UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO
DIANA MARIA NAVROSKI THOMEN

Obtenção do composto nanoestruturado $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ dopado com La e caracterização das suas propriedades elétricas e magnéticas.

Guarapuava
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO

DIANA MARIA NAVROSKI THOMEN

Obtenção do composto nanoestruturado $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ dopado com La e caracterização das suas propriedades elétricas e magnéticas.

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Departamento de Física, da UNICENTRO, para aprovação no curso de graduação em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas.

Guarapuava

2017

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, da acadêmica **Diana Maria Navroski Thomen**, apresentada ao Departamento de Física do Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, da Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, em 28 de Novembro de 2017.

Banca Examinadora:

Presidente: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas

Membro: Profa. Dra. Taiana G. Moretti Bonadio

Membro: Dr. Diogo Zampieri Montanher

Dedico este trabalho a todas as pessoas que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais, Maria e Dionisio, por toda paciência que tiveram comigo, pela educação que recebi, pela confiança que sempre depositaram em mim e pela ajuda que me deram durante toda a graduação. Agradeço ao meu companheiro e melhor amigo Diego Pereira, por estar do meu lado em todos os momentos difíceis, por ter me apoiado e dado suporte para chegar a este momento.

Agradeço a todos os professores do departamento de física da UNICENTRO por todo conhecimento de recebi, em especial ao professor Valdirlei Fernandes Freitas pela oportunidade de realizar este trabalho e ao professor Pedro Pablo González Borrero, pela orientação dentro do grupo Pet-Física.

Por fim, agradeço a todos meus amigos e familiares que sempre torceram por mim.

“Se você quer os acertos, esteja
preparado para os erros.”
(Carl Yastrzemski)

RESUMO

A busca intensa por novas tecnologias faz com que materiais multifuncionais se tornem grandes atrativos para a execução de novas pesquisas. Isto ocorre porque esses materiais possuem duas ou mais funções que podem ser aplicadas simultaneamente no mesmo dispositivo, fazendo com que os custos na sua fabricação sejam reduzidos, miniturizando-os e melhorando seu desempenho. Materiais magnetoelétricos se encaixam na classe de materiais multifuncionais, pois possuem ao mesmo tempo, propriedades magnéticas e elétricas, podendo ser usado na produção de dispositivos eletrônicos como sensores ou armazenadores de dados. Um material com boa resposta magnetoelétrica é o $BiFeO_3$-$PbTiO_3$, que possui propriedades ferroelétricas, piezelétricas, entre outras, todas estáveis a alta temperatura e controláveis com a dopagem de Lantânio. Porém as respostas já obtidas deste material podem ser melhoradas se o tamanho das partículas for reduzido, devido ao fato de que é necessário menos energia para reorientar seus domínios ferroelétricos e magnéticos. Neste trabalho foi obtido o composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ nanoestruturado puro e com dopagem de 3% e 30% de La, via método Pechini. As amostras foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Esta última análise mostrou que as amostras possuem partículas com tamanhos inferiores a 20 nanômetros. Também foram avaliadas as propriedades magnéticas e elétricas dessas amostras. Os resultados indicaram que transições magnéticas e elétricas dos materiais ocorrem com temperatura menor quando a dopagem de La foi aumentada. Também foi observado que com a aplicação do mesmo campo elétrico, as amostras com dopagem de 3% e 30% de La apresentam maiores polarizações.

Palavras-chave: Multiferroico, Resistividade, Piezelétrico, Ferroelétrico e Magnetoelétrico.

ABSTRACT

The intense search for new technologies makes multifunctional materials potential candidate for new research. This is because these materials have two or more functions that can be applied simultaneously in the same device, reducing manufacturing costs, miniaturizing and improving their performance. Magnetoelectrical materials belongs to multifunctional materials class because they have both, magnetic and electrical responses, and can be used in the production of electronic devices such as sensors and data storage. A material with good magnetoelectric response is $BiFeO_3$-$PbTiO_3$, which has ferroelectric and piezoelectric properties, among others, all stable at high temperature and controllable with a doping of La.However, responses already obtained from this material could be improved if particles size were reduced because it would require less energy to reorient its ferroelectric and magnetic domains.In this work the $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ compound pure and with la doping of 3% and 30% was obtained by Pechini method, which allowed to obtain nanostructured particles.The samples were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, which showed that the samples had particles smaller than 20 nanometers.The magnetic and electrical responses of these samples were also evaluated. The results indicated that magnetic and electrical transitions of the materials occur with lower temperature when the doping of La was increased.It was also observed that with the application of the same electric field, samples with doping of 3% and 30% of La present larger polarizations.

