Maycol Willian Grudysz Szpunar

Caracterização do composto BiFeO₃-PbTiO₃ por medidas de resistividade elétrica verificando possíveis transições de fase.

Guarapuava

Maycol Willian Grudysz Szpunar

Caracterização do composto BiFeO3-PbTiO3 por medidas de

resistividade elétrica verificando possíveis transições de fase.

Trabalho de conclusão de curso (TCC) apresentado ao Departamento de Física da UNICENTRO, para a aprovação do curso de graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas.

Guarapuava

Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia – SEET

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Membros da Banca Examinadora aprovaram a monografia do Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura em Física, do acadêmico Maycol Willian Grudysz Szpunar, apresentada ao Departamento de Física do Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, da Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, em 16 de Novembro de 2016.

Banca Examinadora: Presidente: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas Dra. Taiana G. Moretti Bonadio Membro: Profa.

Otávio Augustá Membro: Dr. Protzek

Dedico esse trabalho aos meus pais por terem me apoiado nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador pela paciência e pelo conhecimento transmitido; Aos meus pais e irmãos por terem me apoiado nessa jornada; Aos meus amigos pelos momento divertidos; Ao departamento de Física da Unicentro. Ao PET-Física e ao MEC pela bolsa.

Um é tudo e tudo é um. [Fullmetal Alchemist].

RESUMO

As propriedades multiferróicas em materiais são de grande interesse no desenvolvimento tecnológico devido as novas possibilidades nas construções de dispositivos eletrônicos e de denominação multiuso, tais como memórias, detectores, entre outros. Neste trabalho buscou-se caracterizar as curvas de resistividade e condutividade elétrica do composto (0.6) BiFeO₃-(0.4) PbTiO₃ (BFPT) dopado com diferentes percentuais de La (1%, 6%, 8%, 10%, 20% e 30%), variando a temperatura com o passar do tempo, bem como obter as curvas de histerese ferroelétrica. Nas primeiras caracterizações, pelo método da resistividade elétrica, notou-se que algumas amostras apresentaram transição estrutural, acompanhada de uma transição de ferroelétrica para paraelétrica, a uma temperatura específica denominada temperatura de Curie. Essa temperatura foi caracterizada em 4 das 7 amostras (0%, 6%, 10% e 20%). Dessas 4 amostras somente 3 tiveram uma caracterização precisa, devido ao formato das curvas, pois a amostra de 6% apresenta alguma interferência na transição. Na verificação das curvas hiteréticas, notou-se que duas das amostras apresentaram-se de grande interesse científico, por possuírem a maior polarização remanescente com relação às demais.

Palavras-chave: Multiferróico, Piezelétrico, Ferroelétrico, Magnetoelétrico e Condutividade.

ABSTRACT

Multiferroics properties of materials, are of great interest in technological development, because the new possibilities in the construction of electronic devices and multipurpose styling, such as memories, detectors, among others. This study sought to characterize the electric resistivity curves and electric conductivity of the compound (0.6)BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃ (BFPT) doped with different percentages of La (1%, 6%, 8%, 10%, 20% and 30%), varying the temperature over time, like this obtain ferroelectric hysteresis curves. The first characterizations, by electrical resistivity method, it was noted that some samples showed structural transition, accompanied by a ferroelectric transition to paraelectric, to a specific temperature called the Curie temperature. This temperature was characterized in 4 of the 7 samples (0%, 6%, 10% and 20%). Of these 4 samples, only 3 had a precise characterization, due to the shape of the curves, because 6% sample presents some interference at the transition. On verification of hysteretics curves, it was noted that two of the samples were of great scientific interest, because they have the largest remnant polarization with respect to others.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de célula unitária definindo os parâmetros de
rede4
Figura 2 - Os 14 tipos distintos de redes Bravais em três dimensões 5
Figura 3 - Curvas características de magnetização. (a) Para- ,Antiferro- e
Diamagnético e (b) Ferromagnético. ^{12; 14}
Figura 4 - Relação de ordenamento dos dipolos magnéticos com a fase
magnética. ¹²
Figura 5 - Curva de histerese ferroelétrica11
Figura 6 - (a) amostra BFPT-L prensada em pastilha e pintada de modo
que a amostra venha se tornar um capacitor dielétrico; (b) Forno de Kanthal
utilizado para efetuar as medidas de resistividade14
Figura 7 - Esquema de montagem experimental para obtenção das curvas
de histerese ferroelétrica utilizando o circuito Sawyer-Tower
Figura 8 - Os gráficos apresentam os valores obtidos da resistividade (a)
e condutividade (b) para diferentes percentuais do dopante La em função da
temperatura T (ºC)16
Figura 9 - O Gráficos (a) e (b) correspondem as curvas de resistividade e
condutividade respectivamente com a aplicação de um campo magnético de 0,2
Т17
Figura 10 - Temperatura de transição de fase nas curvas de condutividade
em função da temperatura no composto BFPT sem o dopante (a), dopado com
10% La (b) e dopado com 20% La (c), com (preto) e sem (vermelho) a aplicação
de campo magnético

