

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

JOSUÉ SILVA SOUSA

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS ALTAMENTE DENSOS DO COMPOSTO (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La<sub>.</sub>

Orientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas Coorientador: Prof. Dr. Ivair A. Santos JOSUÉ SILVA SOUSA

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS ALTAMENTE DENSOS DO COMPOSTO (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La

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

Orientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas.

Coorientador: Prof. Dr. Ivair A. Santos.

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

	-	<u> </u>		
Sousa	, Josué Silva			
S725s Síi	ntese e caracterizaçã	io de corpos	cerâmic	os
		CO (0,6)BIFE	03-	
(0,4)	PDT103+30% La. / Josu	le Silva Sous	a M	laringa,
2016.	6 I.J. J. 61			
85	f. : 11. col., figs.	, tabs.		
Or	ientador: Prof. Dr.	Valdirlei Fe	rnandes	3
Freita	as. -orientador: Prof Dr	Tvair Apar	ecido d	los
Santos		. ivaii iipai	00100 0	
Dis	ssertação (mestrado)	- Universida	de Esta	dual de
Maring	já, Programa de Pós-G	raduação em	Física,	2016
1.	Dispositivos multifu	ncionais. 2.	BiFeO3	-
PbTiO	3. 3. Materiais multi	ferróicos. 4		
Magnet	coelétricos. 5. Sinte	rização. 6.	Densifi	cação.
I. Fre	eitas, Valdirlei Fer	nandes, orie	nt. II.	
Santos	s, Ivair Aparecido do	s, co-orient	. III.	
Univer	rsidade Estadual de M	laringá. Prog	rama de	Pós-
Gradua	ação em Física. IV. I	itulo.		
		CDD	21.ed.	530.412

JOSUÉ SILVA SOUSA

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS ALTAMENTE DENSOS DO COMPOSTO (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 12 de agosto 2016.

### **BANCA EXAMINADORA**

Ute

Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas Universidade Estadual do Centro-Oeste e Programa de Pós-Graduação em Física - UEM

Ú

Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara Universidade Estadual do Centro-Oeste

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica Universidade Estadual de Maringá

A Deus todo poderoso, minha família, minha noiva, pelo incentivo, motivação e compreensão pela ausência ao longo desse curso e a todos meus professores que contribuíram com a minha formação acadêmica, sem vossas motivações e credibilidade este trabalho de mestrado não seria realizado.

# AGRADECIMENTOS

Ao nosso grandioso Senhor Jesus por nos ter dado a oportunidade de concretizar e conquistar mais este título tão sonhado. Uma conquista que trouxe-me muitos conhecimentos e novas amizades ao longo do tempo. Agradecimentos especiais a minha família, minha filha Sthéffany Gabryelle, minha namorada Jamila Cristina.

Peço que Deus abençoe cada vez mais as pessoas que tanto me ajudaram nesta obra, pois grande é a nação que depende dos milagres do poder de Deus para conquistarem aquilo que almejam.

Nestas entrelinhas, venho por meio deste espaço, discorrer alguns agradecimentos importantíssimos às pessoas que por meio de companheirismo e solidariedade fizeram com que eu conquistasse mais este título em minha vida acadêmica. Um título, que para minha cidade e para mim significam muito. Com meus sinceros e verdadeiros agradecimentos:

Ao Estimado Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas, por sua paciência, colaboração, confiança e motivação do início ao fim desta orientação, pois, sem ela jamais seria possível a conclusão deste mestrado e os conhecimentos adquiridos.

Aos Professores Dr. Rênio Mendes e Dr. Luiz Evangelista por ter contribuído muito com suas aulas extraordinárias e que serviram bastante para meu crescimento acadêmico.

À secretária Mônica dos Santos Mucio Loiola pela bela educação, cordialidade e ajuda nos momentos mais difíceis que passei durante o início deste curso. Sem a vossa ajuda eu não teria chegado até aqui, meu muito obrigado.

Ao coordenador Prof. Dr. Luís Carlos Malacarne, pela grande contribuição e motivação que fez para que eu concluísse esta formação. Sem sua ajuda não seria possível esta titulação.

Ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias pelo aprendizado adquirido no estágio de docência e por está sempre presente nas horas precisas.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica pelo companheirismo e aprendizado nas reuniões do GDDM às sextas-feiras.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela motivação e sugestões no início deste curso. Ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Msc. Alyson Bruno pela recomendação ao curso de mestrado e pelo conhecimento adquirido na graduação.

Ao Prof. Msc. Francisco Vale pelo aprendizado, amizade e por está sempre presente desde a graduação.

À doutoranda Jaciele Márcia Rosso (minha orientadora de laboratório), pela colaboração e ajuda nas primeiras e finais etapas de laboratório.

Ao grande Daniel Matos pelo aprendizado nas diversas medidas.

Ao amigo Pós-doutorando Guilherme Maia pelas várias vezes que me auxiliou nas plotagens das medidas e ajuda constante.

Aos amigos Anuar e Odair pelo ensinamento nas medidas de difratometria de raios X.

À doutoranda Ludmilla Magalhães pela amizade e ajuda constante no laboratório.

Aos colegas, amigos, companheiros: Jesus Maurício (boliviano), Denise Dalcol (gaúcha), Yessica Acosta (colombiana), Luís Araújo (hondurenho), David Posso (colombiano), Fernando Rodrigues (marialvense) e Nilson Amaral (morruense) pelas diversas ajudas, motivação e apoio nos momentos difíceis desta formação.

Agradeço também a todos os meus amigos e professores morroenses, que me deram força e apoio nos momentos difíceis.

Aos demais colegas do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais e ao grande amigo de doutorando Adauto que sempre esteve presente nos minutos de dúvidas.

À Secretaria Municipal de Educação de Humberto de Campos, em nome de Adriane e Pe. Robério pela liberação para eu cursar o mestrado e contribuição com minha formação.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro, pois sem ele, jamais eu poderia cursar este mestrado.

A todos, meus sinceros votos de estima e apreço.

Pois, grande é o Senhor!

*"Investir na sua educação é ter um futuro brilhante".* 

(Prof. Josué)

#### RESUMO

O composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La foi obtido através da moagem em altas energias com uso da prensagem isostática e sinterização em forno resistivo convencional. As medidas de densidade apontaram como amostras mais densas as prensadas a 109 MPa, e a temperatura de 1200°C por 1h e taxa de aquecimento de 2º/min. As análises de difratometria de raios X indicaram que a amostra prensada com altas pressões (132 MPa) e temperatura (1300°C) as fases espúrias são eliminadas, tornando-a estrutura monofásica e romboédrica. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura na superfície revelaram que o composto sintetizado com prensagem de 132 MPa apresenta superfície mais uniforme com menos poros. A resistividade elétrica foi obtida com valor maior nas amostras prensadas a 132 MPa, sendo essa mais resistiva. A técnica de magnetometria de amostra vibrante indicou como melhor (magnetização mais alta) a curva de histerese magnética a de 132 MPa, cujo comportamento observado foi típico ferromagnético fraco. No entanto, os resultados das curvas de histerese ferroelétrica indicaram que a amostra sinterizada a 1100°C apresentou os valores mais relevantes de Mr, P<sub>R</sub> e H<sub>c</sub>. Levando-se em conta toda a investigação realizada, isso nos permite dizer que o composto analisado possui boas propriedades para aplicação tecnológica na obtenção de dispositivos multifuncionais.

**Palavras-chave:** Dispositivos multifuncionais. BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>. Multiferróico. Magnetoelétrico. Sinterização. Densificação.

# ABSTRACT

The compound  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3+30\%$  La was obtained by high energy milling with the use of isostatic pressing and sintering in a conventional resistive furnace. The density measurements focused on denser samples pressed at 109 MPa, with a 1200°C temperature for 1h and a 2°/min heating rate. The analysis of diffractometric X-rays indicated that samples with a high pressure (132 MPa) and temperature (1300°C) results in the elimination of spurious phases, making a single and rhombohedral structure. The electron microscopic studies on the surface revealed that the synthesized compound with a pressure of 132 MPa presents a more uniform surface with fewer pores. The electrical resistivity was obtained with a higher value in the 132 MPa pressured samples, resulting more resistive. The magnetometric technique of vibrating samples indicated the best (highest magnetization) magnetic hysteresis curve of 132 MPa. However, the results of ferroelectric hysteresis curves showed that the samples sintered at 1100°C resulted in the most relevant values for Mr, Pr and Hc. Taking into consideration all the executed research, this permits us to conclude that the analyzed compound has good properties for technological application in obtaining multifunctional devices.

**Keywords:** Multifunctional devices. BiFe0<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>. Multiferroic. Magnetoelectric. Sintering. Densification.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Diagrama do controle de fases multiferróicas. Figura adaptada	
	[6,7]	22
Figura 2.	Estrutura perovskita do composto PbTiO <sub>3</sub> . À esquerda simetria	
	cúbica da fase paraelétrica e a direita simetria tetragonal na fase	
	ferroelétrica. Figura adaptada [21]	24
Figura 3.	Os 14 reticulados de Bravais. Referência [4]	27
Figura 4.	Representação das estruturas. Em (a), cúbica simples, em (b),	
	cúbica de corpo centrado, em (c), cúbica de face centrada, em (d)	
	hexagonal compacta e em (e), hexagonal rômbica. Figura	
	adaptada [20]	29
Figura 5.	As direções [100], [110] e [111] em uma célula unitária	30
Figura 6.	Representação de um plano cristalográfico (100)	30
Figura 7.	Ordens magnéticas	31
Figura 8.	Comportamento magnético padrão de um material diamagnético.	
	Em (a), alinhamento de dipolos magnéticos, em (b) inverso da	
	susceptibilidade magnética em função da temperatura. Referência	
	adaptada [21]	32
Figura 9.	Comportamento magnético padrão de um material paramagnético.	
	(a) orientação de dipolos magnéticos (b) inverso da	
	susceptibilidade magnética em função da temperatura. Referência	
	Adaptada [21]	33
Figura 10.	Comportamento magnético padrão da susceptibilidade de um	
	material ferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b)	
	Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função	
	da temperatura. Referência adaptada [21]	34
Figura 11.	Comportamento magnético padrão de um material	
	antiferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b)	
	Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função	
	da temperatura. Figura adaptada [21]	35
Figura 12.	Comportamento magnético padrão de um material ferrimagnético.	
	(a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso	

	da susceptibilidade magnética em função da temperatura.	
	Referência adaptada [21]	36
Figura 13.	llustração do processo de moagem em altas energias, juntamente	
	com esferas. Referência adaptada [23]	38
Figura 14.	Esquema da difração de raios X por um cristal. Figura adaptada	
	[3]	39
Figura 15.	Desenho ilustrativo da medida de magnetometria de amostra	
	vibrante	41
Figura 16.	Desenho ilustrativo da comparação entre microscópio óptico e	
	microscópio eletrônico de varredura. Adaptada da referência [24]	42
Figura 17.	Ilustração de um circuito Sawyer-Tower. Adaptado [6]	45
Figura 18.	llustração de pescoço após sinterização. Figura adaptada [26]	47
Figura 19.	Estágios de sinterização. Em (a), partículas solta de pó, em (b)	
	estágio inicial, em (c) estágio intermediário e em (d) estágio final.	
	Figura adaptada [26]	48
Figura 20.	Diagrama esquemático do procedimento de preparação do	
	composto BFPT-30L	49
Figura 21.	Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos sinterizados	
	a 1200°C por 1h em uma rampa de aquecimento de 2º/min com	
	diferentes pressões	54
Figura 22.	Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a	
	109 MPa sinterizados em diferentes temperaturas por 1h em uma	
	rampa de aquecimento de 5º/min	56
Figura 23.	Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a	
	109 MPa e sinterizados a 1100ºC por diferentes tempos de	
	sinterização em uma rampa de aquecimento de 5º/min	57
Figura 24.	Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a	
	109 MPa e sinterizados em 1100ºC a 5h	58
Figura 25.	Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação	
	superficial de 300X, sinterizadas a 1200ºC por 1h em uma rampa	
	de aquecimento de 2º/min com diferentes pressões	59
Figura 26.	Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação	
	superficial de 300X, sinterizadas com diferentes temperaturas por	
	1h em uma rampa de aquecimento de 5º/min com pressões de	

60 109 Mpa..... Figura 27. Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas a 1100°C por diferentes tempos de sinterização em uma rampa de aquecimento de 5% min com pressões de 109 MPa..... 61 Figura 28. Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas a 1100°C por 1h em diferentes taxas com diferentes pressões de 109 Mpa..... 62 Figura 29. Magnetometria de amostra vibrante. Curvas de histerese magnética obtidas dos corpos cerâmicos sinterizados a 1200ºC por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min e diferentes pressões..... 63 Figura 30. Magnetometria de amostra vibrante. Curvas de histerese magnética obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizados a 1100°C em diferentes tempo de sinterização em rampa de aquecimento de 5º/min..... 64 Figura 31. Magnetometria de amostra vibrante obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizados a 1100°C em 5h em diferentes rampas de aquecimento..... 65 Resistividade obtida dos corpos cerâmicos sinterizados a 1200ºC Figura 32. por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min em diferentes pressões..... 66 Figura 33. Resistividade elétrica obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizados a 1h em rampa de aquecimento de 5º/min em diferentes temperaturas..... 67 Figura 34. Resistividade obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizadas a 1100°C em uma rampa de aquecimento de 5º/min em diferentes tempo de sinterização..... 68 Figura 35. Resistividade obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizadas a 1100°C em diferentes rampas de aquecimento com 5h de tempo de sinterização..... 69 Curvas de histereses ferroelétricas obtidas das amostras do Figura 36. composto BFPT-30L sinterizado a 1200°C por 1h em uma rampa

de aquecimento de 2º/min em diferentes pressões.....