Keywords: Multiferroic, Resistivity, Piezoelectric, Ferroelectric and Magnetoelectric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Representação da interação entre raios x incididos em um material com as estruturas cristalinas dos mesmos. 4

Figura 02: Feixe emitido sobre a superfície de um material, e suas resultantes. 5

Figura 03: Representação do sistema utilizado para obter medidas relacionadas ao ordenamento ferroelétrico em uma amostra.....6

Figura 04: Representação da configuração do circuito Sawyer-Tower. 7

Figura 05: Curva de histerese padrão. 7

Figura 06: Arranjo experimental usado para determinar os valores de condutividade elétrica em função da temperatura das amostras e de campos magnéticos. 10

Figura 07: Fluxograma do processo de síntese a partir do método Pechini. 14

Figura 08: Resultados obtidos com a análise de difração de raios X para a amostra de BFPT com (a) 0% La e (b) 3% La, variando a temperatura em 400°C, 800 °C e 1000°C. 17

Figura 09: Imagens obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras queimadas a 400°C de (a) BFPT puro e (b) BFPT com dopagem de 3% de La. 18

Figura 10: Imagens obtidas através do MEV para (a) BFPT-0L com queima de síntese a 800°C por 10 h; (b) BFPT-0L com queima de síntese a 800°C por 10 h; (c) BFPT-0L com queima de síntese a 1000°C por 10 h; d0 BFPT-0L com queima de síntese a 1000°C por 10 h. 19

Figura 11: Medidas de condutividade em função da temperatura causadas devido à interferência dos campos magnéticos $\vec{B}_{DC}$, $\vec{B}_{AC}$ e $\vec{B}_{AC-DC}$ sobre a amostra de (a) BFPT-0L, (b) BFPT-3L e (c) BFPT-30L. 21

Figura 12: Valores de temperaturas para as quais ocorreram as transições de fase de cada amostra.....23

Figura 13: Medidas de magnetização em função da concentração de La. (Retirado da referência [13]).....24

Figura 14: Medidas do ordenamento ferroelétrico das amostras (a) BFPT-0L, (b) BFPT-3L e (c) BFPT-30L. 25

Figura 15: Valores de polarização que cada amostra apresentou com a aplicação de um campo elétrico de valor 0,5 kV/cm. 26