Figura 12 - Obtenção das curvas de ajuste de condutividade para as amostras que possuem transição de fase evidente, pelo método de Arrhenius. (a) BFPT "puro", (b) BFPT a 06% La, (c) BFPT a 10% La e (d) BFPT a 20 % La.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os 7 tipos distintos de sistemas	3
Tabela 2 - Parâmetros obtidos da curva de ajuste de Arrhenius para caoamostra, antes e após aplicação de campo.2	la 24
Tabela 3 - Polarização Remanescente (Pr), Polarização de Saturação (Ps) Campo Coercitivo (Ec) obtidos em diferentes percentuais do dopante La r composto BFPT	e 10 26

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	. v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
1. INTRODUÇÃO	.1
2. OBJETIVOS	.2
 2.1. OBJETIVO GERAL 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2 3 מ
	.0
3.1. ESTRUTURA CRISTALINA	3
3.2. PROPRIEDADES FERRÓICAS	6
3.2.1. FASES MAGNÉTICAS	6
3.2.2. FERROELETRICIDADE	9
3.2.3. PROPRIEDADES RESISTIVAS E CONDUTIVAS	12 3
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES1	15
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO MAGNETO-ELÉTRICO PELO MÉTODO DA RESISTIVIDADE 1	15
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA HISTERESE FERROELÉTRICA PELO MÉTODO SAWYER-TOWER	24
6. CONCLUSÕES2	28
7. PERSPECTIVAS	30
8. REFERENCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por novas tecnologias tem movido a comunidade científica e industrial.¹ Tal busca se concentra na inovação de dispositivos do dia-a-dia das pessoas, pensados para proporcionar-lhes maior conforto e comodidade. No entanto, para continuar avançando tornou-se necessário o desenvolvimento primário de materiais com propriedades específicas que possam ser utilizados para melhorar o desempenho, miniaturizar e, principalmente, reduzir os custos de tais dispositivos. Neste sentido, os materiais multifuncionais têm surgido como potenciais candidatos para suprir boa parte dessas necessidades. Isso se deve ao fato de que os materiais multifuncionais apresentam duas ou mais propriedades, as quais podem ser aplicadas, separadamente ou simultaneamente, na confecção de um mesmo dispositivo, o que deve reduzir seus custos, melhorar seu desempenho e diminuir suas dimensões. Dentre a classe de materiais multifuncionais encontram-se aqueles que possuem duas ou mais ordens ferróicas, denominados multiferróicos.

As ordens ferróicas que um material multiferróico pode possuir são: a ferroeletricidade, o ferro/antiferromagnetismo e/ou a ferroelasticidade.² Um material que apresente ordenamento ferroelétrico simultaneamente a ordens magnéticas é chamado de magnetoelétrico.³ Esse material, por sua vez, pode ser utilizado para confeccionar avançados dispositivos de armazenamento de dados (como as memórias para computadores), no qual ambas as ordens são utilizadas, duplicando a capacidade de armazenamento.⁴ Tais dispositivos, confeccionados com materiais magnetoelétricos, teriam velocidades de comunicação maiores que os dispositivos convencionais.

A capacidade de armazenamento de dados poderá ser redobrada nesses dispositivos devido ao armazenamento de dados magnéticos e elétricos em um mesmo *"cluster*". De fato, nos materiais em que o acoplamento magnetoelétrico ocorre, um campo magnético ou um campo elétrico, aplicado externamente, pode reorientar ordens magnéticas e elétricas simultaneamente e ambas as ordens podem ser alocadas em um mesmo espaço físico.

Atualmente os materiais compostos por BiFeO₃ estão sendo apontados como possíveis candidatos para as aplicações magnetoelétricas, tornando-se foco de inúmeras pesquisas dessa área.⁵ No entanto, suas respostas magnéticas, elétricas e, consequentemente, magnetoelétricas ainda são limitadas para uso nos dispositivos citados. Um candidato promissor para essas aplicações é o composto (0,6)BiFeO₃-(0,4)PbTiO₃ (BFPT), o qual, dopado com La (BFPT-L), apresenta boas perspectivas para a confecção dos dispositivos magnetoelétricas, elétricas e magnéticas (ordens antiferromagnética e weakferromagnética),⁸ todas estáveis a altas temperaturas e completamente controláveis/ajustáveis com a adição de La, que o credencia para as aplicações nessa área.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Caracterizar o acoplamento magnetoelétrico nos compostos BiFeO3-PbTiO3 dopado com diferentes concentrações de La (BFPT-L) a partir das medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e do campo magnético aplicado;

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Medir a corrente, resistência e resistividade dos compostos BFPT-L em temperatura ambiente;
- b) Medir a corrente, resistência e resistividade dos compostos BFPT-L em função da temperatura;
- Medir a corrente, resistência e resistividade dos compostos BFPT-L em função da temperatura e do campo magnético aplicado;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ESTRUTURA CRISTALINA

O mundo das cerâmicas é composto por estruturas cristalinas, as quais, são descritas por células unitárias que são pedaços periódicos que se repetem em toda estrutura, esses pedaços, justamente por serem periódicos, descrevem toda a estrutura cristalina. Essas células unitárias são definidas por alguns parâmetros, denominados parâmetros de rede. A Figura 1 mostra como a geometria de uma célula unitária é definida através de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, *a*, *b* e *c*, e os ângulos entre os eixos α , β e γ fazendo diferentes combinações desses parâmetros os pontos da rede podem assumir até 7 grupos pontuais distintos (**Tabela 1**), onde qualquer estrutura cristalina está situada dentro de um dos sete sistemas cristalinos. Quando se reduz a restrição para as operações pontuais e considerando o grupo completo de simetria de rede, surgem os *14* tipos distintos de rede como podemos ver na Figura 2.