70

Figura 37.	Curvas de histereses ferroelétricas obtidas do composto BFPT-30L	
	em diferentes temperaturas por 1h em uma rampa de aquecimento	
	de 2º/min em pressões constantes	71

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas de Bravais. [3] 27				
Tabela 2.	Características das redes cúbicas e hexagonal compacta 28				
Tabela 3.	Características dos materiais magnéticos em relação à				
	susceptibilidade e a permeabilidade relativa	36			
Tabela 4.	Estudo de densidade em função dos parâmetros: pressão (S),				
	temperatura de sinterização (T), tempo de sinterização (t), taxa de				
	aquecimento ( $\tau$ ), massa seca (M <sub>s</sub> ), massa imersa (M <sub>I</sub> ), densidade				
	da água destilada ( $\delta_{\rm H2O}$ ) e densidade aparente total ( $\delta_{\rm AT}$ )	54			
Tabela 5.	Parâmetros obtidos das melhores amostras do composto BFPT-				
	30L: pressão (S), temperatura de sinterização (T), tempo de				
	sinterização (t), taxa de aquecimento ( $\tau$ ), resistividade ( $\rho$ ), razão				
	entre picos da fase principal e fase secundária (I/I <sub>0</sub> ), porosidade				
	obtida por MEV (σ), magnetização remanescente (M <sub>r</sub> ) e				
	polarização remanescente (Pr)				

# SUMÁRIO

	DEDICATÓRIA	
	AGRADECIMENTOS	
	EPÍGRAFE	
	LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
	LISTA DE TABELAS	
	RESUMO	
	ABSTRACT	
	CAPÍTULO 1	18
1.	INTRODUÇÃO	18
1.1	MOTIVAÇÃO	19
1.2	JUSTIFICATIVA	19
1.3	OBJETIVOS	20
1.3.1	Geral	20
1.3.2	Específicos	20
1.4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.4.1	O que são Materiais Cerâmicos, Multiferróicos e Multifuncionais?	21
1.4.2	O que é o composto BiFeO <sub>3</sub> ?	23
1.4.3	O que é o composto PbTiO <sub>3</sub> ?	24
1.4.4	O que é a composição (0,6)BiFeO <sub>3</sub> -(0,4)PbTiO <sub>3</sub> ?	24
	CAPÍTULO 2	26
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA	26
2.1.1	Direções e planos cristalográficos	29
2.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	31
2.2.1	Diamagnetismo	31
2.2.2	Paramagnetismo	32
2.2.3	Ferromagnetismo	33
2.2.4	Antiferromagnetismo	34
2.2.5	Ferrimagnetismo	35
2.3	MATERIAIS FERROELÉTRICOS	36
	CAPÍTULO 3	38

3.	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	38
3.1	MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS (MAE)	38
3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	39
3.2.1	Determinação da estrutura cristalina	40
3.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)	40
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41
3.5	MEDIDAS DE DENSIDADE	43
3.6	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	44
3.7	HISTERESE FERROELÉTRICA (CIRCUITO SAWYER-TOWER)	45
3.8	SINTERIZAÇÃO	46
	CAPÍTULO 4	49
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
4.1	MATERIAL UTILIZADO	49
4.2	DETERMINAÇÃO DAS MASSAS	50
4.3	MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS (MAE)	50
4.4	CONFORMAÇÃO E COMPACTAÇÃO	50
4.5	TRATAMENTO TÉRMICO E SINTERIZAÇÃO	51
4.6	MEDIDAS DE DENSIDADE	51
4.7	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	51
4.8	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)	52
4.9	RESISTIVIDADE ELÉTRICA (RE)	52
4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
	CAPÍTULO 5	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	OBTENÇÃO DO COMPOSTO (0,6)BiFeO <sub>3</sub> -(0,4)PbTiO <sub>3</sub> +30% La	53
5.2	MEDIDAS DAS DENSIDADES	53
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	54
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
5.5	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	63
5.6	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	66
5.7	HISTERESE FERROELÉTRICA	70
5.8	DISCUSSÃO	74

	CAPÍTULO 6	78
6.	CONCLUSÃO	78
6.1	PERSPECTIVAS	79
	REFERÊNCIAS	80

# **CAPÍTULO 1**

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a modernização e o desenvolvimento de novas tecnologias (os dispositivos inovadores), capazes de melhorar o desempenho em sua funcionalidade e diminuição de gastos no dia a dia, ganharam crescente importância e aumento de interesse por parte da população e pesquisadores em geral. Esses dispositivos são utilizados na área da segurança, comunicação, transporte e processamento de dados, entre outros [1]. Em 1921, Joseph Valasek descobriu a ferroeletricidade estudando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. A partir de 1940, o termo ferroeletricidade foi adotado porque os materiais ferroelétricos possuíam um fenômeno de histerese semelhante ao fenômeno de histerese ferromagnética. Logo, a característica de materiais ferroelétricos é percebida quando apresenta polarização espontânea em uma certa temperatura sendo invertida com a aplicação de um campo elétrico externo [2].

Para a confecção de sensores, memórias e processadores são necessários materiais com propriedades específicas, como por exemplo, de materiais multifuncionais, isto é, possuidores de duas ou mais propriedades, as quais podem ser usadas separadas ou simultaneamente em um mesmo dispositivo. Dentre eles, surgem os materiais multiferróicos conhecidos por se constituírem de duas ou mais ordens ferróicas, como, por exemplo, a ferroeletricidade, o magnetismo e a ferroelasticidade.

Nesse sentido, este trabalho de dissertação de natureza bibliográfica e experimental, está estruturada assim: no Capítulo 1, realizou-se um estudo inicial sobre a temática, dissertou-se sobre as motivações, justificativas, objetivos e uma breve abordagem bibliográfica que norteou a realização deste trabalho. No Capítulo 2, fez-se uma apresentação dos principais tópicos sobre a estrutura cristalina, direções e planos cristalográficos, assim como, as propriedades magnéticas de materiais e os materiais ferroelétricos.

As técnicas, moagem em altas energias, sinterização, difratometria de raios X, determinação de uma estrutura cristalina, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante, resistividade elétrica, medidas de

densidade e histerese ferroelétrica foram apresentadas no Capítulo 3. Os procedimentos experimentais utilizados aqui foram discorridos no Capítulo 4. No Capítulo 5, apresentou-se todos os resultados e discussão obtida experimentalmente através da utilização dos métodos abordados no capítulo 3. Na Conclusão discorreu-se sobre a finalização do trabalho realizado e algumas perspectivas que encontramos no capítulo 6.

# 1.1 MOTIVAÇÃO

O interesse na obtenção de materiais com melhores propriedades de ordenamento elétrico e magnético, como o BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> dopado com La, torna esta investigação um motivo para se descobrir e analisar as suas propriedades. O composto supracitado é considerado como um material que apresenta diversas propriedades, as quais poderão ser aplicadas na construção de dispositivos que desempenham várias funções. E sendo um material multiferróico magnetoelétrico, apresenta características importantes para a criação de dispositivos inovadores, memória não-volátil de múltiplo estado, sensores, como dispositivo de armazenamento de dados com alto desempenho, entre outros. Entender como ocorre o seu comportamento elétrico e magnético e podendo controlá-lo desperta muito interesse para tais aplicações. Outra característica importante é apresentar temperatura alta de transição ferroelétrica à paraelétrica e antiferromagnética à paramagnética, as quais permitem que dispositivos confeccionados possam ser aplicados em temperaturas maiores. A motivação principal em trabalhar com BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> dopado com La é devido suas propriedades serem controladas e essenciais para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos de alto desempenho [1].

# **1.2 JUSTIFICATIVA**

O composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub> dopado com 30% La (BFPT-30L) surgiu nos últimos anos como o mais promissor para as aplicações multiferróicas magnetoelétricas, pois o BFPT-30L possui propriedades coexistentes, como, as ferroelétricas, as piezelétricas e as magnéticas (antiferromagnética, weak-ferromagnética e/ou superparamagnética), as quais podem ser usadas individual ou

simultaneamente para a confecção de dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, de memórias não-voláteis de múltiplo estado.

Essas propriedades associadas às boas condições elétricas (alta resistividade elétrica, no limite de semicondutor para isolante) podem ser completamente sintonizadas com a adição de lantânio (doravante La). Com concentrações de 30% de La, por exemplo, surge um ordenamento magnético exótico (weak-ferromagnetismo). No entanto, para aplicações práticas do composto BFPT-30L, o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas devem ser mais pronunciado. Por outro lado, nessas concentrações de Lantânio o composto se torna pouco denso e eletricamente mais condutivo. Assim, quando se pensa nas aplicações onde altos campos elétricos são necessários, como nas aplicações magnetoelétricas, a procura por corpos cerâmicos altamente densos de BFPT-30L, nos quais a resistividade elétrica é maior, é inteiramente justificada.

**1.3 OBJETIVOS** 

# 1.3.1 Geral

Estudar o processo de sinterização e caracterização de corpos cerâmicos altamente densos do composto BFPT-30L e a sua evolução estrutural, e microestrutural obtida através da difração de raios X e da microscopia eletrônica de varredura, bem como, o comportamento magnético e ferroelétrico do sistema como função da densidade, e estudar as respostas das propriedades físicas do composto BFPT-30L como função do processo de síntese.

# 1.3.2 Específicos

- Sintetizar corpos cerâmicos altamente densos de (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BFPT-30L);
- Identificar a estrutura cristalina do composto BFPT-30L por Difração de raios X;
- Conhecer a microestrutura do BFPT-30L por microscopia eletrônica de varredura;

- Caracterizar as respostas ferroelétricas e magnéticas como função dos parâmetros de síntese;
- Obter o comportamento magnético do composto por magnetometria de amostra vibrante;
- Caracterizar as respostas elétrica, ferroelétrica, resistência, corrente e resistividade elétrica sob diferentes potenciais elétricos e as suas respectivas curvas de histerese magnética e ferroelétrica.

# 1.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma compreensão melhor desse trabalho, procurou-se revisar sobre os materiais utilizados aqui. Como forma de conhecimento e aprimoramento deste composto BFPT-30L, buscou-se na literatura informações sobre os óxidos que estão presentes e que são indispensáveis para este estudo.

# 1.4.1 O que são Materiais Cerâmicos, Multiferróicos e Multifuncionais?

Uma das características dos materiais cerâmicos é a sua resistência a altas temperaturas e a ambientes corrosivos. Além desses, os argilo-minerais, o cimento e o vidro também são classificados como materiais cerâmicos, porque podem conter ligações iônicas e ligações covalentes [3]. Diferentemente, os materiais feitos através de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos são conhecidos como materiais cerâmicos avançados, eles possuem alta dureza com tamanho, forma e distribuição das partículas controladas e apresentam propriedades importantes para a aplicação em diversos dispositivos tecnológicos, como, isolantes térmicos, transformadores elétricos, entre outros [4]. Os Materiais Multifuncionais são conhecidos por apresentarem duas ou mais propriedades, podem ser, usualmente, aplicados de forma separada ou simultaneamente na criação de um mesmo dispositivo. Com essa característica é possível inferir que devido à redução de gastos e melhor desempenho dos dispositivos, as indústrias despertem grande interesse pela sua confecção e pelas suas várias funcionalidades.

Os Materiais Multiferróicos apresentam ordenamentos ferróicos, como a ferroeletricidade, o ferro/antiferromagnetismo e/ou a ferroelasticidade e o ferrotoroicidade. Estes materiais também apresentam propriedades importantíssimas

aplicações tecnológicas, dispositivos para diversas inclusive, para de de dados. Suas propriedades armazenamento motivam os setores acadêmico/científico a investigarem o controle de suas propriedades para utilizarem na criação de dispositivos que desempenham múltiplas funções. Os estudos com materiais multiferróicos iniciaram a partir da década de 60 e 70, com eles observouse que apresentavam dificuldades na obtenção de compostos monofásicos. Diante desse fato, houve uma decadência em seu estudo nas décadas seguintes [5]. A partir de alguns estudos (simulações computacionais), despertou-se interesse dos pesquisadores em prosseguir e retornar com a pesquisa de materiais multiferróicos. Atualmente, esses tipos de materiais ganharam crescente avanço para o estudo sobre o efeito magnetoelé trico, os quais são controlados por campos magnéticos os seus ordenamentos elétricos e vice versa. Entender como ocorre o comportamento desses materiais tem despertado maior interesse pela comunidade científica. Na figura 1 está ilustrado um diagrama do controle de fases em materiais multiferróicos.



