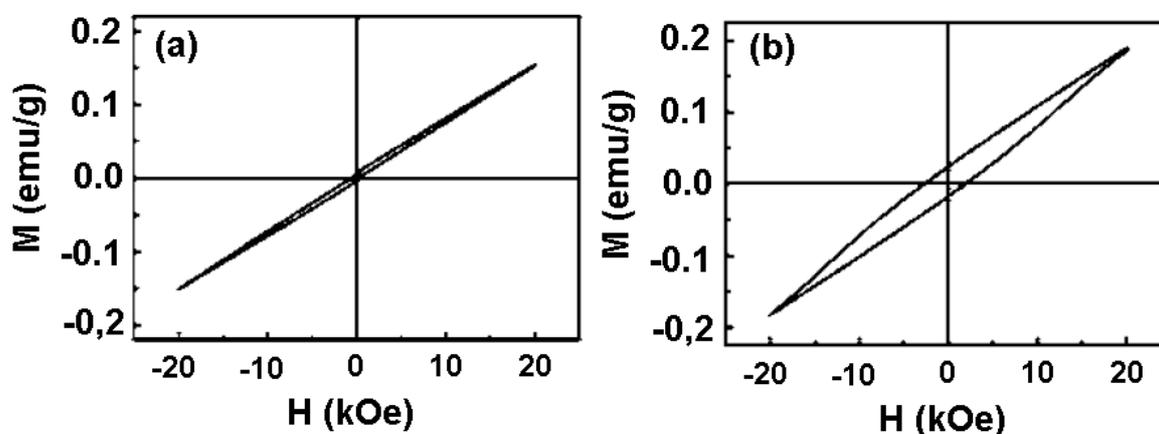


Figura 4.26 (a) – Curva de histerese magnética da amostra $(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3$ e (b) da amostra $(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3$ relatadas na literatura [2].

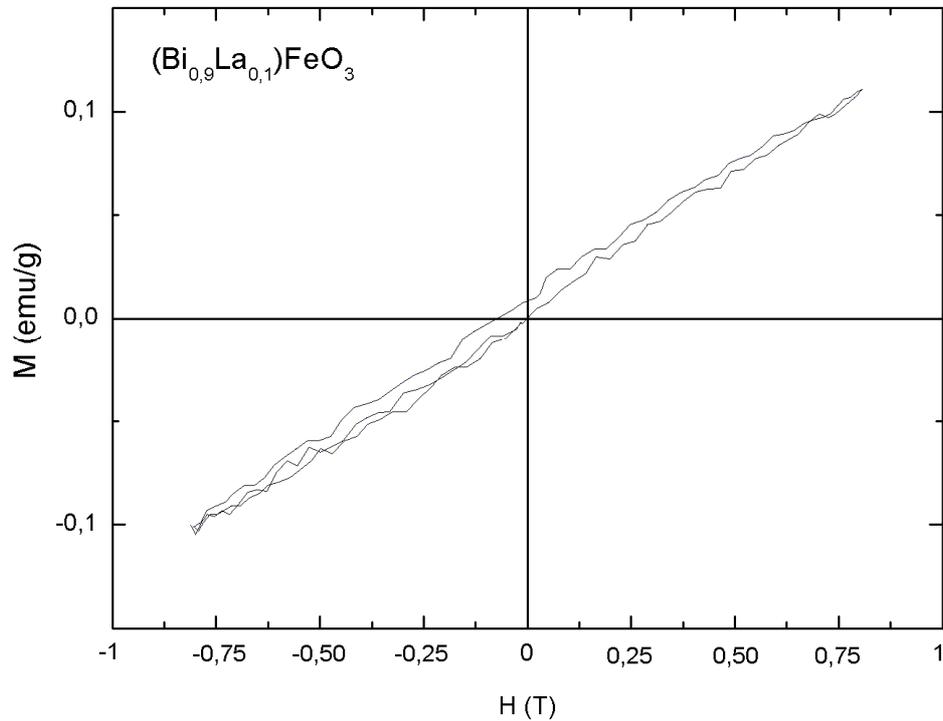


Figura 4.26 (c) – Curva de histerese magnética da amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ obtida por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratamento térmico a 800°C por 1 h.

Para as demais amostras, os modificantes Gd e Nd apresentam características semelhantes às do La. Já as amostras modificadas com Yb e Ho apresentam curvas de histerese magnética que lembram um estado paramagnético, já que as curvas de histerese não revelam a existência de campos coercivos ou magnetizações remanescentes.