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS iv

RESUMO vi

ABSTRACT vii

LISTA DE FIGURAS viii

1. Introdução 1

2. Técnicas de Análise de Materiais 3

2.1. Difração de raios X 3

2.2. Microscopia eletrônica de Varredura e de Transmissão 4

2.3. Circuito Sawyer-Tower 6

2.4. Medidas de resistividade elétrica 8

3. Objetivos 10

3.1. Objetivo Geral 10

3.2. Objetivo(s) específico(s) 11

4. Metodologia 12

4.1. Obtenção das amostras via método Pechini 12

4.2. Caracterização das propriedades da amostra 15

5. Resultados e Discussão 16

6. Conclusões 28

REFERÊNCIAS 29

1. Introdução

A busca por novas tecnologias tem movido a sociedade científica e industrial.[1] Esta busca se baseia na inovação e reestruturação de dispositivos utilizados diariamente pela população, tornando-os melhores e trazendo mais conforto e comodidade para as pessoas. Desta forma, é imprescindível que ocorra grande procura por novos materiais com propriedades específicas, capazes de reduzir tamanhos, diminuir custos e melhorar consideravelmente o desempenho de alguns dispositivos. Neste contexto os materiais multifuncionais tornam-se grandes atrativos para os pesquisadores. Isto ocorre porque esses materiais apresentam duas ou mais funções que podem ser aplicadas separadamente ou simultaneamente na produção de um dispositivo, o que poderá reduzir seu tamanho e diminuir seus custos. Dentre os materiais multifuncionais existem os que possuem duas ou mais ordens ferróicas, denominados multiferróicos. Um material multiferróico pode assumir as seguintes ordens ferróicas: a ferroeletricidade, o ferro/antiferromagnetismo e/ou a ferroelasticidade.[2] Quando um material possui ordenamento ferroelétrico em conjunto com ordens magnéticas, este é chamado de magnetroelétrico.[3] Uma aplicação desse material seria na produção de dispositivos de armazenamento de dados (como as memórias para computadores), sendo que neste tipo de dispositivos as duas ordens seriam usadas, duplicando assim a capacidade de armazenamento.[4] Em teoria, dispositivos confeccionados com materiais magnetoelétricos teriam velocidades de comunicação maiores que os dispositivos convencionais, e ainda, a capacidade de memorização de dados poderia ser redobrada nesses dispositivos devido ao armazenamento de informações magnéticas e elétricas em um mesmo “cluster”. Na prática é possível observar que existem materiais onde ocorre acoplamento magnetoelétrico, ou seja, 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.

Um material que vem sendo muito estudado recentemente é o $BiFeO_3$, que é apontado como possível candidatos para as aplicações magnetoelétricas.[5] No entanto suas respostas elétricas e magnéticas, e por conseqüência magnetoelétricas ainda são limitadas para a utilização na confecção de tais dispositivos. Um candidato em potencial favorável a estas aplicações é o composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$, que ao ser dopado com La (lantânio) (BFPT-xL), apresenta boas propriedades para a confecção de dispositivos magnetoelétricos.[6] O composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ apresenta propriedades ferroelétricas,[7] piezelétricas,[8] elétricas e magnéticas (ordens antiferromagnética e weakferromagnética),[9] onde todas são estáveis a altas temperaturas e podem ser controladas com o acréscimo de La, o que o torna qualificado para as aplicações nesta área.

Existem inúmeras pesquisas que buscam melhorar as respostas elétricas, magnéticas e/ou magnetoelétricas do composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$, visando torná-lo mais eficiente e assim podendo ser utilizado na confecção de dispositivos comerciais. Uma forma viável de melhorar estas propriedades é reduzir o tamanho dos grãos que compõem as cerâmicas ou filmes-finos magnetoelétricos para as escalas nanométricas. De fato, se sua estrutura for reduzida para tamanhos nanométricos, a energia necessária para alinhar seus domínios ferroelétricos e magnéticos seria muito menor, aumentando sua resposta magnetoelétrica.

Neste trabalho foi obtido o composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ nanoestruturado puro e com dopagem de 3% e 30% de La, via método Pechini. As amostras produzidas foram analisadas por difração de raios X, microscópias eletrônicas de varredura e de transmissão. Além disso, as propriedades magnéticas e elétricas das amostras também

foram avaliadas. As amostras foram produzidas por *fast firing* seguida por *quenching*. Curvas de histerese ferroelétrica foram analisadas utilizando um circuito *Sawyer-Tower*, que forneceu as medidas de ordenamento ferroelétrico. A condutividade elétrica foi analisada com o auxílio do forno de Kanthal, com qual analisou-se a relação entre condutividade elétrica e temperatura do material.

2. Técnicas de Análise de Materiais

2.1. Difração de raios X

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda atravessa uma fenda que possui tamanho da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda. Quando esta mesma onda atravessa uma grade de difração pode-se obter figuras de interferência com máximos e mínimos. Assim, os raios X que possuem propriedade ondulatória, apresentam este efeito, porém devido ao seu comprimento de onda ser demasiadamente pequeno, necessitaria de ranhuras muito finas, com ordem de diâmetros iônicos, para se observar algum padrão de interferência.[10]

Em 1912 o físico Max Von Laue pensou que se fosse incidido feixes de raios X em cristais, seriam observadas figuras de interferências, devido ao fato da organização de seus átomos funcionarem como grades de difração.[10] Assim quando raios X atravessam um material cristalino, sofrem difração se espalhando para todos os lados, fazendo com que as ondas se encontrem em alguns pontos, interagindo entre si e gerando interferências construtivas e destrutivas.