**Figura 1**. Diagrama do controle de fases multiferróicas. Figura adaptada [6,7].

No diagrama é ilustrado o ordenamento dos materiais ferróicos, em que o campo elétrico (E) controla a polarização (P), enquanto o campo magnético (H) controla a magnetização (M) e uma tensão mecânica (σ), denominada stress,

controla o strain, conhecido como deformação relativa (ɛ) que é a compactação ou contração do material. Nos materiais multiferróicos ocorre uma interação entre ambas, por exemplo, em material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar ambas a polarização (P) e a magnetização (M), assim como, um campo elétrico também pode controlar ambas (M) e (P). As características de materiais multiferróicos encontram-se compostas nos estudos desta dissertação, a seguir apresentamos uma abordagem breve sobre os mesmos [6,7].

# 1.4.2 O que é o composto BiFeO<sub>3</sub>?

O Oxido de Ferro e Bismuto - BiFeO<sub>3</sub> (BF) é um composto multiferróico, que apresenta ordenamentos elétricos e magnéticos e estrutura perovskita romboédrica distorcida do tipo ABO<sub>3</sub>, sendo A e B os cátions e O, o ânion de oxigênio [8], com grupo espacial R3c [7,9]. Isto é, um cátion maior forma uma estrutura fechada com os íons de oxigênio [10]. Nesse pressuposto, os íons Pb<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> são estabelecidos em um grupo cúbico e o cátion mais eletrovalente Ti<sup>4+</sup>, fica no centro do octaedro de oxigênios, como é apresentado na figura 2 [10]. É importante mencionar que esse composto possui temperatura alta de transição antiferromagnética/paramagnética, com temperatura de Néel (T<sub>N</sub> ~ 370°C), e transição ferroelétrica/paraelétrica, com temperatura de Curie (TC ~ 830°C). Este material apresenta grande potencial para aplicações diversas no ramo da tecnologia por ser um composto magnetoelétrico que possui propriedades tanto elétricas magnéticas. desenvolvimento de dispositivos de controle quanto 0 е armazenamento de informações através desse composto tem despertado o interesse da área acadêmica e científica.

**Figura 2.** Estrutura perovskita do composto PbTiO<sub>3</sub>. À esquerda simetria cúbica da fase paraelétrica e a direita simetria tetragonal na fase ferroelétrica. Figura adaptada [21].



# **1.4.3** O que é o composto PbTiO<sub>3</sub>?

O composto Titanato de Chumbo - PbTiO<sub>3</sub> (PT), apresenta estrutura perovskita tetragonal. Ele puro, torna-se frágil e difícil de ser sintetizado por causa do seu fator de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede c e a) ser grande com uma proporção de 1,063 [11]. Ademais, ele apresenta uma temperatura de Curie (transição ferroelétrica/paraelétrica) de aproximadamente 490°C [3,12].

Esse composto é conhecido por ser ferroelétrico e ter um alto coeficiente piroelétrico (capacidade de gerar temporariamente um potencial elétrico quando aquecido). Há também uma mudança da fase tetragonal para a cúbica ao atingir a temperatura de Curie, esta é considerada uma temperatura crítica, porque o composto sofre uma mudança das fases ferroelétrica (polarização na ausência de um campo elétrico) à paraelétrica (polarização espontânea é nula) [3].

# 1.4.4 O que é a composição (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>?

As soluções sólidas dos óxidos de Ferro, Bismuto, Titânio e Chumbo -  $(0,6)BiFeO_3$ - $(0,4)PbTiO_3$  (BFPT), despertaram o interesse desde o início da década de 60 [13]. Esses materiais apresentam estrutura perovskita tipo ABO<sub>3</sub>. Esses compostos também possuem propriedades elétricas, magnéticas e piezoelétricas

(capacidade de cristais gerarem tensão elétrica a uma pressão mecânica e vice versa) com potencial para as aplicações tecnológicas.

O composto supracitado é extremamente importante, pois possui, simultaneamente ferroeletricidade e antiferromagnetismo [14]. Todavia, há uma dificuldade para sua utilização, pois ele possui baixa resistência elétrica e para aplicações magnetoelétricas são necessárias resistências elétricas altas. O composto assume a simetria romboédrica (grupo espacial R3c) [5] em concentrações pequenas de PT. Entretanto, com uma concentração de aproximadamente 30% de óxido de titânio e chumbo a estrutura cristalina muda para a simetria tetragonal do grupo P4mm [9].

Além disso, essa transição não apresenta um contorno de fase morfotrópica, denominada região da coexistência de ambas as simetrias. Essa transição solução homogênea apresenta temperatura alta de aproximadamente 632°C ferroelétrica/paraelétrica em [14]. А análise do comportamento do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico e da capacitância em função do campo magnético aplicado para a solução composta de BFPT com substituição do óxido de lantânio foi investigado por Anupinder (2008) [15]. Neste trabalho, com uma mudança do bismuto pelo lantânio constatou-se que o acoplamento magnetoelétrico e a capacitância diminuem com o aumento do campo magnético [1,15].

Estudos mostram que a troca de simetria do composto supracitado com uma porcentagem de 30% de PT dopadas com lantânio faz mudança de tetragonal (P4mm) para simetria romboédrica (R3c) [16,17]. Com isso, o composto BFPT dopado com lantânio diminuiu o campo elétrico coercitivo e aumentou a sua polarização [14,15,18]. Essa solução, apresenta comportamento magnético e dispõe de uma magnetização induzida com baixos campos magnéticos e curvas reduzidas de histerese magnética, denominando comportamento ferromagnético fraco. A magnetização só aumenta com o crescimento do campo magnético, o que classifica o comportamento do composto BFPT sendo um material antiferromagnético [1,18].

A aplicação das propriedades dessa solução composta, torna-se atraente, pois apresenta diversas propriedades ferroelétricas, piezoelétricas entre outras, que facilitarão a vida útil das pessoas com a criação de dispositivos novos para as aplicações tecnológicas, como transdutores, sensores, atenuadores, armazenamento de dados e memoria não-volátil.

# **CAPÍTULO 2**

# 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresentamos os principais tópicos e técnicas experimentais de extrema importância para conclusão deste estudo e para uma boa compreensão dos temas e conceitos abordados aqui. Os temas são: as principais estruturas cristalinas, direções e planos cristalográficos, bem como as propriedades magnéticas, onde por meio delas se conhece a natureza magnética dos materiais e o seu comportamento magnético. Em outra seção é apresentada a descrição de como as estruturas cristalinas são determinadas experimentalmente. Para isso, apresentaremos uma breve definição de um material cristalino.

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Em um material cristalino os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas, porém a união do arranjo mais estável dos átomos são os que reduzem a energia livre por unidade de volume [3,19] isto é, quando:

- Preserva a neutralidade elétrica;
- Satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- Minimiza a repulsão íon-íon;
- Agrupa os átomos.

A rede cristalina pode ser descrita como um arranjo tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos ou com os centros das esferas. As células unitárias são as estruturas subdivididas em pequenas unidades que se repetem [19].

Nessa continuidade, o reticulado espacial é compreendido como um arranjo infinito, tridimensional de pontos em que cada ponto tem vizinhança idêntica. Bravais afirma que os pontos podem estar arranjados em 14 formas diferentes, conhecidas como reticulado de Bravais, contendo 7 sistemas de Bravais. Como podemos analisar na figura 3.





Os arranjos da figura 3 podem ser descritos por parâmetros de rede (a, b, c) e ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Na tabela 1, é ilustrado os sete sistemas de Bravais, assim como, seus respectivos ângulos e parâmetros.

Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
Cúbico	a=b=c	α=β=γ=90°
Tetragonal	a=b≠c	α=β=γ=90°
Ortorrômbico	a≠b≠c	α=β=γ=90°
Romboédrico	a=b=c	α≠β≠γ
Hexagonal	a=b≠c	α=β=90°; γ=120°
Monoclínico	a≠b≠c	α=γ=90°; β>90°
Triclínico	a≠b≠c	α≠β≠γ≠90°

Tabela 1. Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas de Bravais [3].

Ao caracterizar um reticulado cristalino é preciso saber que o número de coordenação representa o número de átomos mais próximos a um átomo de referência e que o parâmetro do reticulado constitui uma relação matemática entre uma dimensão da célula e o raio atômico. O Fator de empacotamento atômico quantifica o nível de ocupação por átomos de uma estrutura cristalina, ou seja, informa o número de átomos que podem ser organizados numa estrutura cristalina, delimitando a organização no empilhamento. Sua fórmula matemática é expressa na equação 1.

$$FEA = \frac{V_E}{V_C} \tag{1}$$

Sendo:

FEA = Fator de empacotamento atômico;  $V_E$  = Volume dos átomos em uma célula unitária;  $V_c$  = Volume total da célula unitária.

Nos cristais cúbicos, os átomos podem ser agrupados dentro do sistema em três diferentes tipos de repetições: cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC). Para uma melhor compreensão na tabela 2, é mostrada as principais características dos cristais cúbicos e hexagonal compacta e na figura 4, são apresentadas as estruturas cristalinas [4].

Estrutura	N° de átomos por célula	Volume da célula	Parâmetro de rede	Fator de empacotamento
CS	1	8R3	2R	0,52
CCC	2	64R³/3√3	4R/√3	0,68
CFC	4	16√2R³	2R√2	0,74
HC	6	24R√2R³	24R <sup>3</sup>	0,74

Tabela 2. Características das redes cúbicas e hexagonal compacta.

**Figura 4.** Representação das estruturas. Em (a), cúbica simples, em (b), cúbica de corpo centrado, em (c), cúbica de face centrada, em (d) hexagonal compacta e em (e), hexagonal rômbica. Figura adaptada [20].



# 2.1.1 Direções e planos cristalográficos

Inicialmente, definimos uma direção cristalográfica como uma linha direcionada entre dois pontos que são determinadas a partir da sua origem. Para designar os índices de Miller é necessário mover o vetor de forma que ele passe na origem do sistema de coordenadas, encontrar a projeção do vetor em cada um dos três eixos. Eles são medidos em termos dos parâmetros de rede (a, b, c) e esses três números são multiplicados ou divididos por um fator comum, tal que os três números resultantes sejam os menores inteiros possíveis. Por fim, para representar a direção deve-se escrever os três números entre colchetes. Quando houver índices negativos, represente-os com uma barra sobre os mesmos. A seguir apresentamos as direções de uma célula unitária na figura 5.





Os planos cristalográficos são representados pelos índices de Miller (hkl) similar às direções. Para determinar seus planos, identificamos os pontos de interceptos, do plano escolhido. Em seguida, toma-se o inverso dos pontos das intersecções. Se necessário multiplique ou divide por fatores comuns para obter números inteiros. Finalmente, os índices são determinados e colocados dentro de um parêntese. Como ilustramos na figura 6.



# 2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Nesta seção, são discutidos os principais ordenamentos magnéticos dos materiais. A natureza magnética dos materiais está relacionada com o comportamento dos elétrons, mais precisamente de seu momento angular orbital e momento angular de spin. Os materiais podem ser classificados conforme o fenômeno que acontece quando eles são submetidos a campos magnéticos externos. Segundo as propriedades magnéticas, os materiais podem ser classificados como representados na figura 7. Aqui abordaremos de forma breve alguns dos fenômenos magnéticos.





# 2.2.1 Diamagnetismo

Os materiais diamagnéticos são aqueles que apresentam respostas magnéticas mais fracas, ou seja, sua suscetibilidade é negativa quando é colocado na presença de um campo magnético externo e este apresenta um campo magnético em sentido contrário ao que foi submetido. Em razão dessa característica, esses tipos de materiais não são atraídos por ímãs. Logo, seu momento de spin é considerado nulo e sua susceptibilidade não muda com a variação da temperatura. Este tipo de material não apresenta temperatura crítica. Para um entendimento melhor a figura 8, mostra o comportamento da suscetibilidade magnética em função da temperatura. Como exemplo, deste tipo de propriedade podemos citar: cloreto de sódio, zinco, cobre, prata, etc.

**Figura 8.** Comportamento magnético padrão de um material diamagnético. Em (a), alinhamento de dipolos magnéticos, em (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Figura adaptada [21].



### 2.2.2 Paramagnetismo

Os paramagnéticos são materiais que possuem elétrons desemparelhados e consequentemente momento magnético de spin. Ao submeter um campo magnético externo, estes ficam alinhados no mesmo sentido do campo e desaparece assim que o campo externo é retirado, resultando num ordenamento magnético. Sua susceptibilidade magnética diminui com o aumento da temperatura, segundo a equação 2. Os paramagnéticos possuem susceptibilidade magnética positiva, enquanto os diamagnéticos apresentam susceptibilidade negativa, ou seja, a resposta deste material é mais forte que a dos diamagnéticos. Na figura 9, há a ilustração do comportamento de um material paramagnético [3]. Como exemplo, desta propriedade podemos citar, alumínio, cromo, etc.

$$\chi_m = \frac{\mathsf{C}}{T} \tag{2}$$

Sendo:

 $\chi_m$  = susceptibilidade magnética;

C = uma constante;

T = a temperatura.