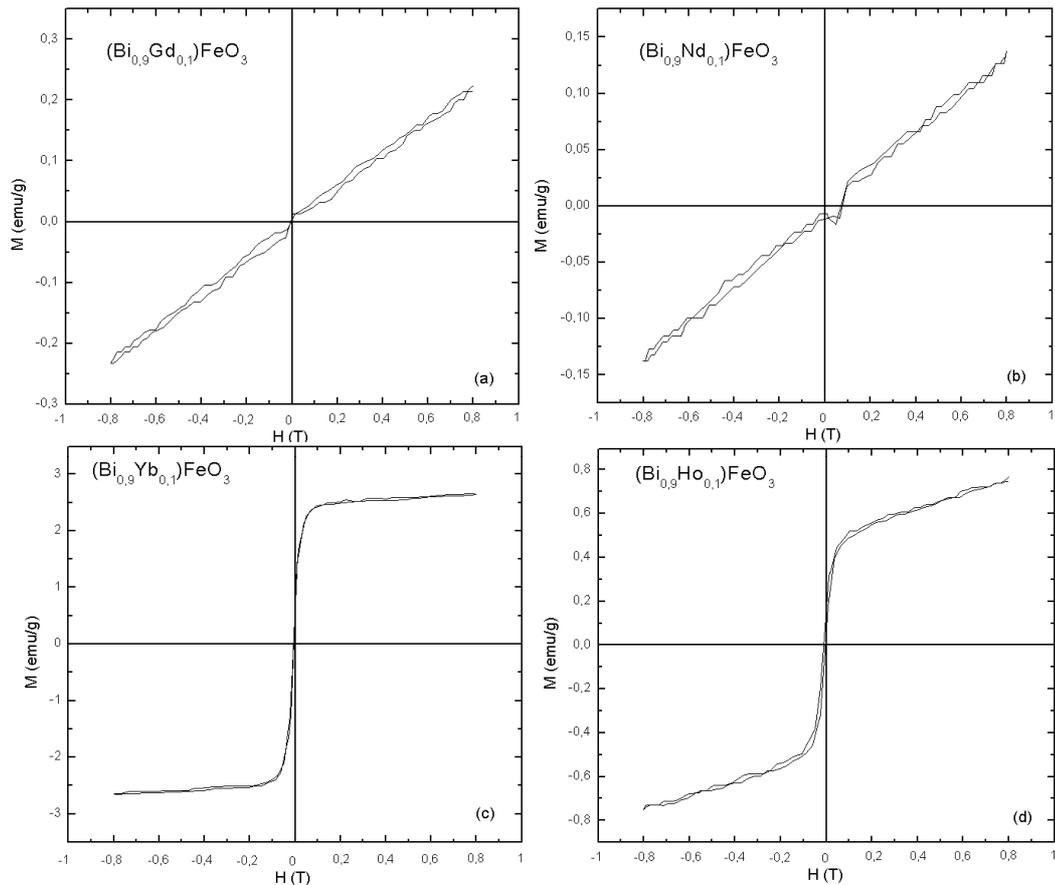


Figura 4.27 – Curvas de histerese magnética das amostras (a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (b) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$, (c) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e (d) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$ obtidas por moagem em altas energias em moinho vibratório por 3 h e tratadas termicamente a 800°C por 1 h.

Contudo, podemos fazer uma diferenciação entre o comportamento magnético das amostras modificadas com Yb e Ho. A amostra modificada com Yb apresenta uma curva de histerese próxima à saturação, com magnetização a 0,8 T de 2,5 emu/g, que é um valor típico de materiais ferrimagnéticos [4]. Já a amostra modificada com Ho apresenta uma curva de histerese que tende à saturação magnética em campos magnéticos mais elevados. Contudo, a magnetização a 0,8 T, 0,9 emu/g, encontra-se bem abaixo daqueles apresentados pela amostra modificada com Yb. Ou

seja, podemos inferir, analisando os valores de magnetização a um H fixo, por exemplo, 0,8 T, que as amostras modificadas com La, Nd e Gd são tipicamente paramagnéticas. A amostra modificada com Ho é antiferromagnética, enquanto a amostra modificada com Yb seria ferrimagneticamente ordenada [15].

Com vistas ao fato de as curvas de histerese magnética não apresentarem uma clara magnetização remanescente ou campo magnético coercivo, este efeito pode estar relacionado a basicamente dois fatores:

Em primeiro lugar, os níveis de modificação empregados não seriam suficientes para quebrar a ordem cicloidial de spins do BiFeO_3 . Tal efeito não pode ser totalmente descartado para as amostras modificadas com La, Nd e Gd. Todavia, as amostras modificadas com Ho e Yb apresentam curvas de histerese bem distintas das demais, o que nos leva a inferir que tal estrutura de spins foi, de fato, quebrada ou alterada com o uso destas terras raras em questão.

Em segundo lugar, a distribuição de tamanhos de partículas poderia, em tese, levar as amostras a apresentarem curvas de histerese magnética típicas de estados paramagnéticos. Contudo, as distribuições de tamanhos de partículas apresentadas na tabela 4.1 nos levam a descartar tal hipótese, já que, a despeito de podermos observar partículas muito pequenas (algumas dezenas de nm) em todas as amostras estudadas. O menor tamanho médio de partículas calculado situou-se em 500 nm, que é uma escala muito grande quando se consideram os efeitos advindos da

distribuição dos tamanhos de partículas sobre as propriedades físicas de materiais magneticamente ordenados, notadamente suas curvas de histerese magnética.