Este procedimento pode ser melhor visualizado pensando que os raios X estão sendo refletidos por planos cristalinos, que possuem arranjos simétricos de átomos do cristal. Este processo está representado na Figura 01.

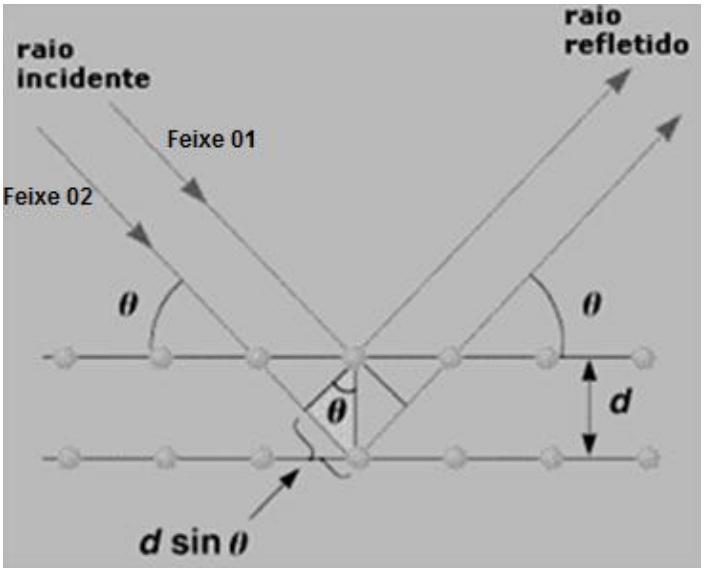


Figura 01: Representação da interação entre raios x incididos em um material com as estruturas cristalinas dos mesmos.

Pode-se notar que o feixe 02 percorre uma distância maior do que o feixe 01, sendo que a diferença equivale a 2dsinθ. Toda vez que essa distância extra for múltiplo inteiro do comprimento de onda λ, os feixes estarão em fase e a interferência construtiva ocorrerá. Desta maneira é possível obter a seguinte relação:

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad \text{para m=1,2,3,...}$$

Esta equação é conhecida com a lei de Bragg, que foi demonstrada pela primeira vez pelo físico inglês Willian L. Bragg.

Este fenômeno é muito utilizado para a caracterização de materiais, pois possibilita o estudo da estrutura de um material, assim como a análise da disposição dos átomos no mesmo.

2.2. Microscopia eletrônica de Varredura e de Transmissão

Os Microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e de transmissão (MET) são aparelhos utilizados para obter imagens de objetos muito pequenos, chamadas de micrografias. Esses dois equipamentos possuem arranjos muito parecidos. A produção de um feixe de elétrons é gerado nos dois equipamentos devido a utilização de um

canhão eletrônico, que é constituído por 3 elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6) +cátodo (cilindro de Whenelt) + ânodo.[11] O filamento é aquecido por uma corrente elétrica e seus elétrons são promovidos às camadas eletrônicas externas. Assim os elétrons são arrancados do filamento devido ao efeito termiônico, e são atraídos para o ânodo. Com isso os elétrons ganham energia e formam um feixe que atinge a amostra.

Quando feixes de elétrons são lançados do canhão, passam pelas lentes eletromagnéticas e são condensados, com o intuito de produzir um feixe de elétrons focado e com o diâmetro pequeno. O que diferencia o MEV do MET são os elétrons que cada um detecta. Os elétrons detectados pelo MEV são os secundários, que são espalhados devido ao relevo na superfície, assim, as imagens fornecidas por este aparelho são imagens da superfície da amostra com perfil de profundidade. No MET são detectados os elétrons que atravessam a amostra, podendo-se analisar o interior da amostra.[12]

A Figura 02 representa um esquema de como o feixe de elétrons, emitidos pelos equipamentos, se comporta ao entrar em contato com uma superfície.