**Figura 9.** Comportamento magnético padrão de um material paramagnético. (a) orientação de dipolos magnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Figura Adaptada [21].



# 2.2.3 Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos são aqueles que quando submetidos a campos magnéticos externos, adquirem ordem magnética no mesmo sentido e direção do campo ao qual foram submetidos e permanece ordenados quando este é removido. A resposta deste comportamento é mais forte que os diamagnéticos e os paramagnéticos. Estes materiais, quando submetido a temperatura alta, perderá a magnetização espontânea e se comportará como um material paramagnético [20]. Dessa maneira, ocorre uma transição de fase ferromagnética à paramagnética (temperatura de Curie). Sua susceptibilidade magnética é muito alta e diminui com o aumento da temperatura, segundo a Lei de Curie-Weiss, apresentada na equação 3, [3]. Na figura 10, é apresentado o comportamento da susceptibilidade de um material ferromagnético. Como exemplo, desta propriedade temos o cobalto, o níquel, etc.

$$\chi_m = \frac{\mathsf{C}}{T - T_c} \tag{3}$$

Em que:

C = é uma constante;

T = temperatura do material

 $T_c$  = temperatura de Curie.

**Figura 10.** Comportamento magnético padrão da susceptibilidade de um material ferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Figura adaptada [21].



### 2.2.4 Antiferromagnetismo

Nos materiais antiferromagnéticos, como é a característica do composto em estudo nesta dissertação, os dipolos magnéticos são alinhados antiparalelamente, isto é, quando são expostos às temperaturas baixas, ou seja, abaixo da temperatura de Néel. Ao aplicar um campo magnético a um material deste tipo, o mesmo irá se magnetizar. Porém, ao remover o campo a magnetização se anulará e o seu momento magnético resultante será nulo. Se aumentarmos a temperatura acima da temperatura de Néel, este material passa da fase

35

antiferromagnética para a fase paramagnética (temperatura crítica de Néel). A susceptibilidade deste material é da mesma ordem de grandeza dos materiais paramagnéticos e diminui com o aumento da temperatura, segundo a equação 3 [3]. O seu comportamento pode ser visto na figura 11. Como exemplo desta propriedade, citamos o óxido de ferro, oxido de cobalto, etc.

**Figura 11**. Comportamento magnético padrão de um material antiferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Figura adaptada [21].



#### 2.2.5 Ferrimagnetismo

Os materiais do tipo ferrimagnéticos são constituídos de íons com momentos de dipolo magnético individualizado em sentido oposto. Porém estes materiais apresentam uma transição de fase ferrimagnética à paramagnética (temperatura de Curie). Alguns materiais desse porte apresentam magnetização forte e permanente. A susceptibilidade, neste caso, é similar a dos ferromagnéticos e diminui com o aumento da temperatura, segundo a equação 3, como afirma Padilha [3]. Exemplo dessa propriedade é a magnetita, etc. O comportamento desse material é apresentado na figura 12.
**Figura 12.** Comportamento magnético padrão de um material ferrimagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Figura adaptada [21].



Para uma compreensão detalhada, é apresentado na tabela 3, um breve resumo das características dos materiais magnéticos.

**Tabela 3.** Características dos materiais magnéticos em relação à susceptibilidade e a permeabilidade relativa.

Material	X	μ /μ <sub>0</sub>
Diamagnético	< 0	< 1
Paramagnético	> 0	> 1
Ferromagnético	>> 0	>> 1
Antiferromagnético	> 0	> 1
Ferrimagnético	>> 0	>> 1

# 2.3 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Atualmente os materiais ferroelétricos despertam enorme interesse para a área científica e tecnológica. Este tipo de material é estudado com o objetivo de desenvolver dispositivos fundamentais que apresentam propriedades físicas extremamente importantes para as aplicações tecnológicas. Os ferroelétricos são materiais importantes, porque possui polarização elétrica permanente, espontânea e reorientável. Materiais com tal comportamento são muito utilizados para a construção de sensores e atuadores, encontrados em diversas aplicações óticas, eletrônicas e mecânicas, como exemplo os ferroelétricos.

È importante ressaltar que em temperatura ambiente sua estrutura cristalina tem simetria tetragonal, porque acontece um deslocamento do titânio (Ti<sup>4+</sup>) no centro do octaedro de oxigênio (O<sup>2-</sup>) [1], com isso, emerge a polarização elétrica (dipolos direcionados por meio de um campo elétrico aplicado). Esse composto, acima da temperatura de Curie, muda da fase cúbica simétrica para a fase paraelétrica. Padilha [3] afirma que esses materiais ferroelétricos possuem constante dielétrica muita alta e os capacitores fabricados com ele podem ser muito menores em comparação a fabricação de outros materiais dielétricos.

Nos materiais ferroelétricos há um desequilíbrio de cargas elétricas devido a não coincidência dos centros das cargas positivas com as cargas negativas formando dipolos elétricos. Quando estes são submetidos a um campo elétrico externo sofre polarização e os momentos de dipolo não perdem o ordenamento com a remoção do campo elétrico. Entretanto, os materiais ferroelétricos se dividem em domínios ferroelétricos com uma polarização homogênea e uniforme [22].

# **CAPÍTULO 3**

# 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A seguir abordamos um resumo das técnicas principais que utilizamos para a análise das medidas experimentais deste trabalho.

## 3.1 MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS (MAE)

Esta técnica diz respeito ao processamento de pós que permite a síntese de compostos, realizado a partir da mistura de precursores. A técnica (MAE) é utilizada desde a década de 60, nela o composto passa por um choque de partículas entre as esferas e as paredes do vaso de moagem, realizando a deformação e fratura do material, como ilustrado na figura 13.



**Figura 13.** Ilustração do processo de moagem em altas energias, juntamente com esferas. Figura adaptada [23].

Nesta técnica é importante sempre observar algumas variáveis que podem ser controladas de acordo com o material de estudo, como a velocidade de rotação, tempo de moagem, atmosfera da moagem, razão entre a massa de esferas e a massa da amostra, tamanho e forma, entre outras [21].

#### 3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

O procedimento de difração de raios X tem sido fortemente utilizado para a investigação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Essa técnica é importante devido sua simplicidade e rapidez na caracterização de estruturas, como o tamanho, a simetria e orientação. Na figura 14, vemos o esquema de difração de raios X. A aplicação da difração de raios X acontece a partir de um feixe de raios X em um cristal, interagindo com os átomos presentes e originando o fenômeno de difração. Esse procedimento ocorre fundamentado na Lei de Bragg, mediante ele é compreendido como a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que originam para cada fase cristalina:

**Figura 14.** Esquema da difração de raios X por um cristal. Figura adaptada [3].



$$n\,\lambda = 2\,d\,\operatorname{sen}\,\theta\tag{4}$$

Em que:

n = número inteiro;

 $\lambda$  = comprimento de onda dos raios X;

d = distância interplanar;

 $\theta$  = ângulo de difração.

#### 3.2.1 Determinação da estrutura cristalina

Uma técnica essencial para a determinação da estrutura cristalina de um material é a difratometria de raios X. Tal técnica tem um contador de radiação para identificar o ângulo e a intensidade do feixe difratado. À medida que o contador se move num goniômetro que está sincronizado com o material, um registrador representa automaticamente a intensidade do feixe difratado em valores de dois teta. Deste modo, é registrado, simultaneamente, os ângulos dos feixes difratados e as respectivas intensidades. Com isso, para determinar uma estrutura cristalina é necessário o uso de um difratômetro de raios X, o qual fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros, além de detalhar o tamanho e a orientação da estrutura do material. O feixe de raios X é direcionado sobre o material sofrendo interferência construtiva (difração), resultando em uma interação com uma série de planos atômicos [19].

### 3.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

Um dos principais métodos utilizado para se medir a magnetização de uma amostra, é o magnetômetro de amostra vibrante. Este foi desenvolvido por S. Foner em 1955 e é conhecido por sua larga utilização em laboratórios devido o desempenho e simplicidade de funcionamento. Esse processo de caracterização e estudo do material é feito a partir de uma vibração mecânica com aproximadamente 80 Hz de frequência, gerando uma voltagem alternada de bobinas de detectação. A voltagem é medida e aplicada na seguinte fórmula:

$$E = \sigma GA2\pi f \cos(2pft) \tag{5}$$

Em que:

E = voltagem da amostra;

 $\sigma$  = momento magnético da amostra;

G = função da geometria das bobinas de detecção;

A =amplitude de vibração;

t = tempo.

Utilizando o método da magnetometria de amostra vibrante e aplicando na fórmula matemática anterior, é possível obter o momento magnético da amostra. Na figura 15, observamos como é feita a medida de magnetometria de amostra vibrante para o composto BFPT-30L (pastilha) em temperatura ambiente.

**Figura 15.** Desenho ilustrativo da medida de magnetrometria de amostra vibrante.



## 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um dos equipamentos mais versáteis para realizar a observação e análise das microestruturas de materiais sólidos, porque serve para fornecer rapidamente informações importantes sobre a morfologia, tamanho e identificação dos elementos nos compostos sólidos. Um dos objetivos principais em usar esta técnica é a vantagem de sua resolução ser muito alta na observação das amostras.

O (MEV) insere um feixe de elétrons na amostra e explora a sua superfície por varredura, transmitindo os sinais detectados com os feixes incididos para um detector [23]. As micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura são usadas para se identificar diversas informações sobre imperfeições, porosidades, dimensões, tamanho e distribuição de grãos.

Na figura 16, é apresentado uma ilustração dos microscópios óptico e eletrônico de varredura onde relata uma dada comparação entre eles.

Uma das principais diferenças é que o microscópio óptico amplia as imagens de um certo material somente até 2000 vezes, enquanto o microscópio eletrônico de varredura, pode chegar a uma ampliação de aproximadamente 300.000 vezes.

![](_page_42_Figure_3.jpeg)

![](_page_42_Figure_4.jpeg)

As micrografias obtidas na varredura eletrônica de uma superfície pode mostrar características distintas, pois a imagem captada resulta da ampliação do sinal do feixe interagido com a amostra. Esses sinais podem ser obtidos de formas diferentes, sendo originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Um ponto importante a especificar nesta seção é sobre a resolução das imagens. Os parâmetros importantes para a resolução das micrografias obtidas pelo (MEV) são: a tensão de aceleração dos elétrons, a corrente da sonda (quanto maior a corrente, maior será o diâmetro do feixe), a distância de trabalho (distância entre a amostra e a lente objetiva).

Neste estudo abordamos sobre o conceito de densidade e princípio de Arquimedes. A densidade de um corpo é determinada pela razão entre a massa e o seu volume. Assim, temos a sua relação matemática:

$$\rho = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}} \tag{6}$$

Em que:

 $\rho$  = densidade do corpo;

m = massa do corpo;

V = volume do corpo.

O princípio de Arquimedes foi demonstrado pelo próprio há mais de dois mil anos atrás. Para esse princípio todo corpo mergulhado em um fluido sofre ação de uma força que o força a subir verticalmente e cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo. A densidade aparente total é conceituada como a razão entre a massa total e o seu volume total, incluindo os poros e o espaço ocupado pelos átomos [6]. Na equação 7, é apresentada a sua relação matemática.

$$\rho_{AT} = \frac{m_s}{m_s - m_I} \,\rho_{\acute{a}gua} \tag{7}$$

Em que:

 $\rho_{AT}$  = densidade aparente total;

 $m_s$  = massa seca da amostra;

 $m_I$  = massa imersa da amostra;

 $\rho_{água}$  = densidade da água destilada.

# 3.6 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade elétrica está relacionada com a capacidade de um material conduzir uma corrente elétrica. Quanto menor for a resistividade de um dispositivo, mais facilmente o material vai permitir a passagem de uma carga elétrica. A resistência elétrica está relacionada com a resistividade elétrica de um material de acordo com a equação abaixo:

$$\rho = R \frac{A}{L}$$
(8)

Em que:

ρ = resistividade elétrica;
R = resistência elétrica;
L = comprimento;
A = área.

Além do mais a resistividade pode ser considerada como o inverso da condutividade, como mostrado na equação 9. Lembrando que a resistência é uma propriedade do corpo e a resistividade uma propriedade do material do qual o mesmo é constituído.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{9}$$

Em que:

 $\sigma$  = condutividade elétrica.

É importante mencionar que para a medida ser obtida com êxito, o material deve seguir uma recomendação: conter a amostra em uma câmara de isolamento acústico e eletromagnético, com sistema antivibração para impedir que fatores externos exercem influência nas medidas dos materiais [22].