Face a esses resultados, acreditamos que a presença de fases desordenadas/amorfas nos contornos/superfícies das partículas pode estar contribuindo para o bloqueio da interação magnética entre as partículas de nossas amostras. Contudo, análises da dependência da magnetização destas amostras em função da temperatura e da frequência, e análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), são fundamentais para que possamos responder tais questionamentos, já que as análises por DRX e MEV não são capazes de elucidar tais questões.

O conjunto de resultados de caracterização magnética é um indicativo de que a estrutura cicloidal de spin do BiFeO_3 pode ser facilmente “quebrada” / alterada com a utilização das terras raras como elementos modificadores de rede.

5 – Conclusões

Neste trabalho, a moagem em altas energias em moinho vibratório foi empregada na obtenção do composto BiFeO_3 modificado com 10 mol% das Terras Raras La, Gd, Nd, Yb e Ho, para formação da solução sólida $(\text{Bi}_{0,9}\text{TR}_{0,1})\text{FeO}_3$. Para tanto, após a moagem, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

Em todas as amostras estudadas, obtivemos a formação de compostos com estrutura perovskita romboedricamente distorcida (grupo espacial $R3c$), que é a estrutura caracterísitca do BiFeO_3 .

O tempo de moagem de 3 horas, com intervalos de 10 minutos a cada hora, produziu partículas com tamanhos diferenciados. Determinamos um limite inferior para o tamanho de partículas (469 nm), que foi identificado no composto modificado com Gd. O limite superior (1231 nm), por sua vez, foi determinado na amostra modificada com o Yb. Para as amostras modificadas com Yb, Ho e Gd, o tamanho médio de partículas decresceu, de maneira praticamente linear, com o aumento do raio iônico do elemento terra rara. Nas amostras modificadas com Nd e La, um aumento no tamanho médio de partículas foi observado, mas sem uma tendência definida.

As análises magnéticas revelaram que os compostos $(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3$, $(\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{FeO}_3$ possuem características semelhantes às do BiFeO_3 relatadas na literatura, ou seja, apresentam um comportamento

antiferromagnético típico. Os compostos $(\text{Bi}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{FeO}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})\text{FeO}_3$, por outro lado, apresentaram curvas de histerese típicas de materiais em estados paramagnéticos, advindos de ordens ferrimagnética e ferrimagnética/antiferromagnética para o Yb e Ho, respectivamente.

Como as características estruturais, microestruturais e magnéticas dos materiais obtidos são muito próximas às do BiFeO_3 obtido por moagem em altas energias, podemos inferir que a quantidade de modificante terra rara empregada para formação das soluções sólidas, ou seja, 10 mol%, não é suficiente para “quebrar” a estrutura cicloidal de spins do BiFeO_3 nas amostras modificadas com La, Nd e Gd. Contudo, essa quebra pode de fato ter acontecido para as demais amostras.

Analisando o conjunto de dados experimentais obtidos neste trabalho, podemos inferir que o objetivo inicial de se produzir o BiFeO_3 modificado com terras raras por meio de moagem em altas energias em moinho vibratório, e estudar algumas de suas propriedades físicas, foi atingido. Como perspectivas de trabalhos futuros, modificações com 20, 30 e 40 mol% de modificantes, com o objetivo de investigar os limites da solubilidade e para que a quebra da estrutura cicloidal de spins, poderão ser conduzidos.

Da mesma forma, estudos que contemplem o emprego de microscopia eletrônica de transmissão, voltados para uma completa caracterização dos contornos das partículas dos materiais obtidos por moagem e medidas de magnetização em função da temperatura e da

freqüência, realizadas com o objetivo de melhor caracterizar o estado paramagnético dos mesmos, poderão elucidar questões importantes inerentes ao comportamento magnético de amostras policristalinas de BiFeO_3 modificadas com terras raras.