Figura 1 - Representação de célula unitária definindo os parâmetros de rede.

Tabela 1 – A tabela indica os 7 tipos distintos de sistemas que podem existir de acordo com os parâmetros de rede e os ângulos.

Sistema	Número de redes	Parâmetros de rede	Ângulo
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^o\neq\beta$
Ortorrômbico	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^o$
Cúbico	3	a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma=90^o$
Trigonal	1	a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma<120^o,90^o$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=90^o, \gamma=120^o$

Essas redes são chamadas de Bravais. Uma rede de Bravais, do ponto de vista da simetria, representa as especificações de todas as operações que preservam a distância entre todos os pontos da rede que transformam a rede nela própria, ou seja, corresponde a uma repetição de células unitárias.^{9; 10}



Figura 2 - Os 14 tipos distintos de redes Bravais em três dimensões.

Na Figura 2 observa-se os 14 tipos de estruturas que um material cristalino pode apresentar. O BFPT (junção de ferrita de bismuto com titanato de chumbo), como pode-se observar em caracterizações anteriores, apresenta estrutura tetragonal numa junção com a estrutura Romboédrica na adição de La em um de seus vértices.¹¹

3.2. PROPRIEDADES FERRÓICAS

3.2.1. FASES MAGNÉTICAS

A origem dos fenômenos magnéticos, advinda das propriedades magnéticas, adquiridas por um material que possuem elétrons desemparelhados, surge de duas formas: através do movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo, e pelo *spin* do elétron. Quando um campo magnético externo **H** é aplicado em um material, a resposta que material fornece após aplicação desse campo, é chamada de indução magnética **B**. Os *spins* dos elétrons tendem a se orientar na direção do campo aplicado gerando momentos de dipolos magnéticos induzidos (**m**). Podemos definir a magnetização (**M**) como sendo a soma dos momentos de dipolo magnético de um volume V dividido por esse volume V ^{10; 12; 13}:

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i} m_i \tag{01}$$

A relação entre *H*, *B* e *M* é escrita como (em SI):

$$B = \mu_0(H + M)$$
(02)

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Essa propriedade nos indica o quanto o material é permeável a um campo magnético aplicado.

Outra propriedade magnética importante em um material é a susceptibilidade magnética (χ) que é dada por:

$$M = \chi H \tag{03}$$

A susceptibilidade magnética indica a capacidade de um dado material magnetizar-se sob ação de um campo magnético aplicado.



Figura 3 - Curvas características de magnetização. (a) Para- ,Antiferro- e Diamagnético e (b) Ferromagnético.^{12; 14}

A Figura 3-(a) mostra a relação da magnetização com o campo aplicado para materiais que apresentam propriedades paramagnéticas, antiferromagnéticas ou diamagnéticas. Uma informação importante que podemos obter dessas curvas é que esses materiais só apresentam magnetização, positiva ou negativa, quando há campo externo aplicado, que está diretamente relacionado com a susceptibilidade magnética. Removendo o campo, o material perde sua magnetização devido a agitação térmica. Já nos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos (Figura 3-(b)) ocorre a saturação da magnetização acima de um determinado valor de campo, ou seja a orientação dos dipolos assumem valor máximo. Uma vez removido o campo, ainda haverá magnetização no material, esta recebe o nome de Magnetização Remanescente. A curva que descreve esse fenômeno é denominada de curva de Histerese (Figura 3 – (b)).

Nos materiais paramagnéticos os momentos de dipolo estão fracamente acoplados, e por isso a orientação sofre uma forte influência da temperatura do sistema. Devido a isso, ocorre desalinhamento dos momentos de dipolos magnéticos naturalmente, como está mostrado na Figura 4-(a). Para os materiais antiferromagnéticos, existem duas redes com momentos iguais, mas opostos, o que fazendo com que o momento total seja nulo. A Figura 4-(b) mostra esse tipo de ordenamento.^{8; 9; 12; 14}

Os materiais antiferromagnéticos apresentam essa configuração até uma determinada temperatura. Acima dessa temperatura ocorre a transição da fase antiferromagnética para a paramagnética, essa temperatura é conhecida como temperatura de Néel (T_N). ^{8; 9}

A susceptibilidade abaixo de T_N depende do ângulo entre a direção da magnetização espontânea das sub-redes e a direção do campo **H**. Paralela a essa direção, a magnetização resultante ocorre devido ao aumento da magnetização em uma das sub-redes e diminuição na outra. Na direção perpendicular, ocorre uma rotação dos momentos e surge uma magnetização resultante na direção do campo **H**. Assim, a magnetização resultante é a média de todas as possíveis orientações.^{8; 12; 13}



Figura 4 - Relação de ordenamento dos dipolos magnéticos com a fase magnética.¹²

Para os ferromagnéticos os momentos de dipolo magnético dos átomos tendem a se alinhar todos na mesma direção, como é observado na Figura 4-(c). Os materiais ferromagnéticos possuem algumas regiões conhecidas como domínios ferromagnéticos. Cada região possui um momento de dipolo magnético, gerado por *spins* que apontam em uma mesma direção. O processo de magnetização ocorre quando todos os domínios se orientam na mesma direção.^{12; 15} Os materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos quando atingem uma determinada temperatura, conhecida como Temperatura de Curie (Tc), que varia de material para material. A temperatura de Curie separa a fase ferromagnética (T < Tc) da fase paramagnética (T > Tc).⁹

Os materiais ferrimagnéticos, tal qual os antiferromagnéticos, possuem subredes com momentos de dipolo opostos, mas possuem a magnetização de uma subrede maior que a orientada no sentido oposto, existindo assim, uma magnetização resultante.¹⁶ O ordenamento dos momentos de dipolos podem ser vistos na Figura 4-(d).