# 3.7 HISTERESE FERROELÉTRICA (CIRCUITO SAWYER-TOWER)

A curva de histerese (polarização x campo elétrico) é uma medida realizada para verificar o comportamento elétrico de um material cerâmico, além de obter diversas informações da curva de histerese. Essa medida pode ser determinada com o uso de um circuito Sawyer-Tower, como ilustrada na figura 17. O procedimento de medida é feito com um capacitor ferroelétrico, ligado em um resistor paralelo e um resistor em série. Em seguida, esses circuitos são ligados paralelamente a uma fonte alternada de tensão alta com um osciloscópio.

![](_page_45_Figure_3.jpeg)

**Figura 17.** Ilustração de um circuito Sawyer-Tower. Figura adaptada [6].

Para a realização do experimento é acionada uma tensão V<sub>i</sub>(t) no circuito fazendo o osciloscópio medir uma tensão de saída V<sub>x</sub>(t) no resistor e uma tensão V<sub>y</sub>(t) no capacitor comum. Com isso, a tensão V<sub>y</sub>(t) é proporcional a polarização do material em estudo. As resistências R1 e R2 em séries só reduz a tensão para que se possa medir o divisor de tensão. A tensão de saída V<sub>x</sub>(t) é proporcional ao campo aplicado na amostra. Neste caso, o campo elétrico é obtido pela expressão 10 [6].

47

$$E = \frac{R_1 V_x(t)}{R_2 d} \tag{10}$$

Em que:

 $R_1$  = resistência do resistor  $R_1$ .  $V_x(t)$  = tenção de saída do  $R_2$ .  $R_2$  = resistência do resistor  $R_2$ . d = espessura da amostra.

Para a medida de polarização do capacitor ferroelétrico deve usar a equação 11 para determiná-la.

$$E = \frac{CV_{\mathcal{Y}}(t)}{A} \tag{11}$$

Sendo:

P = polarização; C = capacitâcia do capacitor; V<sub>y</sub>(t) = tensão de saída;

A = área da amostra.

## 3.8 SINTERIZAÇÃO

Sinterização (aplicação de calor) pode ser definida como um processo físico que faz a união de partículas de materiais. É utilizada para aumentar a ligação entre as partículas e pode ser dividida em sinterização por fase sólida e sinterização por fase líquida. Na sinterização por fase sólida, o aquecimento abaixo do ponto de fusão do material, faz a união das partículas do composto e durante esse processo de tratamento, a porosidade do material é fechada e a sua resistência mecânica é aumentada, ou seja, se obtém a criação de pescoço entre as partículas como é ilustrado na figura 18.

A sinterização por fase líquida ocorre com a formação de líquido na estrutura do material, nela (na formação) acontece a fusão dos componentes do sistema, uma reação entre esses compostos. Esta sinterização é bastante atraente para a estabilidade de compostos que são difíceis de ser sinterizados por fase sólida [25]. A força motora ocorre em qualquer tipo de sinterização. Esta força é conhecida como a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas, ela ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece [24,58].

![](_page_47_Picture_1.jpeg)

Figura 18. Ilustração de pescoço após sinterização. Figura adaptada [26].

A sinterização causa diversas mudanças nas propriedades de um certo material, como é o caso das cerâmicas que aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica, a densidade e mais alguns outros casos, até produz peças transparentes e translúcidas [6].

A sinterização acontece em três estágios:

- Inicial;
- Intermediária;
- Final.

Na fase inicial, ocorre o rearranjo de pó, formando uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre as partículas (b). Na fase intermediária, o contato entre as partículas aumentam e diminui a porosidade. No estágio final, os poros são fechados (c). A densificação só ocorre quando todos os poros são fechados (d). A seguir na figura 19, observamos os três estágios de sinterização para melhor exemplificação.

![](_page_48_Figure_1.jpeg)

**Figura 19.** Estágios de sinterização. Em (a), partículas solta de pó, em (b) estágio inicial, em (c) estágio intermediário e em (d) estágio final. Figura adaptada [26].

### **CAPITULO 4**

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta fase, apresentaremos um diagrama esquemático detalhado do procedimento experimental de preparação das amostras do composto BFPT-30L e um pequeno resumo de como ocorreu todo o procedimento experimental na síntese e caracterização da pastilha construída a partir de precursores que serão vistos posteriormente.

![](_page_49_Figure_3.jpeg)

Figura 20. Diagrama esquemático do procedimento experimental de preparação do composto BFPT-30L.

# 4.1 MATERIAL UTILIZADO

Neste trabalho, para a confecção das pastilhas utilizou-se a estequiometria dos compostos: óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$  - Vetec/ 98% pureza), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ -Alfa Aesar/ 99,945% pureza), óxido de chumbo (PbO), óxido de titânio - TiO<sub>2</sub> (Alfa Aesar/ 99,8% pureza) e óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alfa Aesar/ 99,9% pureza).

### 4.2 DETERMINAÇÃO DAS MASSAS

As massas para a fabricação do composto  $(0,6)BiFeO_3-(0,4)PbTiO_3$ , foram medidas em uma balança analítica de marca Shimadzu, modelo AUW220D, com alta sensibilidade pertencente ao Laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais da Universidade Estadual de Maringá. Nesse processo, usamos o balanceamento estequiométrico para sabermos o total de cada quantidade do composto a ser trabalhado. O La foi acrescentado com 30% de massa, utilizamos 0,89g de óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ), 0,59g de óxido de chumbo (PbO), 0,32g de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e 0,21g de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e 0,15g de óxido de lantânio ( $La_2O_3$ ).

#### 4.3 MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS (MAE)

Para a fabricação do material, os pós foram misturados em almofariz de ágata em aproximadamente dez minutos, com o intuito de homogeneizar os compostos e facilitar o processo de síntese. Em seguida, acrescentamos junto ao composto, quinze esferas (sessenta e um gramas com um centímetro de diâmetro cada) dentro de um cadinho, para realizarmos o processo de moagem através de um moinho planetário de bolas (Retsch PM 100). O cadinho, assim como, as esferas são de aço/carbono endurecido VC-131. Utilizamos para todas as amostras os seguintes dados na moagem: tempo de uma hora, velocidade de rotação de 300 r.p.m. razão entre a massa de esferas e a massa do composto de 30:1 e, em atmosfera livre.

Após o procedimento de moagem, iniciamos o processo de dopagem com a junção de trinta por cento de óxido de lantânio ( $La_2O_3$ ), no composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>, utilizando o almofariz de ágata por dez minutos para realizar a homogeneização dos compostos.

# 4.4 CONFORMAÇÃO E COMPACTAÇÃO

A partir da mistura e realizado a moagem com 30% de lantânio, procedeuse à prensagem das amostras. Nesta etapa, o material foi inserido na matriz para realizarmos a conformação da amostra por um minuto, sob baixa pressão na prensa uniaxial. Após passado esse tempo, colocamos a pequena amostra dentro de um balão de borracha sem danificar a peça conformada e amarramos com barbante sem deixar ar dentro do mesmo. A peça foi compactada em um formato de disco de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 01 mm de espessura.

Em seguida, levamos a amostra à prensa isostática com diferentes pressões de 91 MPa, 109 MPa e 132 MPa por 30 minutos cada. No experimento, as pressões (91, 109 e 132 MPa) foram testadas como variáveis de ajuste.

# 4.5 TRATAMENTO TÉRMICO E SINTERIZAÇÃO

Após o procedimento de prensagem com diferentes pressões, levamos ao forno sob diferentes temperaturas, diferentes rampas de aquecimento com duração de tempos diferentes testados como parâmetros de ajuste. A sinterização foi realizada em forno convencional resistivo tubular desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá. Todas as amostras após a sinterização passaram por um polimento e, em seguida, foram submetidas ao ataque térmico de 1080°C com rampa de aquecimento de 5°C/min para a execução das respectivas análises. As condições de tratamento foram: temperatura 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C; tempo: 1h, 3h e 5h e taxa de aquecimento: 1°/min, 2°/min e 5°/min.

#### 4.6 MEDIDAS DE DENSIDADE

As medidas da densidade aparente total das pastilhas foram realizadas com a utilização de uma balança digital e kit de densidade (Shimadzu) do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM-UEM). As medidas das massas foram calculadas três vezes para tirar suas médias.

#### 4.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises por difratometria de raios X se realizou por meio do difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-7000 com radiação de Cu Kα do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM-UEM). Essas medidas foram realizadas na pastilha com uma velocidade de varredura de 2º/min, de 10º até 110º, em modo contínuo à temperatura ambiente antes do polimento. A amostra foi colocada num suporte de vidro com massa de modelar para fazer as devidas análises de difratometria de raios X.

## 4.8 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

As medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante foram determinadas em um magnetômetro pertencente ao laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM-UEM). As medidas realizadas nas pastilhas foram de magnetização (M) em função do campo magnético (H).

## 4.9 RESISTIVIDADE ELÉTRICA (RE)

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas através do eletrômetro Keithley 6514, pertencente ao Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM-UEM). Para realizarmos as medidas colocamos a amostra em uma câmara de isolamento acústico e eletromagnético antivibracional. As medidas adquiridas resultaram na resistividade elétrica em função do tempo.

### 4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para a obtenção das micrografias das amostras, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SuperScan SS-550 da Central de Microscopia do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM). As pastilhas foram metalizadas antes com camada de ouro por 120 segundos. Nesta análise, foi necessário a realização antes de polimento e ataque térmico das amostras para verificar a morfologia e a porosidade do composto através do microscópio supracitado. As micrografias identificadas foram obtidas somente da superfície das amostras com ampliações de 300X (trezentas vezes).

# **CAPÍTULO 5**

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentaremos todos os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho. Primeiramente se descreve um texto introdutório sobre a obtenção do composto BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> e as seguintes análises sobre a Difratometria de raios X, a Microscopia Eletrônica de Varredura, a Magnetometria de Amostra Vibrante, a Resistividade Elétrica em função do tempo e caracterizações magnéticas e ferroelétricas.

#### 5.1 OBTENÇÃO DO COMPOSTO (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La

O objetivo do presente trabalho foi obter o composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub>+30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monofásico, pois fases espúrias não são desejáveis para as aplicações tecnológicas por não apresentar características físicas para tais aplicações. A formação do composto segundo a teoria, [28] ocorre por mecanismo de difusão por troca e dupla troca a partir da difusão do contorno de grão e difusão de volume, pois os mesmos levam ao crescimento e mudança no formato do poro. Esse processo de densificação se dá pela diminuição de sua energia reduzindo a sua área superficial com a criação de contato entre as partículas. Essas pastilhas obtidas do composto supracitado através da moagem de altas energias foram analisadas pela difratometria de raios X para verificar as fases presentes na amostra. Os difratogramas indicaram que a fase principal do composto BFPT-30L foi formada vestígios de fases espúrias. Assim os picos do difratograma para BFPT dopado com 30% La, foram indexados com estrutura perovskita e simetria romboédrica (JCPDS nº 74-2497).

#### **5.2 MEDIDAS DAS DENSIDADES**

Na tabela 4, é apresentado o estudo da densidade aparente total do composto BFPT-30L em função dos parâmetros de pressão, temperatura, tempo e taxa de aquecimento. Observamos que as temperaturas de maior sinterização foram diferenciadas para cada amostra. Os dados em negrito indicam as maiores

densidades e obviamente as mais densas determinadas pelo princípio de Arquimedes em temperatura ambiente.

S	Т	ť	τ	Ms	Mı	δ <sub>H2O</sub>	δ <sub>AT</sub>
(MPa)	(°C)	(h)	(º/min)	(g)	(g)	(g/cm³)	(g/cm³)
91	1200	1	2	0,4687	0,4025	0,9965	7,0553
109	1100	1	5	0,5821	0,4999	0,9993	7,0748
109	1100	3	5	0,5455	0,4675	0,9973	6,9785
109	1100	5	1	0,5229	0,4514	0,9993	7,3064
109	1100	5	2	0,5608	0,4848	0,9993	7,3712
109	1100	5	5	0,5376	0,4633	0,9993	7,2150
109	1150	1	2	0,5302	0,4573	0,9965	7,2470
109	1150	3	5	0,4863	0,4174	0,9973	7,0365
109	1150	5	5	0,4694	0,4027	0,9973	7,0231
109	1200	1	2	0,5057	0,4343	0,9965	7,0578
109	1200	1	5	0,4337	0,3690	0,9980	6,6929
109	1200	1	5	0,5071	0,4312	0,9971	6,6631
109	1250	1/2	5	0,4804	0,4043	0,9971	6,2900
109	1250	1	5	0,5337	0,4600	0,9965	7,2201
109	1300	1	5	0,3779	0,3209	0,9971	6,6202
132	1200	1	2	0,4559	0,3906	0,9965	6,9572

**Tabela 4.** Estudo de densidade em função dos parâmetros: pressão (S), temperatura de sinterização (T), tempo de sinterização (t), taxa de aquecimento ( $\tau$ ), massa seca (M<sub>s</sub>), massa imersa (M<sub>l</sub>), densidade da água destilada ( $\delta_{H2O}$ ) e densidade aparente total ( $\delta_{AT}$ ).