Apêndices

Apêndice I - Difratogramas

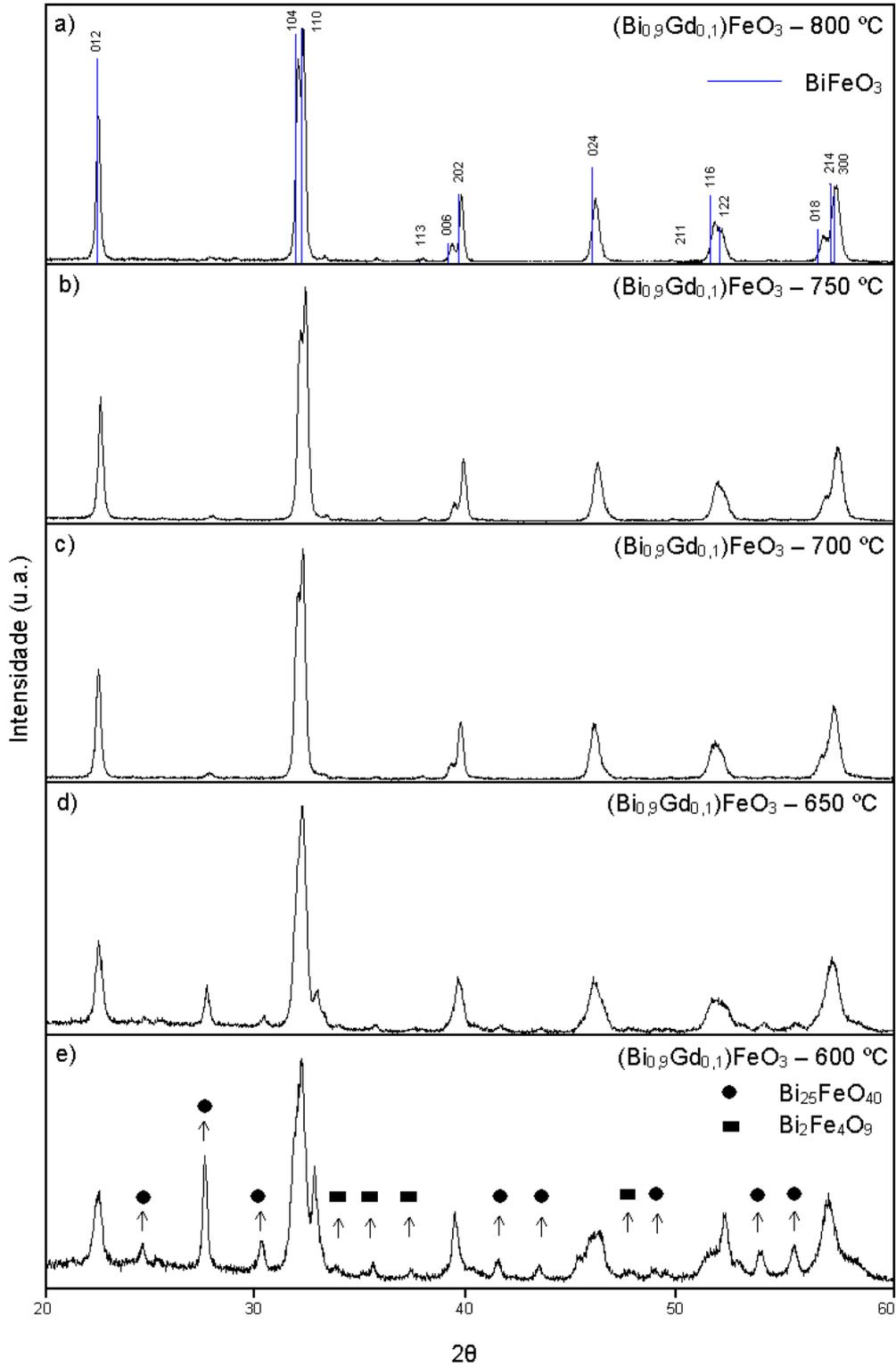


Figura 1 - Difratogramas das amostras de BiFeO_3 dopadas com Gd às temperaturas de (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C e (e) 800 °C.