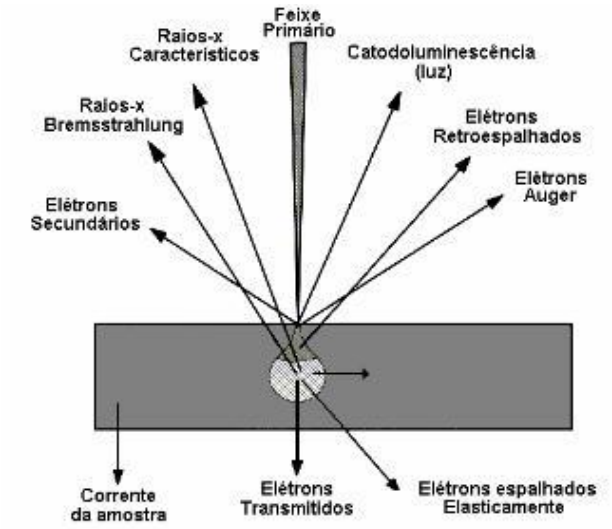


Figura 02: Feixe emitido sobre a superfície de um material, e suas resultantes.

2.3. Circuito *Sawyer-Tower*

As medidas referentes ao ordenamento ferroelétrico (curvas de histerese) da amostra podem ser obtidas através de um sistema de equipamentos ligados a um circuito chamado *Sawyer-Tower*.[13] Este arranjo é constituído primeiramente, por um gerador de funções ligado a um amplificador Trek. Este amplificador é ligado a um circuito *Sawyer-Tower*, que estará conectado à amostra e a um osciloscópio, e vinculado a um computador. Este sistema pode ser visualizado na Figura 03.

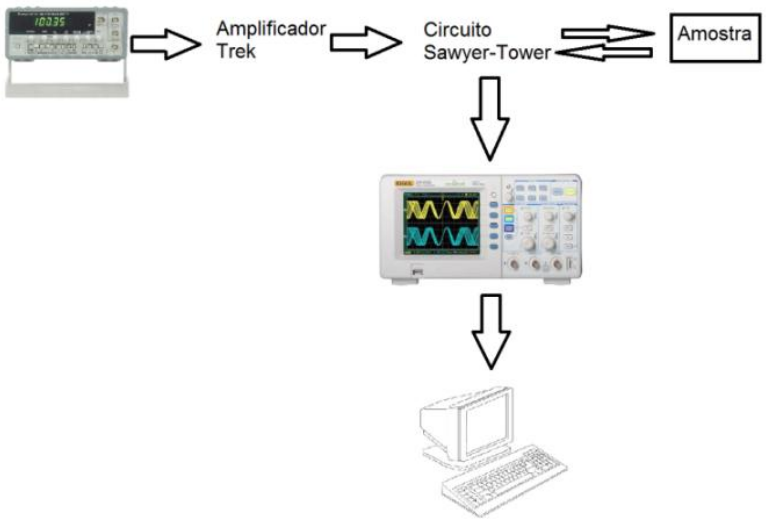


Figura 03: Representação do sistema utilizado para obter medidas relacionadas ao ordenamento ferroelétrico em uma amostra.

O gerador de funções e o amplificador Trek são responsáveis por criar e amplificar uma voltagem elétrica que será aplicada no circuito. Logo após esta corrente é enviada ao circuito *Sawyer-Tower* (Figura 04). Este circuito possui dois ramos (Figura 04). O ramo A contém dois resistores e atua como divisor de tensão, de modo que a voltagem em R_2 seja conduzida a níveis que podem ser medidos com um osciloscópio. No ramo B a voltagem elétrica irá produzir uma corrente de polarização na amostra, essa corrente é “integrada” pelo capacitor, de modo que a voltagem em C_1 esteja associada a carga na amostra, fazendo com que a onda sofra deformações. Desta

forma, o osciloscópio poderá detectar a diferença entre o ramo A e B, mostrando qual foi a influência da amostra no sinal recebido.