### 5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na figura 21, são mostrados os difratogramas obtidos na pastilha do composto BFPT-30L colocado no suporte de vidro e adaptado com a massa de modelar em temperatura ambiente antes do polimento com diferentes pressões. Usando pressões de 91 MPa (20 toneladas) para síntese do composto e mantendose os demais parâmetros temperatura de sinterização, tempo de sinterização e taxa de aquecimento percebeu-se que a amostra BFPT-30L apresentou-se estrutura romboedral identificada com fase principal presente na ficha do banco de dados JCPDS (74-2497) e com algumas fases espúrias. Ao aumentar a pressão para 109 MPa (25 toneladas) as fases espúrias ainda não desapareceram. Os picos das fases espúrias foram identificados por precursores, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO e fases não identificadas. Quando a pressão foi aumentada a 132 MPa (30 toneladas), as fases espúrias diminuíram, porém não desapareceram completamente. Isso pode ter ocorrido devido à baixa temperatura de síntese, que não proporcionou energia suficiente para a formação do composto.

**Figura 21.** Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos sinterizados a 1200°C por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min com diferentes pressões.

![](_page_55_Figure_2.jpeg)

Na figura 22, são ilustrados os difratogramas obtidos da análise da pastilha do composto BFPT-30L colocado no suporte de vidro e adaptado com a massa de modelar em temperatura ambiente antes do polimento por variação da temperatura de sinterização. Analisando a temperatura de sinterização e mantendose os demais parâmetros para todas as temperaturas de sinterização, percebeu-se que há picos que são indexados com fases precursoras. Analisando os difratogramas das temperaturas de sinterização: 1100°C, 1200°C e 1300°C, percebemos que os picos diminuíram abruptamente com a temperatura de 1100°C. As fases espúrias diminuem e destacam-se os picos principais da estrutura romboédrica JCPDS (74-2497). Assim, os difratogramas indicaram que, diminuindo a temperatura de síntese pode-se obter o composto monofásico.

**Figura 22.** Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a 109 MPa sinterizados em diferentes temperaturas por 1 h em rampa de aquecimento de 5º/min.

![](_page_56_Figure_2.jpeg)

![](_page_56_Figure_3.jpeg)

Na figura 23, são apresentados os resultados da análise de variação do tempo de sinterização obtido na pastilha do composto BFPT-30L colocado no suporte de vidro e adaptado com a massa de modelar em temperatura ambiente antes do polimento com os mesmos parâmetros conservados à pressão 109 MPa por 1100°C a 5°/min. Quando a pastilha é calcinada por 1h, permanecem grande quantidade de fases precursoras. No entanto, quando aumentado o tempo para 3 ou 5h, as fases espúrias diminuem, destacando os picos principais da estrutura romboédrica JCPDS (74-2497). Esses resultados indicam que o melhor difratograma obtido com menos fases espúrias, é com tempo maior de sinterização.

**Figura 23.** Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a 109 MPa e sinterizados a 1100°C por diferentes tempos de sinterização em rampa de aquecimento de 5°/min.

![](_page_57_Figure_2.jpeg)

(0,6)BiFeO<sub>3</sub> - (0,4)PbTiO<sub>3</sub> + 30% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na figura 24, estão ilustrados os difratogramas obtidos na pastilha do composto BFPT-30L colocado no suporte de vidro e adaptado com a massa de modelar em temperatura ambiente antes do polimento com os testes da variação da taxa de aquecimento. Nestes difratogramas, os resultados indicam que a amostra desejada é com menos fases espúrias, obtida com taxa de aquecimento de 5º/min. Isto, porque os picos principais são vistos com melhor precisão e com pouca quantidade de fases espúrias.

**Figura 24.** Difratograma de raios X obtido dos corpos cerâmicos prensados a 109 MPa e sinterizados em 1100°C a 5h.

![](_page_58_Figure_2.jpeg)

Ao analisarmos os resultados dos difratogramas de raios X na pastilha do composto BFPT-30L identificamos que a amostra prensada isostaticamente a 132 MPa, com temperatura de snterização de 1100°C, tempo de sinterização de 5h e taxa de aquecimento de 5°/min apresentou menos fases espúrias sendo essas as melhores variáveis de ajuste para a composição do composto BFPT-30L.

## 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras neste trabalho foram realizadas para verificar quais as melhores condições de sinterização do composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub>-(0,4)PbTiO<sub>3</sub> + 30% La. Assim, na figura 25, são apresentados os resultados da microscopia para a variável pressão. Observando as imagens de 91 MPa, 109 MPa e 132 MPa, notouse que a amostra de 132 MPa apresenta menor quantidade de poros. Assim, percebeu-se, que a micrografia com menos poros é a amostra sinterizada com pressão de 132 MPa. Uma vez que a pressão mais alta é indicada como amostra desejada para a composição de corpos cerâmicos densos com menor porosidade.

**Figura 25.** Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas a 1200°C por 1h em rampa de aquecimento de 2º/min com diferentes pressões.

![](_page_59_Picture_3.jpeg)

![](_page_59_Picture_4.jpeg)

Na figura 26, são apresentados os resultados de microscopia para a variável temperatura de sinterização. Observando as imagens da figura 26 A, B e C, notou-se que a micrografia B, apresenta menor quantidade de poros. Percebeu-se, que a micrografia com baixa porosidade é aquela sinterizada com temperatura de 1250°C. Esse resultado indica que o composto calcinado com essa temperatura de sinterização (1250°C) é a desejada para compostos livres de porosidade.

**Figura 26.** Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas com diferentes temperaturas por 1h em rampa de aquecimento de 5º/min com pressões de 109 MPa.

![](_page_60_Picture_2.jpeg)

![](_page_60_Picture_3.jpeg)

Na figura 27, são apresentados os resultados de microscopia na superfície da pastilha do composto BFPT-30L para a variável tempo de sinterização. Analisando as imagens da figura 27 A, B e C, notou-se que a amostra com 3h apresentou menor quantidade de poros. Esse resultado indicou que essa amostra sinterizada com o tempo de 3h é a mais desejada para composição do composto supracitado com baixa porosidade.

**Figura 27.** Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas a 1100°C por diferentes tempos de sinterização em uma rampa de aquecimento de 5º/min com pressões de 109 MPa.

![](_page_61_Figure_2.jpeg)

Na figura 28, são mostrados os resultados de microscopia na superfície da pastilha BFPT-30L para a variável taxa de aquecimento. Analisando as taxas da figura 28, a imagem que apresentou menor quantidade de poros é a taxa de 1º/min. Esse resultado indicou que essa amostra com baixa porosidade é a mais procurada para a composição do composto em estudo livre de porosidade.

**Figura 28.** Micrografias obtidas do composto BFPT-30L com amplificação superficial de 300X, sinterizadas a 1100°C por 1h em diferentes taxas com pressões de 109 MPa.

![](_page_62_Figure_2.jpeg)

As análises das micrografias obtidas na pastilha do composto BFPT-30L indicaram que as melhores condições para se obter o composto com superfície uniforme foram alcançadas para a amostra prensada a 132 MPa, com temperatura de 1250°C por 3h e com taxa de aquecimento de 1°/min. Uma vez que as micrografias com menos porosidade são as viáveis para a criação de corpos cerâmicos mais densos do composto BFPT-30L.

#### 5.5 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

O comportamento magnético do composto BFPT-30L, como função da pressão, foi analisado na pastilha em temperatura ambiente e os resultados são apresentados na figura 29. Os resultados indicaram curvas características de compostos antiferromagnéticos cujos momentos de dipolos são ligeiramente inclinados resultando em weak-ferromagnetismo [1]. A análise das diferentes pressões 91 MPa, 109 MPa e 132 MPa com demais parâmetros conservados como temperatura de sinterização, tempo de sinterização e taxa de aquecimento para todas elas, indicou que a maior curva de histerese magnética obtida foi na amostra de maior pressão (132 MPa). De fato, a magnetização remanescente obtida do composto BFPT-30L com 132 MPa de pressão apresentou o maior valor (Mr = 23,04.10<sup>-3</sup> emu/g). Isso quer dizer que, quanto maior a pressão, mais resposta magnética o material terá difícil magnetização e desmagnetização.

**Figura 29.** Magnetometria de amostra vibrante. Curvas de histerese magnética obtidas dos corpos cerâmicos sinterizados a 1200°C por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min em diferentes pressões.

![](_page_63_Figure_3.jpeg)

As curvas de histerese magnética do composto BFPT-30L, como função do tempo de síntese foram analisadas na pastilha em temperatura ambiente e os resultados são ilustrados na figura 30. A análise dos diferentes tempos de sinterização de 1h, 3h e 5h, com demais parâmetros conservados como pressão, temperatura de sinterização e taxa de aquecimento para todas elas, indicou que a melhor curva de histerese magnética é obtida da amostra de maior tempo de síntese (5h). De fato, a magnetização remanescente obtida do composto BFPT-30L com 5h de tempo de sinterização apresentou o maior valor (Mr = 8,64.10<sup>-3</sup> emu/g). Uma vez que apresenta mais resposta magnética e difícil desmagnetização.

![](_page_64_Figure_1.jpeg)

![](_page_64_Figure_2.jpeg)

O comportamento magnético do composto BFPT-30L, como função da taxa de aquecimento, foi analisado na pastilha em temperatura ambiente e os resultados são mostrados na figura 31. A análise das diferentes taxas de aquecimento de 1º/min, 2º/min e 5º/min, com parâmetros conservados como pressão, temperatura de sinterização e tempo de sinterização para todas elas, indicou que a maior curva de histerese magnética obtida é a amostra da taxa de aquecimento (2º/min). Isso significa que a amostra obtida do composto BFPT-30L com 2º/min de taxa de aquecimento apresentou o maior valor (Mr = 18,74.10<sup>-3</sup> emu/g) e uma resposta magnética mais elevada, assim como, o material não pode ser facilmente desmagnetizado.

![](_page_65_Figure_1.jpeg)

![](_page_65_Figure_2.jpeg)

As análises das curvas de histerese magnética do composto BFPT-30L identificaram como melhores variáveis de síntese, a amostra prensada a 132 MPa ( $Mr = 23,04.10^{-3} \text{ emu/g}$ ), tempo de 5h ( $Mr = 8,64.10^{-3} \text{ emu/g}$ ) e taxa de aquecimento de 2º/min ( $Mr = 18,74.10^{-3} \text{ emu/g}$ ). Estas amostras apresentaram maiores valores de magnetização resultante em relação as demais. Porém, a amostra com melhor magnetização foi a 132 MPa, tempo de 5h e taxa de 2º/min. Em relação a variável

temperatura de sinterização não fizemos as medidas devido problema no equipamento.

# 5.6 RESISTIVIDADE ELÉTRICA (RE)

A análise de resistividade é uma importante medida que relaciona o quanto o material é resistivo à passagem de corrente elétrica. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas em função do tempo, a cada 10s. Assim, na figura 32, são apresentados os resultados de resistividade elétrica na pastilha do composto obtido a diferentes pressões em temperatura ambiente. Nesta análise, foi verificado enorme diferença entre os resultados. A maior resistividade encontrada na amostra prensada a 132 MPa, foi superior às demais. Com isso, verificou-se que a amostra mais resistiva foi com prensagem de 132 MPa (51,80 G $\Omega$ .m), temperatura de sinterização de 1200°C, tempo de sinterização de 1h e taxa de aquecimento de 2°/min.

![](_page_66_Figure_3.jpeg)

**Figura 32.** Resistividade obtida dos corpos cerâmicos sinterizados a 1200°C por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min em diferentes pressões.

Na figura 33, são apresentados os resultados de resistividade elétrica do composto BFPT-30L obtido na pastilha em temperatura ambiente a diferentes temperaturas de sinterização. Nesta análise, verificou-se uma variação entre os resultados da resistividade elétrica em função das temperaturas de 1100°C a 1250°C apresentando um valor maior de resistividade na amostra calcinada a 1200°C, calcinada a 109 MPa. Com isso, verificou-se que a amostra mais resistiva foi com calcinação de 1200°C (97,20 GΩ.m), prensada a 109 Mpa, tempo de sinterização de 1h e taxa de aquecimento de 5°/min.

**Figura 30.** Resistividade elétrica obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizados a 1 h em rampa de aquecimento de 5º/min em diferentes temperaturas.

![](_page_67_Figure_2.jpeg)

Na figura 34, são apresentados os resultados de resistividade elétrica do composto BFPT-30L obtido na pastilha em temperatura ambiente a diferentes tempos de sinterização. Nesta análise, observamos uma pequena variação dos valores da resistividade como função do tempo de síntese e o resultado de maior resistividade encontrado foi na amostra de 1h, calcinado a 109 MPa, em temperatura de sinterização de 1100°C a 5°/min em taxa de aquecimento. Com isso, verificou-se que essa amostra é mais resistiva indicando um valor de (17,10 GΩ.m).