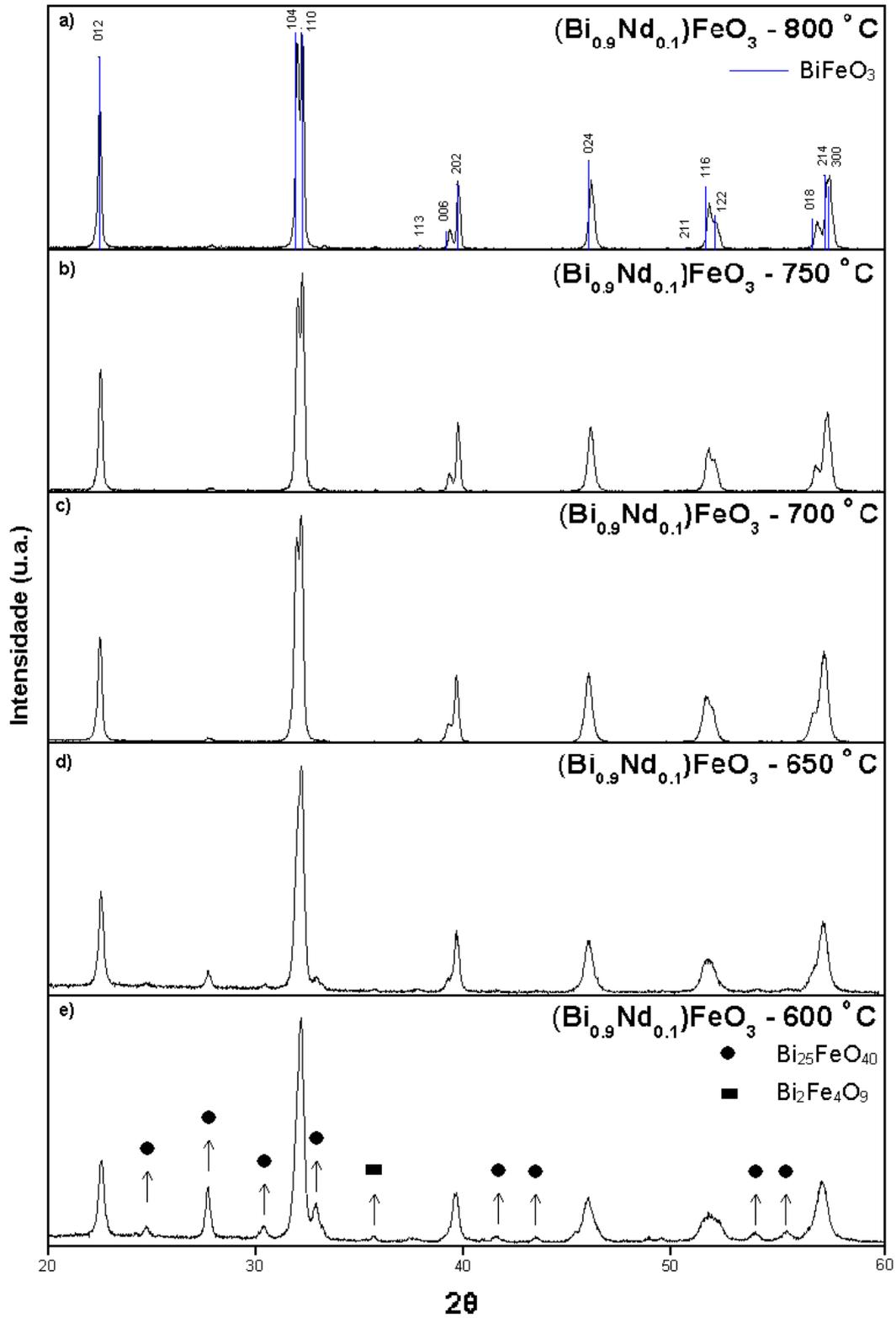


Figura 2 - Difratogramas das amostras de BiFeO_3 dopadas com Nd às temperaturas de (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C e (e) 800 °C.