3.2.2. FERROELETRICIDADE

Todos os materiais possuem um caráter isolante, que pode ser mais ou menos pronunciado quando submetidos a um campo elétrico externo. Estes materiais podem apresentar momentos de dipolos (ρ) intrínsecos que podem ser orientados na direção do campo externo, pois os dipolos sofrem a ação de forças elétricas que causam torques que tendem a orientar os vetores momento de dipolo na mesma direção e sentido do campo externo aplicado. A temperatura do sistema influencia nessa orientação, mas no sentido de perturbar esse alinhamento.⁹ Nesse alinhamento, mesmo que não seja de todos os dipolos, a soma deles levará a

um momento de dipolo resultante. Dividindo esta grandeza pelo volume *V* do material, obtemos:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i} \rho_i \tag{04}$$

onde *P* é a polarização elétrica. Ou seja, quando não há aplicação de um campo elétrico, os momentos de dipolo são orientados aleatoriamente, assim *P*= 0; e quando aplicando um campo elétrico, a orientação dos dipolos assume valor diferente de zero $P \neq 0.^{13}$

A soma vetorial dos campos elétricos gerados por cada dipolo produz um campo elétrico E_d . Esse campo possui a mesma direção do campo externo, diferindo apenas no sentido, assim, diminuindo o valor do campo elétrico no interior do material dielétrico.¹⁶

No caso de materiais que não possuem momentos de dipolo intrínsecos, por serem formados por moléculas apolares, quando inserido um campo externo haverá uma deformação na estrutura destas moléculas, induzindo um momento de dipolo elétrico que será alinhado ao campo externo, surgindo dessa forma uma polarização *P* no material.¹⁵ Como todos os materiais são formados por átomos, logo todos irão responder a um campo elétrico externo.¹³



Figura 5 - Curva de histerese ferroelétrica.

Alguns materiais dielétricos podem ser polarizados com o campo elétrico externo aplicado, no entanto, quando este campo é desligado a polarização se anula, nesse caso os materiais possuem um comportamento de um dielétrico linear. Alguns materiais não perdem sua polarização após a aplicação de um campo externo, resultando numa polarização remanescente. Esses materiais são conhecidos como ferroelétricos. A Figura 5 descreve esse tipo de comportamento.

No ponto zero (0) da Figura 5, os momentos se encontram ordenados aleatoriamente, de forma que não há polarização resultante. Aplicando-se um campo externo *E*, esses momentos começam a alterar as suas orientações e na medida em que o campo aumenta, os momentos tendem a se alinhar ao campo, como pode ser visto no ponto 3, até finalmente todos os momentos se alinharem ao campo, ponto 4, chamado de Polarização de Saturação (P_s). Quando reduzimos o campo aplicado a zero, resulta numa polarização remanescente (P_R), como pode ser observado no

ponto 6. Para a polarização ser anulada, deve-se que aplicar um campo contrário à mesma, de forma a deixar os dipolos orientados em direções aleatórias, esse campo deve possui intensidade do campo coercitivo (E_c) ponto 12 na figura.¹³

3.2.3. PROPRIEDADES RESISTIVAS E CONDUTIVAS

Sabe-se que todos os materiais possuem propriedade resistivas. A maioria pode ser calculada pela equação **(05)**, onde ao passar uma corrente elétrica sob esse material, haverá uma limitação dessa passagem, isso ocorre devido à resistência que o material oferece. Essa resistência (R em ohm (Ω)) é proporcional a diferença de potencial nos terminais (V em volt (V)) do material e inversamente proporcional a corrente elétrica (i em ampère (A)) que passa pelo material.¹³

$$R = \frac{V}{i} \tag{05}$$

Cada material terá uma resistência específica que se relaciona com uma propriedade resistiva intrínseca ao material, denominada de resistividade (ρ dado em (Ω m)) que é calculada através da equação **06**, (com A sendo a área transversal do material e l o comprimento). A resistividade está associada a uma taxa de colisão dos elétrons com os átomos do material, quanto maior for essa taxa maior será a resistividade.

$$\rho = R \frac{A}{l} \tag{06}$$

Ao contrário da resistividade, existe uma outra propriedade física que calcula a taxa de elétrons que é conduzida pela amostra, a condutividade (σ). Essa propriedade é dada pela equação **07**, nota-se nessa equação uma semelhança com a condutância que é dado pelo inverso da resistência, sabe-se que a unidade no SI (Sistema Internacional de Unidades) da condutância é o siemens (s) onde 1 s equivale a 1 Ω^{-1} . Como a resistividade é dado por (Ω m), a condutividade será dada por Ω^{-1} m⁻¹ e como 1 s = 1/ Ω , por tanto, σ terá unidade igual a (s/m).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{07}$$