**Figura 34.** Resistividade obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa, sinterizadas a 1100°C em rampa de aquecimento de 5°/min em diferentes tempo de sinterização.

![](_page_68_Figure_2.jpeg)

69

Na figura 35, são ilustrados os resultados de resistividade elétrica do composto BFPT-30L obtido na pastilha em temperatura ambiente a diferentes taxas de aquecimento. Nesta análise, verificamos variação entre os resultados e a amostra que apresentou a maior resistividade foi à taxa de aquecimento de 1º/min apresentando um valor de (43,10 G $\Omega$ .m), sinterizada a 109 MPa, com temperatura de 1100°C e tempo de sinterização de (5h).

**Figura 35.** Resistividade obtida dos corpos cerâmicos a 109 MPa e sinterizadas a 1100°C em diferentes rampas de aquecimento com 5h de tempo de sinterização.

![](_page_69_Figure_2.jpeg)

Os resultados obtidos da análise das resistividades elétricas na pastilha em temperatura ambiente indicou que a amostra prensada a 132 MPa, sinterizada a 1200°C, por 1h e rampa de aquecimento de 1º/min, apresentou-se como a mais resistiva, com resistividade da ordem de 97,20 GΩ.m. De fato, essas variáveis são as mais indicadas para obtenção de corpos cerâmicos com boa resistividade.

### 5.7 HISTERESE FERROELÉTRICA (HF)

As curvas de histerese ferroelétrica obtidas na pastilha do composto BFPT-30L em temperatura ambiente, com diferentes pressões (91 MPa, 109 MPa e 132 MPa), estão ilustradas na figura 36. A análise dessas curvas mostrou que a síntese do composto com pressão de 132 MPa resultou em polarização menor em relação às outras (91 MPa e 109 MPa). Isto pode está relacionado às medidas de densidade aparente total desta amostra cujos valores são menores em relação às outras pressões. No entanto, as curvas de resistividade elétrica indicaram alta resistividade a baixos campos. Isso indica que, caminhos de condução podem ter sido criados nos poros do composto e que essa condutividade só é ativada a altos campos elétricos. Porém, como esta amostra apresentou a melhor resposta magnética, novos caminhos para aumentar a densidade, como sinterização por spark-plasma podem ser tentadas.

**Figura 36.** Curvas de histerese ferroelétrica obtidas das amostras do composto BFPT-30L sinterizado a 1200°C por 1 h em rampa de aquecimento de 2°/min em diferentes pressões.

![](_page_70_Figure_3.jpeg)

As curvas de histerese ferroelétrica obtidas na pastilha do composto BFPT-30L em temperatura ambiente com diferentes temperaturas de sinterização, estão ilustradas na figura 37. A análise dessas curvas mostrou que a amostra sinterizada a temperatura de 1100°C, prensada a 109 MPa com tempo de sinterização 1h e taxa de aquecimento de 2º/min obteve maior polarização em relação às outras. A medida da amostra que teve maior resistividade foi a 1100°C (0,24  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>).

**Figura 37.** Curvas de histerese ferroelétrica obtidas do composto BFPT-30L em diferentes temperaturas por 1 h em rampa de aquecimento de 2º/min com pressões de 109 MPa.

![](_page_71_Figure_2.jpeg)
As curvas de histerese ferroelétrica obtidas na pastilha do composto BFPT-30L em temperatura ambiente, com diferentes tempos, estão ilustradas na figura 38. A análise dessas curvas mostrou que a amostra sinterizada por 1h obteve maior polarização em relação ao tempo de sinterização 3h e 5h. Em relação a resistividade, a medida maior foi encontrada com tempo de 1h e a densidade também foi alta.

**Figura 38.** Curvas de histereses ferroelétricas obtidas do composto BFPT-30L em diferentes tempos a 1100°C, com pressão de 109 MPa conservada e taxa de aquecimento de 5º/min.



As curvas de histerese ferroelétrica obtidas na pastilha do composto BFPT-30L em temperatura ambiente, com diferentes taxas de aquecimento, estão ilustradas na figura 39. A análise dessas curvas mostrou que a amostra sinterizada a taxa de 1º/min, sinterizada a 1100ºC e tempo de sinterização de 5h, obteve a maior polarização em relação às demais, assim como, sua alta densidade.

**Figura 39.** Curvas de histerese ferroelétrica obtidas do composto BFPT-30L em diferentes taxas de aquecimento a 1100°C, com pressão de 109 MPa conservada e tempo de sinterização de 5h.



Analisando as curvas de histerese ferroelétrica do composto BFPT-30L identificamos que a amostra prensada a 91 MPa (Pr = 0,15  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>), sinterizada a temperatura de 1100°C (Pr = 0,24  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>), tempo de 1h (Pr = 0,24  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>) e taxa de aquecimento de 1°/min (Pr = 0,30  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>) apresentaram maiores valores de polarização resultante em comparação às outras. Logo, esses parâmetros são indicados para síntese dos compostos com boas curvas de histerese ferroelétrica.

## 5.8 DISCUSSÃO

O presente trabalho, teve como objetivo obter o composto BFPT-30L monofásico, pois fases espúrias que podem surgir na obtenção desses compostos, podem impedir as aplicações práticas. As amostras foram obtidas em forma de pastilha, com uso de moagem em altas energias e temperaturas de sinterização de 1100°C a 1300°C por diferentes tempos, taxas e pressões. Todas as amostras foram analisadas via difratometria de raios X, histerese magnética e ferroelétrica, resistividade elétrica e microscopia eletronica de varredura. As técnicas foram utilizadas com o propósito de identificarmos as melhores propriedades estruturais, microestruturais, elétrica e magnética do composto como função dos parâmetros de síntese. Então, o objetivo foi encontrar qual os melhores parâmetros em função da densidade. Assim primeiramente, as pressões foram utilizadas como variáveis de ajuste para início deste trabalho. Encontrada a melhor amostra com pressão de 109 MPa, partimos para a variável temperatura. Nessa investigação identificamos como melhor temperatura de síntese a de 1100°C, pois com esta temperatura a amostra foi indicada como mais densa e contendo menos fases espúrias. O melhor tempo de sinterização e taxa de aquecimento foram indicados como os de 5h e 5º/min que apresentaram menos fases espúrias. Analisando as micrografias em diferentes variáveis como pressão, temperatura, tempo e taxa de aquecimento as que melhor se enquadraram na análise de menos porosidade foram as de 132 MPa, 1250°C, 3h e 1º/min. As micrografias observadas dessas amostras indicaram superfícies quase uniforme, com baixa porosidade.

O comportamento magnético do composto BFPT-30L, indicou que a melhor curva de histerese magnética, com maiores valores de Mr, foi obtida para a amostra com pressão de 132 MPa, tempo de 5h, taxa de 2º/min. Os resultados de resistividade elétrica indicaram que os maiores valores foram para a pressão de 132 MPa, tempo de 1h e taxa de 1º/min.

Observando os resultados de histerese ferroelétrica em diferentes pressões notou-se que a amostra de 132 MPa apresentou polarização ferroelétrica menor em relação as outras pressões, o que não era esperado. Isto pode está relacionado à medida de densidade, a qual indicou baixos valores (6,9572 g/cm<sup>3</sup>). Interessante, a resistividade elétrica apresentou valores altos (51,80 GΩ.m) a baixos

campos elétricos, o que pode indicar caminhos de condução elétrica ativos somente a altos campos. Essa amostra também apresentou a melhor resposta magnética (Mr = 23,04 emu/g) e isso a torna interessante para aplicações práticas. No entanto, sua alta condutividade elétrica ainda deve ser suprimida antes que possa ser utilizada nas aplicações práticas.

A temperatura de sinterização cuja amostra obteve o melhor resultado ferroelétrico foi a 1100°C. Esta amostra alcançou polarização de 0,24 µC/cm<sup>2</sup>. Olhando para a resistividade elétrica a amostra com melhor resultado foi prensada a 132 MPa e sinterizada a 1200°C por 1 h e taxa de 1°/min. As curvas de histerese ferroelétrica com diferentes tempos como analisado na figura 38, apresentou melhor polarização para o tempo de 1h, assim como na resistividade elétrica e na densidade. Por fim, a análise das curvas de histerese em relação a taxa de aquecimento, ilustradas na figura 39, indicou que a amostra de 1°/min apresentou maior valor de polarização e maior resistividade. Em comparação a outros trabalhos os resultados foram obtidos com melhores valores nas medidas realizadas neste estudo.

Visando melhor entendimento na tabela 5, são listados os melhores resultados obtidos do composto BFPT-30L para cada um dos grupos de resultados. Assim, analisando o conjunto dos resultados das densidades, a amostra sinterizada com 109 MPa, temperatura de 1100°C por 5h e taxa de 2°/min foi a que apresentou melhor densidade (7,37 g/cm<sup>3</sup>). Ela também apresentou boa resistividade elétrica (24,20 GΩ.m), magnetização (Mr = 18,74 emu/g) e polarização (Pr = 0,19  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>). Porém é uma das amostras mais porosas (35%) e com a maior quantidade de fases espúrias (47%).

Por outro lado, os resultados do DRX indicaram que a amostra calcinada a 109 MPa, temperatura de 1100°C por 5h e taxa de 5°/min apresentou menor quantidade de fases espúrias (23%). Também apresentou bom valor de densidade (7,21 g/cm<sup>3</sup>), resistividade (43,10 GΩ.m) e polarização (0,18  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>), com menor magnetização (Mr = 9,35 emu/g). Além disso, essa amostra (2ª linha da tabela) foi encontrada com menos porosidade (30%) em relação a primeira e a menor percentagem de fases espúrias (23%) em comparação às demais.

Os resultados de porosidade observados no MEV e resistividade elétrica indicaram que a amostra obtida com pressão de 109 MPa e sinterizada a temperatura de 1200°C por 1h e taxa de 5°/min apresentou menor percentual de

porosidade (25%). Além disso, ela também nos apresentou muito alta resistividade elétrica (97,20 G $\Omega$ .m) e boa polarização ferroelétrica (Pr = 0,17  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>) com pouca quantidade de fases espúrias (28%). Por outro lado, valor pequeno de densidade (6,69 g/cm<sup>3</sup>) foi observado para essa amostra. Esta amostra tem potencial para ser a melhor amostra obtida neste trabalho do composto BFPT-30L. No entanto, como não medimos a sua magnetização remanescente, não podemos afirmar.

Os resultados obtidos por magnetometria de amostra vibrante indicaram que a amostra sinterizada a 132 MPa, temperatura de 1200°C por 1h e taxa de 2°/min (quarta linha), apresentou a melhor resposta magnética (Mr = 23,04 emu/g). Contudo, também foram observados para esta amostra densidade baixa (6,95 g/cm<sup>3</sup>) em comparação às 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> linhas. Além disso, foi indicada como amostra de alta resistividade (51,80 GΩ.m) e menor polarização (Pr = 0,14  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>) quanto as demais. Ainda assim, analisando à percentagem de poros (28%) apresentou um pouco maior que a amostra da 3<sup>a</sup> linha e com 34% de fases espúrias.

Finalmente, os resultados de histerese ferroelétrica indicaram que a amostra sinterizada a 109 MPa, com temperatura de 1100°C por 5h e taxa de 1°/min apresentou a melhor curva de polarização (Pr = 0,30  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>) entre as analisadas. Além disso, ela também apresentou alta densidade (7,30 g/cm<sup>3</sup>), alta resistividade elétrica (43,24 GΩ.m) com boa resposta magnética (Mr = 15,84 emu/g). No entanto, foram observadas alta porosidade (35%) e grande quantidade de fases espúrias (54%).

**Tabela 5.** Parâmetros obtidos das melhores amostras do composto BFPT-30L. Os parâmetros são: pressão (S), temperatura de sinterização (T), tempo de sinterização (t), taxa de aquecimento ( $\tau$ ), resistividade elétrica ( $\rho$ ), razão entre picos da fase principal e fase secundária ( $I/I_0$ ), porosidade obtida por MEV ( $\sigma$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e polarização remanescente ( $P_r$ ).

S	Т	t	τ	δ	I/I <sub>0</sub>	σ	ρ	Mr	Pr
(MPa)	(°C)	(h)	(ºC/min)	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(GΩ.m)	(10 <sup>-3</sup> emu/g)	(μC/cm²)
109	1100	5	2	7,37	47	35	24,20	18,74	0,19
109	1100	5	5	7,21	23	30	43,10	9,35	0,18
109	1200	1	5	6,69	28	25	97,20	-	0,17
132	1200	1	2	6,95	34	28	51,80	23,04	0,14
109	1100	5	1	7,30	54	35	43,24	15,84	0,30

Por fim, analisando os resultados da tabela de forma geral, a melhor amostra que se procura com melhores parâmetros aqui apresentado para a obtenção de corpos cerâmicos com menos fases espúrias e maior resistividade assim como a melhor magnetização e polarização é indicada como boa candidata a amostra sinterizada a 109 MPa, temperatura de 1100°C por 5h e taxa de aquecimento de 5°/min apresentando os valores na tabela 5. Nesse sentido, com todos os resultados adquiridos e comprovados experimentalmente indica-se essa amostra como melhor amostra e com os melhores parâmetros para a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos do composto BFPT-30L.