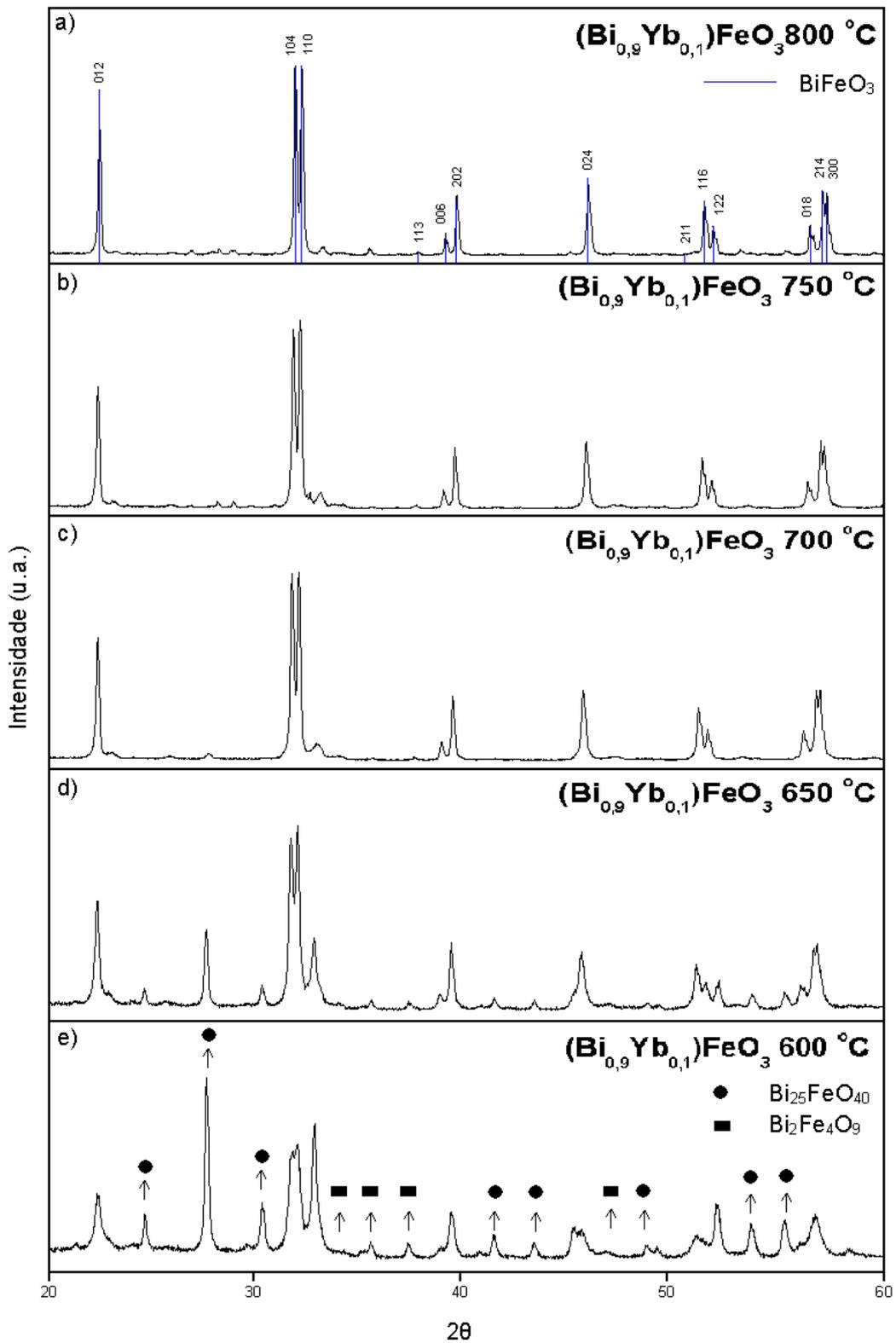


Figura 3 - Difractogramas das amostras de BiFeO_3 dopadas com Yb às temperaturas de (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C e (e) 800 °C.