Uma das propriedades da condutividade é que ela tende a aumenta com o aumento da temperatura, devido justamente as taxas de "colisões" que ocorrem internamente, a equação que descreve esse aumento da condutividade da amostra é a equação de Arrhenius (equação **08**), onde nesse caso A corresponde a um parâmetro condutivo a uma temperatura inicial, E_a corresponde a energia de ativação da amostra, onde essa seria a energia necessária para a amostra conduzir corrente elétrica, R é a constante universal dos gases (R= 8,31 $^{J}/_{mol} \cdot K$) e T é a temperatura dada em kelvin.¹⁷

$$\sigma = A e^{E_a/RT} \tag{08}$$

4. METODOLOGIA

As medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e do campo magnético externo aplicado, a uma corrente continua (DC), foram realizadas no laboratório de caracterização do Grupo de Física Aplicada em Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual do Centro-Oeste (GFAMa/DeFis/Unicentro). Os compostos BFPT-L, estando na forma de corpos cerâmicos (~ 1 mm de espessura e ~ 10 mm de diâmetro Figura 6 - (a)), fabricados em trabalhos anteriores¹¹, foram submetidos a variação de temperatura (de ambiente a ~ 400 °C). As medidas forão controladas por um forno tubular de Kanthal com um

campo externo aplicado (~ 2000 Oe ou 0,2 T) por dois imãs permanentes de Ne₂Fe₁₄B, para verificar uma possível relação da resistividade com o campo magnético aplicado. Simultaneamente, as propriedades elétricas (resistência, corrente, resistividade, etc.) foram monitoradas por um multímetro Agilent, 5 / $\frac{1}{2}$ dígitos 34405A.



Figura 6 - (a) amostra BFPT-L prensada em pastilha e pintada de modo que a amostra venha se tornar um capacitor dielétrico; (b) Forno de Kanthal utilizado para efetuar as medidas de resistividade.

Os compostos BFPT-L, em seguida foram submetidos a variação de campos elétricos controlados por um gerador de funções e uma fonte amplificadora Trek ligados a um circuito externo, denominado de circuito Sawyer-Tower. Os sinais de entrada na amostra e de saída foram monitorados simultaneamente por um osciloscópio controlado e monitorado via computador.¹¹



Figura 7 - Esquema de montagem experimental para obtenção das curvas de histerese ferroelétrica utilizando o circuito Sawyer-Tower.⁹

A Figura 7 ilustra o esquema de montagem utilizado para a obtenção das curvas de histerese ferroelétrica, onde basicamente obtém-se a diferença dos sinais oscilantes da base, com o que passa pela amostra, o sinal inserido pelo gerador de funções é amplificado 10⁴ vezes pelo amplificador Trek. Esse tem sua amplitude reduzida pelo circuito Sawyer-Tower, o qual possui a funcionalidade de alterar o sinal, através de um conjunto de capacitores ligados a resistores que possibilitam ao ajuste da curva em cada canal. A amostra, devido à baixa rigidez dielétrica do ar (cerca de 10⁴ V/cm), foi submersa em um óleo de silicone incolor com rigidez dielétrica elevada, impedindo fugas de corrente, devido ao rompimento dessa rigidez.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO MAGNETO-ELÉTRICO PELO MÉTODO DA RESISTIVIDADE.

Inicialmente foram efetuadas as medidas de resistência em função da temperatura e utilizando as dimensões das amostras, calculou-se os valores da resistividade. Em seguida, plotou-se um gráfico da dependência da resistividade com a temperatura para cada amostra, como observado na Figura 8 (a). Nota-se que a resistividade não apresenta dependência linear com a temperatura e com a concentração de La, pois para 8% e para a amostra pura (sLa), obteve-se uma resistividade muito diferente para a mesma temperatura. Ainda que entre as mesmas, se encontram as curvas com concentrações maiores de La como no caso da curva que descreve a concentração de 30% de La, assim as curvas não obedecem a concentração de La. Na Figura 8 (b) são observadas as curvas de condutividade das amostras das quais se obtém as mudanças de fase da amostra, apresentando-se com curvas crescentes de condutividade com o aumentar da temperatura, assim é possível

verificar a amostra que mais conduziu correspondente ao BFPT-L com dopagem de 8%.



Figura 8 - Os gráficos apresentam os valores obtidos da resistividade (a) e condutividade (b) para diferentes percentuais do dopante La em função da temperatura T (°C).

Numa análise qualitativa, as curvas possuem uma aparência bem comportada com relação ao a variação da resistividade com função da temperatura. A princípio nota-se uma exceção para o composto BFPT com dopagem de 20% de Lantânio pois essa, apresenta um comportamento peculiar com relação das outras, pois nota-se que a função que a descreve deve apresentar uma concavidade com uma abertura menor em relação as demais.



Figura 9 - Os Gráficos (a) e (b) correspondem as curvas de resistividade e condutividade respectivamente com a aplicação de um campo magnético de 0,2 T.

As medidas efetuadas que envolvem a aplicação de um campo magnético demonstraram gráficos semelhantes, como mostram as Figura 9 (a) e (b) para as curvas de resistividade e condutividade, respectivamente. Se compararmos as curvas obtidas na Figura 8 com a Figura 9, nota-se que as curvas são semelhantes quanto a sua forma, mas ocorre uma modificação na resistividade com aplicação do campo magnético.



Figura 10 - Temperatura de transição de fase nas curvas de condutividade em função da temperatura no composto BFPT sem o dopante (a), dopado com 10% La (b) e dopado com 20% La (c), com (preto) e sem (vermelho) a aplicação de campo magnético.