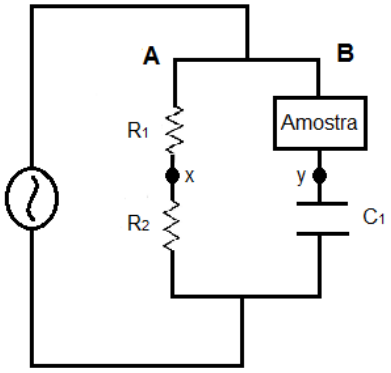


Figura 04: Representação da configuração do circuito Sawyer-Tower.

O sinal do osciloscópio então é enviado ao computador, que constrói um gráfico de polarização ferroelétrica por campo elétrico, conhecido como curva de histerese ferroelétrica. A curva típica observada nestas medidas está representada na Figura 05. Essa curva é formada devido ao alinhamento dos domínios ferroelétricos que ocorre quando o campo elétrico é aplicado em uma amostra, fazendo com que esta fique polarizada.

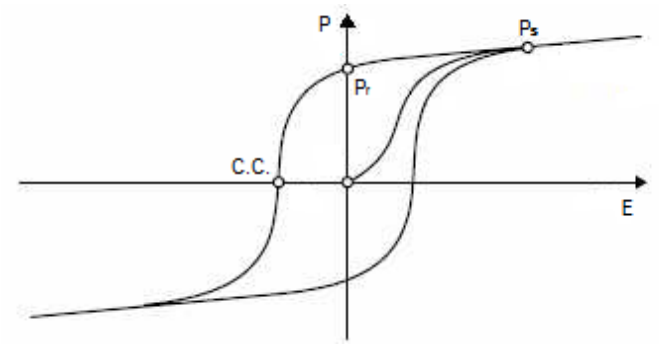


Figura 05: Curva de histerese padrão.

Alguns pontos nesta curva são relevantes e devem ser discutidos. O primeiro é o ponto chamado de polarização de saturação (P_S). Este ponto é definido como o valor máximo em que a amostra vai sofrer uma polarização devido ao campo elétrico, sendo

que para valores maiores de campo a polarização se manterá constante. O segundo ponto importante é chamado de polarização remanescente (P_r). Este ponto aparece porque quando se retira o campo elétrico em uma amostra ferroelétrica, a polarização não retorna a zero, fazendo com que esta apresente uma polarização. O terceiro ponto é o campo coercitivo (C.C.), que se refere à quantidade de campo elétrico necessário para despolarizar a amostra.

Neste circuito (Figura 04), para realizar a construção do gráfico de Polarização por Campo Elétrico, é possível usar as seguintes relações para determinar os valores:

$$\vec{E} = \frac{V_x}{d}\frac{R_1}{R_2}$$

Onde $\vec{E}$ é o campo elétrico, d é o diâmetro da amostra, V_x é a Voltagem no ponto x, R_1 e R_2 são as resistências do caminho A.

$$\vec{P} = \frac{V_y}{A}\,C_1$$

Onde $\vec{P}$ é a polarização, A é a área da amostra, V_y é a voltagem no ponto y e C_1 é a capacitância contido no caminho B.[13]

2.4. Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas em função da temperatura com auxílio de um forno de Kanthal. Assim, a amostra foi colocada dentro do forno, onde uma corrente elétrica atravessou por ela ao mesmo tempo em que a temperatura é elevada de forma lenta e gradual. Todo este processo foi monitorado por um multímetro Agilent, 5/1⁄2 dígito 34405ª, que indica o valor da resistência elétrica que a amostra apresenta durante elevação da temperatura.

Cada material possui uma resistência elétrica (R) específica, a qual corresponde a uma propriedade intrínseca do material, esta é denominada resistividade. O oposto da resistividade é a condutividade, que é a capacidade que os corpos possuem de

conduzir corrente elétrica. Desta forma, com as medidas de resistência, calculam-se os valores da resistividade elétrica com auxilio de segunda lei de Ohm

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

onde R é a resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é a largura do condutor e A é a área da secção transversal. Posteriormente, encontram-se os valores da condutividade através da seguinte relação

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

onde, σ é a condutividade elétrica. Desta forma então, é possível encontrar a condutividade elétrica da amostra em função de sua temperatura.