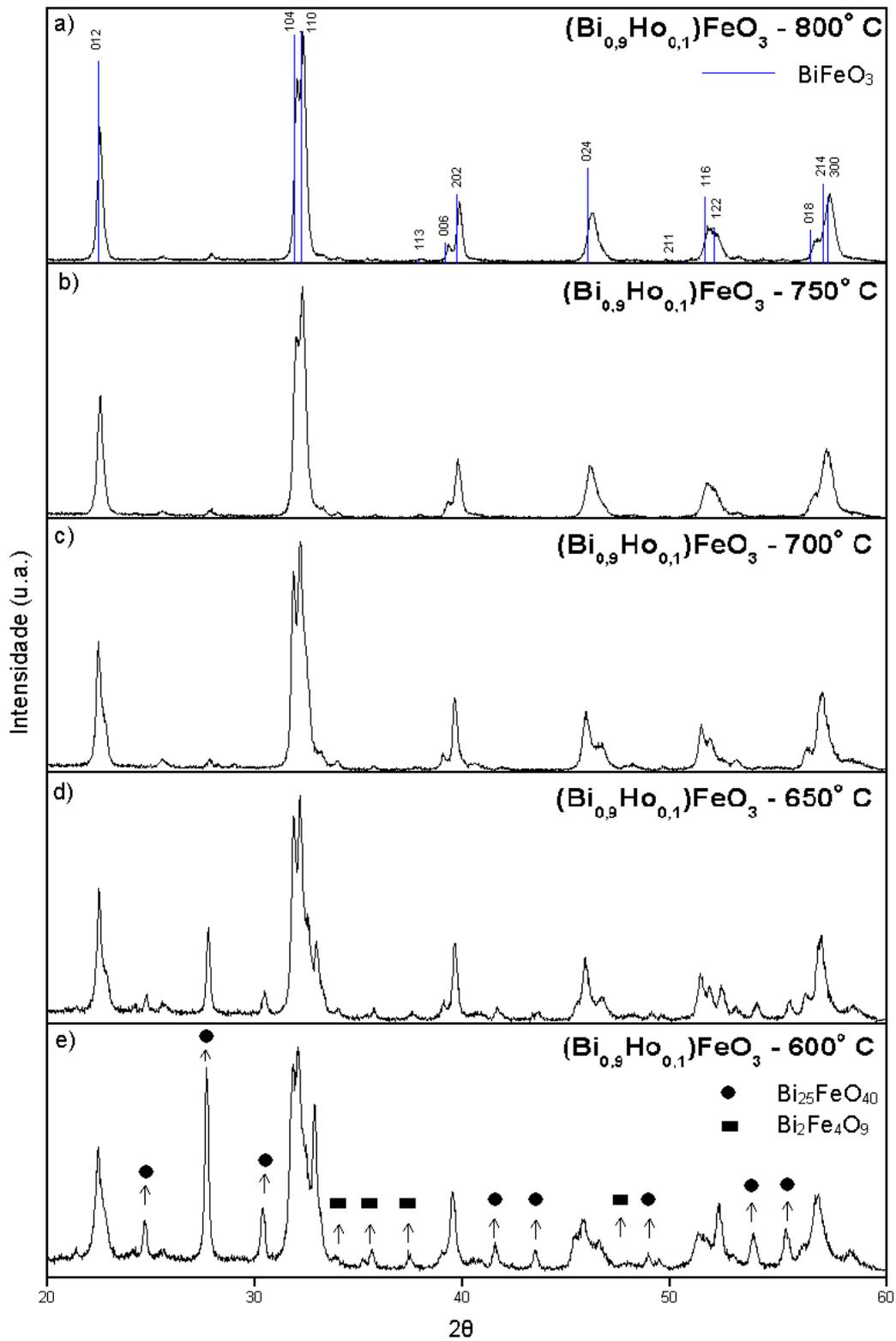


Figura 4 - Difractogramas das amostras de BiFeO_3 dopadas com Ho às temperaturas de (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C e (e) 800 °C.

Apêndice II – Cálculo dos parâmetros de rede.

Os parâmetros de rede da solução sólida $(\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10})\text{FeO}_3$ foram calculados a partir da equação [18] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Para $(hkl) = (110)$ e $2\theta = 32,06^\circ$, calculou-se o parâmetro de rede $a = 5,583$ Å; para $(hkl) = (104)$, $2\theta = 31,80^\circ$ e $a = 5,583$ Å, calculou-se o parâmetro de rede $c = 13,841$ Å.

Apêndice III – Método de interceptação circular para determinação dos tamanhos médios de partícula [31].

A partir de uma micrografia traçam-se n círculos (n variando de 5 a 12). Neste trabalho $n = 7$ (figura A.1). O diâmetro de grão equivalente, interceptado por um círculo, é dado por $d_p = C/(M.N)$ onde, C é o comprimento da circunferência, M é a magnificação e N o número de interceptações.

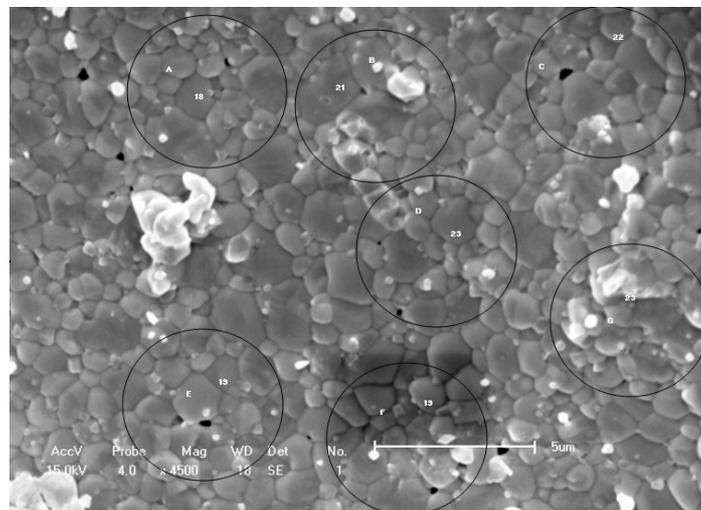


Figura A.1 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra $(\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,01})\text{FeO}_3$, tratada termicamente a temperatura de 800 °C.

$$C=2\pi r, r=d/2$$

$$C=\pi d$$

$$d_p=\pi d/M.N, \text{ onde } M=1$$

$$d_p=\pi d/N$$

CÍRCULO	N	D (μm)	d _p (μm)
A	18	5	0,8727
B	21	5	0,7480
C	22	5	0,7140
D	23	5	0,6830
E	19	5	0,8267
F	19	5	0,8267
G	23	5	0,6830

Distribuição de tamanho de partícula:

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_{i=1}^N d_{pi}}{N} = 0,765 \mu\text{m}$$

Cálculo da dispersão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d_{pi} - \bar{d}_p)^2}{N-1}} = 0,077 \mu\text{m}$$

Cálculo de tamanhos de grãos (expresso em percentagem):

$$CV = \frac{s}{\bar{d}} \rightarrow CV = \frac{0,077 \times 100\%}{0,765} \rightarrow CV = 10,065 \%$$

O intervalo de confiança relativa (Confidence Interval) é calculado como:

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

onde n é o número de medidas realizadas e t é dado pela tabela:

n	T	n	T
5	2,766	13	2,179
6	2,571	14	2,16
7	2,447	15	2,145
8	2,365	16	2,131
9	2,306	17	2,12
10	2,262	18	2,11
11	2,228	19	2,101
12	2,201	20	2,093

Para calcular a precisão relativa (Relative Accuracy) utilizamos a expressão

$$RA = \frac{CI}{\bar{d}} 100\% = \frac{t \cdot (CV)}{\sqrt{n}} 100\% = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n} \bar{d}} 100\%$$

onde RA deve ser menor que 10. Assim,

$$RA = \frac{2,447 \times 10,065}{\sqrt{7}} = 9,308\%$$

e o intervalo de confiança relativa (CI) é calculado como:

$$CI_{95\%} = \bar{d} \pm \left(\frac{RA}{100\%} \right) \bar{d} \longrightarrow CI_{95\%} = 0,765 \pm \left(\frac{9,308\%}{100\%} \right) 0,765$$