Percebe-se também, que nas curvas de condutividade existe uma espécie de degrau, como se observa nos gráficos presentes na Figura 10 (a), (b) e (c). Esse degrau decorre de uma mudança estrutural na amostra em uma temperatura específica denominada de temperatura de transição de fase ou temperatura de Curie, sendo essa então, caracterizada por esse meio. Na Figura 10-(a) para o composto puro nota-se a maior temperatura de Curie (380,4°C), na Figura 10-(c) observa-se uma maior variação de temperatura para ambos os pontos de transição de fase sendo a mesma de 22,1 °C, quando comparado com as demais amostras que obtiveram transição de fase visível.

Efetuando-se as correções para a temperatura a qual deve-se apresentar no sistema internacional de unidades (SI), e traçando a curva de ajuste de Arrhenius obteve-se os parâmetros "A"(condutividade a uma temperatura inicial) e E_a (energia de ativação da amostra). As Figura 11 e Figura 12 demonstram os ajustes de Arrhenius obtidos para cada amostra. Na Figura 11 estão ilustrados os ajuste obtidos para as amostras que não foi observado a temperatura de Curie, nota-se nessa curvas que o coeficiente R² não ficou abaixo de 99% o que significa que as curvas de Arrhenius ajustaram-se adequadamente aos dados, porem nota-se na Figura 11-(a) pequenos desvios na curva de ajuste com relação aos dados, acredita-se que esse desvio possa estar relacionado com o deslocamento iônico da amostra, que só poderá ser discutido com maior clareza em trabalhos futuros, nota-se também que o erro do parâmetro de condutividade "A" em todas as amostras apresentam uma ordem de grandeza menor que a medida, por exemplo se a medida possui ordem de grandeza 10⁻⁹ o erro apresentará ordem de grandeza 10⁻¹⁰ como o caso da Figura 11-(b).



Figura 11 - Ajustes de Arrhenius para as curvas de BFPT (a) 01% La, (b) 08% La e (c) 30% La.



Figura 12 - Obtenção das curvas de ajuste de condutividade para as amostras que possuem transição de fase evidente, pelo método de Arrhenius. (a) BFPT "puro", (b) BFPT a 06% La, (c) BFPT a 10% La e (d) BFPT a 20 % La.

Na Figura 12 foram obtidas as curvas de ajuste para as amostras que sofreram transição de fase, as curvas só foram traçadas antes da transição de fase, pois na tentativa de traçar as curvas pós transição, notou-se elevado erro, o que sugeriu a possibilidade de um segundo comportamento matemático. Esse comportamento pode ser devido a existência de uma segunda curva que somada com o ajuste de Arrhenius que possa descrever as propriedades físicas que estão envolvidas.

As Figura 13 e Figura 14, correspondem aos ajustes obtidos para as mesmas amostras, com o diferencial da aplicação do campo magnético externo de 2000 Oe.



Figura 13 - Ajuste de Arrhenius aplicado as amostras que não sofreram transição de fase após aplicação de campo magnético externo.



Figura 14 - Ajuste de Arrhenius aplicado as curvas que obtiveram transição de fase após aplicação de campo magnético externo.

Uma vez obtidos os ajustes e os parâmetros, notou-se com a aplicação de um campo magnético externo, o parâmetro condutivo ("A") das amostras dopadas foi alterado significativamente (Tabela 2). A amostra "pura" reduziu drasticamente seu parâmetro condutivo passando da ordem de grandeza de 10³ para a ordem de 10⁻¹⁴(s/m). Quanto a energia de ativação, notou-se que a mesma oscilou, hora aumentando hora diminuindo, o que sugere que cada amostra terá um comportamento característico a cada concentração de La. Os dados da Tabela 2 também sugerem que o parâmetro condutivo é o que sofre maior modificação com a aplicação de campo magnético, pois na maioria das amostras nota-se que a energia de ativação não teve variação elevada. A única amostra que apresentou comportamento diferenciado foi a

de 6% do dopante pois essa, reduziu o parâmetro condutivo de 9,80 x 10⁻¹³ s/m para 4,53 x 10⁻¹³ s/m com a aplicação de campo magnético externo.

BFPT - (%)L	Parâmetros aplicação de H	sem a	Parâmetros aplicação d	com a e H
	A(s/m)	Ea(J/mol)	A(s/m)	Ea(J/mol)
0	2729,69	-1,1E05	4,58E-14	0,2405
1	4,39 E-10	0,1739	9,83E-10	0,1681
6	9,80 E-13	0,3468	4,53E-13	0,3586
8	6,87 E-09	0,166	8,83E-09	0,1636
10	8,28E-14	0,2949	2,00E-13	0,2789
20	3,03 E-12	0,2399	3,64E-12	0,2472
30	2,19 E-11	0,2336	3,28E-11	0,2291

Tabela 2 - Parâmetros obtidos da curva de ajuste de Arrhenius para cada amostra, antes e após a<u>plicação de campo.</u>

Nota: 1 - "A" define o parâmetro de condutividade a uma temperatura T inicial e E_a corresponde a energia de ativação.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA HISTERESE FERROELÉTRICA PELO MÉTODO SAWYER-TOWER