## **CAPITULO 6**

# 6. CONCLUSÃO

Os corpos cerâmicos foram obtidos com bons resultados, utilizando a moagem em altas energias, a conformação e compactação na prensa isostática, assim como, os tratamentos térmicos em forno convencional tubular. A obtenção desses corpos cerâmicos apresentou uma gama de informações pertinentes sobre a densidade aparente total, resistividade elétrica, comportamento estrutural, microestrutura superficial e principalmente curvas de histerese magnética e ferroelétrica.

As amostras analisadas por difratometria de raios X corroboram que o composto é da simetria romboédrica com o aumento de 30% La. No entanto, os difratogramas ainda revelaram fases secundárias mesmo com temperaturas e pressões altas. Segundo análise de microscopia eletrônica de varredura, as micrografias obtidas indicaram morfologia mais uniforme para pressão de 132 MPa. Ficou evidenciado, que a diminuição da temperatura para esse composto com os parâmetros de 1100°C por 5h e taxa de 5°/min diminui ou elimina as fases espúrias. A partir das análises das curvas de histerese magnética evidencia-se que o ordenamento é weak-ferromagnético.

Os resultados das medidas de histerese ferroelétrica devido a sua alta resistividade comprovam que algumas curvas de histerese possuem 0 comportamento ferroelétrico com polarização remanescente e campos coercitivos pertinentes aos resultados vistos na literatura. Por outro lado, houve uma condução bastante alta para o corpo cerâmico obtido por 132 MPa, o que dificultou a sua caracterização estrutural ferroelétrica. Porém, uma das alternativas é realizar processo de síntese spark-plasma para verificar se há diminuição da condução elétrica. Após a experimentação comprovou-se, realmente, que o composto BFPT-30L tem alta resistividade elétrica, por suportar altos campos elétricos e tem weakferromagnetismo (com magnetização resultante) e, consequentemente, devem ter altos coeficientes de acoplamento magnetoelétrico desejado para as aplicações.

#### **6.1 PERSPECTIVAS**

Como perspectivas para estudos futuros, pretendemos obter novos corpos cerâmicos mais densos com os melhores parâmetros obtidos nesta dissertação em relação as fases espúrias, realizando com aumento na temperatura de sinterização para 1350°C para verificar se as fases precursoras são eliminadas completamente, além de realizarmos um ataque químico nas amostras obtidas para estudar as microestruturas por MEV. Um dos estudos desejado como perspectivas também são as medidas de acoplamento magnetoelétrico e histerese ferroelétrica (PUND) como objetivo de confeccionar dispositivos para aplicações tecnológicas.

# REFERÊNCIAS

[1] FREITAS, Valdirlei Fernandes. **O Composto BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Dopado com La:** Relações propriedade/estrutura. 2011. 196f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

[2] COHEN, Ronald E. Origem da ferroeletricidade em óxidos perovskita. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.

[3] PADILHA, Ângelo Fernando. Microestrutura e Propriedades. **São Paulo: Hemus**, 1997.

[4] VAN VLACK, Lawrence H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1970; Elements of materials science. Reading: Addison Wesley Publishing Company, 1964.

[5] RAMESH, Ramaroorthy; SPALDIN, Nicola A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. **Nature materials**, v. 6, n. 1, p. 21-29, 2007.

[6] DIAS, Gustavo Sanguino. Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de Bi<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> obtidas por diferentes rotas de sinterização. 2010. 131f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[7] SPALDIN, Nicola A.; FIEBIG, Manfred. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. **Science**, v. 309, n. 5733, p. 391-392, 2005.

[8] PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO3 perovskites. **Applied Physics Letters**, p. 824-826, 2000.

[9] EDERER, Claude; SPALDIN, Nicola A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. **Physical Review B**, v. 71, n. 6, p. 060401, 2005.

[10] CHIANG, Yet-Ming; KINGERY, W. David; BIRNIE, Dunbar P. **Physical** ceramics: principles for ceramic science and engineering. J. Wiley, 1997.

[11] ZHANG, S.; LI, H.; LI, M. Size-dependent piezoelectric coefficient d<sub>33</sub> of PbTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Materials letters**, v. 62, n. 16, p. 2438-2440, 2008.

[12] LEE, Seon W. et al. Ferroelectric anomaly in the differential thermal analysis of PbTiO 3 glass. **Materials Letters**, v. 38, n. 5, p. 356-359, 1999.

[13] FEDULOV, S. A. et al. Complete phase diagram of the PbTiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub> system. **Soviet Physics-Solid State**, v. 6, n. 2, p. 375-378, 1964.

[14] CHENG, Jin-Rong; LI, Nan; CROSS, L. Eric. Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> crystalline solutions. **Journal of applied physics**, v. 94, p. 5153-5157, 2003.

[15] SINGH, Anupinder; GUPTA, Arti; CHATTERJEE, Ratnamala. Enhanced magnetoelectric coefficient (a) in the modified BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system with large La substitution. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 2, p. 22902-22902, 2008.

[16] CÓTICA, L. F. et al. Ferroic states in La doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> multiferroic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 11, p. 114105, 2012.

[17] ESTRADA, Flávia Regina. Influência da Adição de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas Propriedades Estruturais e Ferroicas do Composto (0,6)BiFeO<sub>3</sub> – (0,4)PbTiO<sub>3</sub>. 2010. 39f. Monografia (Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[18] CHENG, Jinrong et al. Dielectric and magnetic enhancements in BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solutions with La doping. **Applied physics letters**, v. 89, n. 12, p. 2911, 2006.

[19] CALLISTER, William D; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

[20] KITELL, C. Introdução à física do estado sólido. Rio de Janeiro, 5 ed. Guanabara Dois, 1978.

[21] FREITAS, Valdirlei Fernandes. **Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub>**. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

[22] PROTZEK, Otávio Augusto. Determinação de propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da solução solida de (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub> na região contorno de fases morfotrópico. 2010. 68f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

[23] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdiPUCRS, 2007.

[24] CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

[25] DE BRITO, F. Iran Gomes; MEDEIROS, Katarine F.; LOURENÇO, Jorge Magner. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, v. 3, p. 204-211, 2008.

[26] BARSOUM, Michel; BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. CRC press, 2002.

[27] VENET, M. et al. Potentiality of SBN textured ceramics for pyroelectric applications. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 5, p. 589-593, 2006.

[28] PROTZEK, Otávio Augusto. **Obtenção e caracterização de monólitos nanoestruturados de BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>.** 2015. 83f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

[29] SOUZA, lêdo Alves de. Propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas dos materiais cerâmicos  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sny)O_3$ . 2006. 106f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Paulista, Araraquara, 2006.

[30] PADILHA, Ângelo Fernando.; FILHO, Francisco Ambrozio. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.

[31] RIBEIRO, Giuliano Augustus Pavan. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, 2000.

[32] ANTONELLI, Eduardo. Preparação e estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>. 2004, 97f. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[33] BURNETT, Tim L. et al. Electron backscatter diffraction as a domain analysis technique in  $BiFeO_3$ -PbTiO<sub>3</sub> single crystals. **IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, v. 55, n. 5, p. 957-962, 2008.

[34] CADIOLI, Luiz Paulo; BAITELO, Luis Gustavo. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 4, n. 4, p. 147-161, 2015.

[35] CÉSAR, J.; PAOLI, M. A.; ANDRADE, J. C. A. Determinação da densidade de sólidos e líquidos. **CHEMKEY, Liberdade para aprender**, v. 4, n. 16, p. 16-22, 2004.

[36] DE PINHO, Luís Carlos Almeida Bastos. **Materiais Magnéticos e suas aplicações**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade do Porto.

[37] CONCEIÇÃO, Amábile Uana Simões da; DIAS, Gustavo Sanguino; SANTOS, Ivair Aparecido dos. **Materiais multiferróicos nanoestruturados: potencialidades para aplicações fotovoltáicas**. Disponível em: <http://www.eaic.uem.br/eaic2015/anais/artigos/571.pdf>. Acesso em: 13 de maio de 2016.

[38] CÓTICA, L. F. et al. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1, p. 187-191, 2011.

[39] COTICA, L. F. et al. High-resolution structural studies and covalent bond interactions in  $BiFeO_3$ -PbTiO\_3 compounds: The role of ferroism. **Applied Physics** Letters, v. 101, n. 17, p. 172903, 2012.

[40] CÓTICA, L. F. et al. Tuning ferroic states in La doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> displacive multiferroic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 3, p. 034107, 2014.

[41] DUTRA, Lara. **Síntese de pós de BiFeO<sub>3.</sub>** 2007. 71f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

[42] FREITAS, V. F. et al. Intrinsic features of the magnetoeletric coupling mechanism in displacive multiferroics. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 13, p. 134102, 2013.

[43] FREITAS, V. F. et al. On the microscopic mechanism for the stabilization of structural and ferroic states in displacive multiferroics. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 11, p. 114105, 2013.

[44] FREITAS, V. F. et al. Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled  $BiFeO_3$  and  $Bi_{0.95}Eu_{0.05}FeO_3$  powders. Journal of Alloys and Compounds, v. 461, n. 1, p. 48-52, 2008.

[45] FREITAS, Valdirlei Fernandes. **Materiais Multiferróicos**. Disponível em: <a href="http://sites.unicentro.br/wp/gfama/materiais-multiferroicos">http://sites.unicentro.br/wp/gfama/materiais-multiferroicos</a>. **Acesso em 15 de junho de 2016.** 

[46] FREITAS, Valdirlei F. et al. Piezoelectric characterization of (0.6) BiFeO3–(0.4) PbTiO3 multiferroic ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 754-758, 2011.

[47] GUERRA, J. D. S.; VENET, M.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; GUERRERO, F. Dielectric properties of PbNbO ferroelectric ceramics at cryogenic temperatures. Applied Physics Letters, São Paulo, v.91, p.062915, 2007. Disponível em: <a href="http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/6/10.1063/1.2769765">http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/6/10.1063/1.2769765</a>>. Acesso em: 14 de março de 2016.

[48] BEDOYA HINCAPIE, Claudia Milena et al. Physical-chemical properties of bismuth and bismuth oxides: Synthesis, characterization and applications. **Dyna**, v. 79, n. 176, p. 139-148, 2012.

[49] LEIST, Thorsten et al. Stress-induced structural changes in La-doped  $BiFeO_3$ – PbTiO<sub>3</sub> high-temperature piezoceramics. Acta Materialia, v. 58, n. 18, p. 5962-5971, 2010.

[50] LEITE, Vanessa Souza; FIGUEIREDO, Wagner. Determinação de curvas de histerese. **Revista Brasileira de Ensino de Fisica**, v. 29, n. 1, p. 53-56, 2007.

[51] MASTELARO, Valmor Roberto et al. Spontaneous long and short-range ferroelectric ordering in  $Pb_{(0.55)}La_{(0.30)}TiO_{(3)}$  ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, 2010.

[52] MONTANHER, D. Z. et al. Overlap of the intrinsic and extrinsic magnetoelectric effects in BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> compounds: Potentialities for magnetic-sensing applications. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 3, p. 034102, 2013.

[53] PEDRA, Pablo Pedreira. Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do sistema  $Cu_{1-x}M_xO$  (M = Fe, Ni, Al, Zn). 2011. 83f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

[54] ROGINSKAYA, Yu E. et al. The nature of the dielectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub>. **Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 23, p. 47, 1966.

[55] SANTOS, I. A. et al. Densificação e evolução microestrutural de cerâmicas Pb. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 152, 2000..

[56] SANTOS, Isaías José; NUNES, Joelma M. A; MATOS, José M.E; LONGO, Elson; JUNIOR, Luiz de S. Santos; SANTOS, Maria R.M.C; LEAL, Sérgio H.B.S. Síntese e caracterização de pós cerâmicos de titanato de chumbo dopado com neodímio obtidos por método químico. [S.I.]: Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2397-2.pdf>. Acesso em: 26 de abril de 2016.

[57] SAWYER, Charles Baldwin; TOWER, C. H. Rochelle salt as a dielectric. **Physical review**, v. 35, n. 3, p. 269, 1930.

[58] SILVA, Ariel Nonato Almeida de Abreu. **Síntese e caracterização de perovskitas quádruplas multiferróicas.** 2015. 116f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.

[59] SILVA, ANGELUS GP; JÚNIOR, CLODOMIRO A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998.

[60] SMITH, Robert T. et al. Dielectric properties of solid solutions of BiFeO3 with Pb (Ti, Zr)  $O_3$  at high temperature and high frequency. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 1, p. 70-74, 1968.

[61] VENEVTSEV, Yu N. et al. Crystal chemical studies of substances with perovskite type structure and special dielectric properties. **Kristallografiya**, v. 5, n. 4, p. 620, 1960.