Essas medidas foram realizadas inicialmente na amostra sem a presença de campos magnéticos. Posteriormente, esses valores foram tomados como base, para serem comparados com os valores obtidos sob campos magnéticos. Na sequência foram realizadas três medidas: a primeira com a aplicação de um campo magnético contínuo ($\vec{B}_{DC}$), a segunda com a aplicação de um campo magnético variável ($\vec{B}_{AC}$) e a terceira na presença dos dois ($\vec{B}_{AC-DC}$). O arranjo experimental está representado na Figura 06. No centro, um disco maior (cinza claro) representa a amostra. O disco menor (preto claro) representa o eletrodo. Pequenas molas prendem a amostra com os eletrodos. As direções de campos magnéticos ($\vec{B}_{AC}$ e $\vec{B}_{DC}$) e corrente elétrica (i_{DC}) são também indicadas. Esta configuração pode ser escolhida no intuito de estudar, possivelmente, o tensor de acoplamento magnetoelétrico do material.

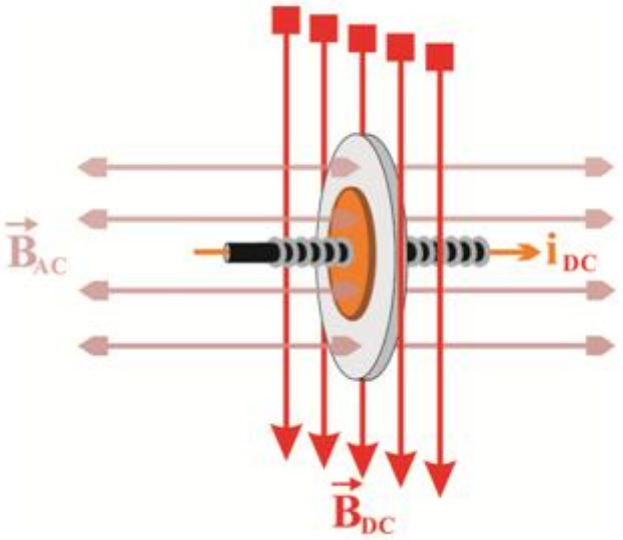


Figura 06: Arranjo experimental usado para determinar os valores de condutividade elétrica em função da temperatura das amostras e de campos magnéticos.

Com os valores obtidos para a condutividade elétrica na presença de algum campo é possível comparar com os dados de referência (valores sem a presença de campo) e verificar o efeito dos campos magnéticos na condutividade elétrica. Para isso, são reduzidos os valores de referência dos valores obtidos com as três medidas na presença dos campos. Desta forma consegue-se analisar a influência dos campos magnéticos $\vec{B}_{DC}$, $\vec{B}_{AC}$ e $\vec{B}_{AC-DC}$ na condutividade da amostra. Assim, é possível verificar propriedades magnéticas na condutividade elétrica e relacionar com possível acoplamento magnetoelétrico.

3. Objetivos

Os objetivos da presente proposta de trabalho são descritos abaixo:

3.1. Objetivo Geral

a) Sintetizar partículas nanométricas do composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ + x% La (BFPT-xL) (x=0, 3 e 30) a partir do método de Pechini; e caracterização estrutural e nano-estrutural do composto BFPT-3L sintetizado pelo método de Pechini.

b) Caracterizar o comportamento elétrico e magnético dos compostos $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ dopado com diferentes concentrações de La (BFPT-L) a partir das medidas de resistividade elétrica como função da temperatura e do campo magnético aplicado e de magnetização;

3.2. Objetivo(s) específico(s)

a) Sintetizar partículas nanométricas do composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ puro e dopado com 3% e 30% La.

b) Estudar as variáveis de controle do método de Pechini no processo de síntese do composto BFPT-3L para obter o total controle de tamanho das partículas;

c) Encontrar as temperaturas de síntese pós-Pechini para que o composto seja sintetizado inibindo o crescimento de grão;

d) Caracterizar a estrutura do composto BFPT-xL por difratometria de raios X;

e) Caracterização nano-estrutural do composto BFPT-xL via microscopia eletrônica de varredura e de transmissão;

f) Obter as respostas magnéticas dos compostos BFPT-xL ao campo magnético aplicado;

g) Medir a corrente, resistência e resistividade dos compostos BFPT-xL em função da temperatura;