Nas medidas efetuadas em laboratório, utilizando-se o circuito Sawyer-Tower, com a aplicação de um campo elétrico variável com oscilação de 21 Hz, obteve-se as curvas de histerese ferroelétrica (a, b, c, d, e, f, g) presentes na Figura 15. Na Figura 15 - (a) obteve-se a curva de histerese ferroelétrica para o composto de BFPT "puro" como base de comparação, pois essa curva já é conhecida⁷. Nas curvas com o adicional do dopante La na Figura 15 – (b) a 1%, (c) a 6%, (d) a 8%, (e) a 10%, (f) a 20% e (g) a 30%, notou-se uma abertura das curvas de histerese, o que demonstra um comportamento ferroelétrico. Essa abertura assume valor máximo para a amostra na concentração de 8% de La, em seguida, ocorre uma queda brusca da polarização remanescente para as concentrações maiores que 8%. A Figura 15 – (h) traz comparações da polarização remanescente em relação ao percentual do dopante, nota-se que, as amostras com as dopagens de 6 e 8% possuem a formação das



curvas mais próxima do PZT, o qual é amplamente utilizado nas indústrias de eletrônicos.¹⁸

Figura 15 - Curvas de histerese ferroelétricas obtidas para o BFPT-L com oscilação de campo elétrico a 21 Hz nas concentrações: (a) 0%, (b) 1%, (c) 6%, (d) 8%, (e) 10%, (f) 20% e (g) 30% do dopante La. Na figura (h), comparações de polarização remanescente para cada concentração do dopante.

A curva obtida na Figura 15 – (g) referente a amostra de 30% do dopante, demonstrou certa imprecisão na obtenção da polarização de saturação, pois de fato essa amostra torna-se condutiva facilmente, sendo por esse motivo, sensível a pequenas variações de campo elétrico inserido.

A Tabela 3 indica os valores obtidos de polarização remanescente, polarização de saturação e campo coercitivo para o composto BFPT a cada concentração do dopante La. Nota-se claramente que o composto dopado nas concentrações de 6% e 8% foram as concentrações que apresentaram significativamente as maiores polarizações remanescente e de saturação, onde o de 6% obteve polarização remanescente de 6,466 μ C/cm² e 6,790 μ C/cm² de polarização de saturação, onde o campo coercitivo obtido apresenta o valor de 17,524 kV/cm.

Tabela 3 - Polarização	Remanescente (P _r),	Polarização de	Saturação (P _s)	e Campo
Coercitivo (E _c) obtidos em difere	entes percentuais do	dopante La no c	omposto BFPT.	

BFPT-L (%)	Pr (μC/cm²)	P₅ (µC/cm²)	Ec (kV/cm)
0	0,809	1,184	34,286
1	0,130	0,379	12,267
6	6,466	6,790	17,524
8	11,271	14,952	23,448
10	0,542	4,246	4,869
20	0,084	0,202	6,000
30	0,003		5,000

A amostra com percentual de 8% do dopante (Tabela 3) foi a que obteve melhores resultados, pois essa caracteriza 11,271 μ C/cm² para a polarização remanescente, sendo essa a maior polarização remanescente obtida, e a que melhor se aproxima da polarização remanescente do PZT (17,0 μ C/cm²)¹⁸. Nessa concentração de La, também obteve-se a maior polarização de saturação com 14,952 μ C/cm² ainda abaixo da polarização de saturação do PZT (21, 0 μ C/cm²)¹⁸, o campo coercitivo obtido foi de 23, 448 kV/cm superando significativamente o campo coercitivo do PZT (11,0 kV/cm)¹⁸. Nota-se nessa tabela que se for fabricado um dispositivo de detecção de vibração com o composto na concentração de 8% do dopante, possuiria maior resolução, quando comparado com as demais amostras, justamente por se aproximar do comportamento do PZT, material esse, que vem sendo usado largamente no mercado.

Efetuando-se a construção gráfica do campo coercitivo e da polarização de saturação em função da concentração de La no composto, como mostra respectivamente a Figura 16 – (a) e a Figura 16 – (b), observa-se a formação de um pico no campo coercitivo E_c e também na polarização de saturação P_s . Na Figura 16 – (a) percebe-se que o campo coercitivo do BFPT intrínseco é o que apresenta maior valor, o que nota-se claramente na Tabela 3, E_c = 34, 286 kV/cm, e a medida que foi adicionado o dopante, o campo coercitivo diminui o seu valor em um degrau e retoma a subida até atingir seu valor máximo a 8% do dopante, voltando a cair, o que sugere a modificação dos parâmetros de rede em função da concentração de La.

A Figura 16 – (b) apresenta um formato que curiosamente é semelhante à Figura 15 – (h), propondo assim, a existência de certa simetria entre a polarização remanescente e a polarização de saturação em função da concentração de La.



Figura 16 - Campo coercitivo E_c (a) e polarização de saturação P_s (b) em função da concentração do dopante La.

Mesmo apresentando valores diferente do PZT, a amostra que mais se aproximou em semelhança quanto ao tipo de curva, foi o composto BFPT com a dopagem de 8% de La. Devido a isso, esse composto seria um forte candidato na confecção de um dispositivo similar aos dispositivos que utilizam o PZT como material.

6. CONCLUSÕES

Nesse estudo foram obtidas as curvas características da resistividade e da condutividade do BFPT com diferentes percentuais de dopagem com La, com e sem

a aplicação de um campo magnético externo. Nas curvas de condutividade, observouse um ponto de transição de fase causado pela mudança estrutural da amostra, onde este ponto se apresenta em uma temperatura acima de 300 °C, ideal para a construção de dispositivos de armazenamento baseados em campos magnéticos, pois não haveria perdas de informação devido a temperatura.