O diâmetro dos grãos está compreendido entre

$$CI_{95\%} = 0,765 \pm 0,093(0,765) = 0,765 \pm 0,071$$

Portanto, 95% dos grãos de $(Bi_{0,9}La_{0,1})FeO_3$ têm diâmetro entre

$$\mathbf{0,694 \mu m < D < 0,836 \mu m}$$

Referências

[1] Zhang S., Pang L., Zhang Y., Lu M. e Chen Y., 2006, Journal of Applied Physics, 100, 114108.

[2] Zhang S., Xhang L., Lu M., Du C., Chen Y., Lui Z., Zhu Y., Ming N., 2006, Applied Physics Letters, 88, 162901.

[3] Erenstein W., Mathur N.D., Scott J. F., 2006, Nature, 442, 759.

[4] Cullity B. D., 1972, Introduction To Magnetic Materials, Addison Wesley Publishing Company.

[5] Kittel C., 2006, Introdução à Física do Estado Sólido, LTC.

[6] Kingery W. D., 1960, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons Inc.

[7] Martins, T. S., 2004, Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas, Disponível em <http://www.scielo.br>, Acessado em 15/10/2008.

[8] Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T. e Steichele E, 1982, Journal of Physics D: Solid State Physics, 15, 4835.

- [9] Popov Y. I., Zvezdin A. K., Vorobev G. P., Kadomtseva A. M., Murashev V. A. e Rakov D. N., 1993, American Institute of Physics, 57, 69.
- [10] Suryanarayana C., 2001, Progress in Material Science, 46, 1.
- [11] Biondo V., 2005, Caracterização estrutural e Magnética do Sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetido à moagem em altas energias, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, 2005. Disponível em <<http://www.pfi.uem.br/mfi>>, acessado em 20/04/2008.
- [12] Koch C. C., Cavin O. B., McKamey C. G., Scarbrough J. O., 1983, Applied Physics Letters, 43, 1017-1019.
- [13] Markhlouf S.A., 2004, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272, 1530.
- [14] Koch C. C., Whitenberg J. O., 1996, Intermetallics, 4, 339-355.
- [15] Kittel C., 1996, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons.
- [16] Goodhew P.G., Humphreys J., Beanland R., 2001, Taylor & Francis.

[17] Cullity B. D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Company.

[18] Sampaio L. C., Garcia F., Cernicchiaro G. R. C., Takeuchi A. Y., 2000, Revista Brasileira de Ensino de Física, 22, 406.

[19] Benjamin R., Suyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li J. F., Betolov V. I., Zvezdan A. K., Viehland P., 2004, Physical Review B, 69, 64114.

[20] Ciência dos Materiais Multimedia. Disponível em <http://www.cienciadosmateriais.org>, acessado em 15/08/2008.

[21] Lines M. E., Glass A. M., 1977, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press Oxford.

[22] Faria R. N., Lima L. F. C. P., 2005, Introdução ao Magnetismo dos Materiais, Editora da Livraria da Física.

[23] Jin S., Tiefel T. H., McCormack M., Fastnacht R. A., Ramesh R., Chen L. H., 1994, Science, 264, 413.

[24] Shartsman V. V., Kleeman W., Haumont R. e Kreisel J., 2007, Applied Physics Letters, 90, 172115.

- [25] Pradhan A. K., Zhang K., Hunter D., Dadson J. B., Loutts G. B., Bhattacharya P., Katiyar P., Zhang J, Sellmyer D. J., Roy U. N., Cui Y. e Burger A., 2005, Journal of Applied Physics, 97, 093903.
- [26] Yun K. Y., Ricinschi D., Nodo M. e Okuyama M., 2004, J. Journal of Applied Physics, 43, L647.
- [27] Libeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bonville P., Marucco J. F. e Fusil S., 2007, Physics Review B, 76, 024116-1.
- [28] Yu J., Yoshikawa N., Arai Y., Yoda S. e Saitou H., 2001, Journal of Crystal Growth, 231, 568.
- [29] Kaizumi H., Niizeki N. e Ikeda T., 1964, Journal of Applied Physics, 3, 495.
- [30] Abraus H., 1971, Metallography, 4, 59.
- [31] Mendelson M. I., 1969, Journal of the American Ceramic Society.
- [32] Lines M.E., Glass A.M., 1977, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press Oxford.

[33] Padilha A. F., Ambrozio F^o F., Técnicas de Análise Micro Estrutural, Hemus Editora Limitada.

[34] West A. R., Solid State Chemistry and its Applications.

[35] Faria R.N., Lima L.F.C.P., 2005, Introdução ao Magnetismo dos Materiais, Editora da Livraria da Física.