Nota-se também que algumas amostras não apresentaram de forma evidente a temperatura de Curie, como por exemplo os compostos dopados com 30%, 8% e 1% de La. No composto dopado com 20% de La, obteve-se a maior variação de temperatura quando comparada as curvas com e sem a aplicação de um campo magnético, isso pode ter ocorrido devido a uma ou mais mudanças na estrutura do composto, em que o mesmo deve ser reanalisado e maiores conclusões sobre o mesmo só poderão ser discutidos em trabalhos futuros. Notou-se também, que a aplicação de um campo magnético externo, altera o parâmetro condutivo ("A") das amostras dopadas (Tabela 2).

Com base nos resultados obtidos, verificou-se também que os compostos BFPT dopados nas concentrações de 6% e 8%, possuem as maiores polarizações remanescentes, 6,466 μ C/cm² e 11,271 μ C/cm² respectivamente. Os mesmos possuíem maior polarização de saturação (respectivamente, 6,790 μ C/cm² e 14,952 μ C/cm²) entre os demais. Sendo que o composto na concentração de 8% de La apresentou um campo coercitivo de 23,448 kV/cm, esse valor foi o maior entre os compostos dopados aqui estudados.

Devido a esses valores obtidos, o composto BFPT nas dopagens de 6% e 8%, são fortes candidatos para a construção de um dispositivo de efeito de campo elétrico, principalmente em dispositivos detectores.

7. PERSPECTIVAS

Como objetivos para trabalhos futuros, necessita-se definir uma curva de ajuste pós transição de fase para a condutividade nas amostras, além de verificar as dependências com a condução iônica. É de extremo interesse quantificar a temperatura de Curie na amostra de 8% e reduzir a incerteza na transição de fase na amostra de 6%. Necessita-se também verificar as densidades das amostras verificando as DRX das mesmas.

Como trabalho futuro tem-se uma possível confecção de um dispositivo detector de campo, e ou, um transistor de efeito de campo magnético, pois nota-se uma variação considerável nos parâmetros condutivos das amostras com a aplicação de um campo magnético externo.

8. REFERENCIAS

- 1 VANVLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. S. Paulo, Brasil: Edgar Blücher Ltda 1973.
- 2 RAMESH, R.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. Nat Mater, v. 6, n. 1, p. 21-29, 01//print 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1038/nmat1805 >.
- 3 EERENSTEIN, W. et al. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. **Nat Mater,** v. 6, n. 5, p. 348-351, 05//print 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1038/nmat1886 >.
- BASLETIC, M. et al. Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAIO3/SrTiO3 heterostructures. Nat Mater, v. 7, n. 8, p. 621-625, 08//print 2008. ISSN 1476-1122. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1038/nmat2223 >.
- 5 SEIDEL, J. et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. **Nat Mater,** v. 8, n. 3, p. 229-234, 03//print 2009. ISSN 1476-1122. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1038/nmat2373 >.
- 6 WANG, N. et al. Multiferroic properties of modified BiFeO3-PbTiO3 based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization. **Physical Review B,** v. 72, n. 10, p. 104434, 09/28/ 2005. Disponível em: < http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.104434 >.
- FREITAS, V. F. et al. Synthesis and multiferroism in mechanically processed BiFeO3–PbTiO3 ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 31, n. 15, p. 2965-2973, 12// 2011. ISSN 0955-2219. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911003475 >.
- CÓTICA, L. F. et al. Ferroic states in La doped BiFeO3-PbTiO3 multiferroic compounds. Journal of Applied Physics, v. 111, n. 11, p. 114105, 2012. Disponível em: <
 http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/111/11/10.1063/1.4729288 >.
- 9 **KITTEL, C. Introduction to solid state physics**. Rio de Janeiro-RJ: Guanabara Dois S.A. 2005.
- 10 WEST, A. R. Solid State Chemistry and its Applications . West Sussex: Wiley 1984.

- 11 FREITAS, V. F. O Composto *BiFeO3-PbTiO3* Dopado com *La*:Relações propriedade/estruturaO Composto BiFeO3-PbTiO3 Dopado com La: Relações propriedade/estrutura. 2011. 198 (Doutorado). Física UEM, Maringá, PR, Brasil.
- 12 SPALDIN, N. A. Magnetic Materials. Fundamentals and Divice Applications . Cambridge: University Press 2003.
- 13 MACHADO, K. D. Teoria do Eletromagnetismo . Ponta Grossa: UEPG 2005.
- 14 RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. Revista Brasileira do Ensino de Física. 22 2000.
- 15 LIU, Y.; SELLMYER, D. D.; SHINDO, D. Handbook of Advanced Magnetic Materials. [S.I.]: Springer. 1 2006.
- 16 SANTOS, G. M. ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE CERÂMICAS DO COMPOSTO MULTIFERROICO FeAIO 3. 2012. 96 (mestrado). FÍSICA, Maringá, UEM.
- 17 KAWASAKI, J. M. **Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e a 600°C**. 1992. 129 (Mestrado). Engenharia de Materiais, UFSCar
- 18 LENTE, M. H.; PÓVOA, J. M.; EIRAS, J. A. O processo de polarização em cerâmicas de PZT. Cerâmica, v. 46, p. 61-66, 2000. ISSN 0366-6913. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-6913200000200003&nrm=iso >.