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

i) Encontrar a temperatura de transição ferroelétrica e, se possível, magnética através das medidas elétricas como função da temperatura e do campo magnético aplicado;

j) Estudar a histerese ferroelétrica do composto BFPT-L;

k) Caracterizar as respostas elétricas, magnéticas e magnetoelétricas do composto BFPT-xL e relacioná-las com tamanhos de partículas e concentração de La.

4. Metodologia

4.1. Obtenção das amostras via método Pechini

Os precursores usados para produzir as amostras de BFPT-xL estão dispostos na Tabela 01.

Composto	Fórmula Molecular	Empresa	Pureza
Nitrato de Chumbo (II)	$Pb(NO_3)_2$	VETEC	99,00%
Nitrato de Bismuto (III)	$Bi(NO_3)_3$-$5H_2O$	VETEC	98,00%
Butóxido de Titânio (IV)	$Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$	Alfa Aesar	98+%
Nitrato Férrico	$Fe(NO_3)_3$-$9H_2O$	VETEC	98,00%
Nitrato de Lantânio (III)	$La(NO_3)_3$-$6H_2O$	VETEC	99,00%
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	BIOTEC	99,50%
Ácido Nítrico	HNO_3	BIOTEC	64%-67%
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Fmaia	99,50%

Tabela 01: Compostos usados na obtenção das amostras BFTT-xL via Método Pechini.

Para se obter um valor x em gramas do BFPT dopado com 3% e 30% de La, primeiramente foi preciso fazer o cálculo estequiométrico de cada composto com o objetivo de saber a quantidade que deve ser adicionada à mistura para se ter a quantia desejada na amostra ao término do processo. Também foi necessário calcular a quantia de ácido cítrico (4:1) para todos os compostos e o volume necessário de etilenoglicol (1:16). Por exemplo, para se obter ao final do processo 2 gramas de $(0,6)BiFeO_3$-$(0,4)PbTiO_3$ + 3% La, necessitou-se de 0,8666 g de $Pb(NO_3)_2$, 0,7193 g de $Bi(NO_3)_3$-$5H_2O$, 1,6013 g de $Fe(NO_3)_3$-$9H_2O$, 0,9011 ml $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ e 0,1889 g de $La(NO_3)_3$-$6H_2O$. As massas calculadas de ácido cítrico seriam 2,1987 g para a mistura com Pb, 1,2465 para a mistura com Bi, 3,3317 g para a mistura com Fe, 2,2212 g para a mistura com Ti e 0,3667 g para a mistura com La. Após ter obtido os valores, iniciou-

se o trabalho de pesagem dos materiais que estavam no estado sólido, e a pipetagem para os que estavam no estado líquido. Todos foram colocados em recipientes separados e lacrados para que não ocorresse contaminação. Em seguida, foram separados cinco Beckers de aproximadamente 100 ml, e um Becker com boro de 250 ml, os quais foram limpos com água destilada. Após a limpeza, colocou-se uma quantidade pequena de água destilada em um Becker de 100 ml (equivalente a 1/3 do recipiente), que então foi levado a um agitador magnético com aquecimento, adicionando o peixinho (este com tamanho menor ao Becker, para que houvesse espaço para a agitação) e aguardou-se a temperatura chegar próxima a 100 °C. Em seguida foi feita a adição do ácido cítrico, então o agitador magnético foi ligado, adicionando os precursores relacionados àquela quantia de ácido cítrico e aguardou-se até que este se dissociasse. Isso pôde ser percebido quando o líquido ficou-se transparente (no caso do Ferro, o líquido ficou com um tom avermelhado). Este processo foi feito para todos os precursores. Durante a execução do processo, notou-se que o Titânio e o Bismuto possuíam maior dificuldade para se dissociar, então adicionou-se à mistura 3 ml de ácido nítrico. Terminado este processo, o passo seguinte foi à mistura de todos os precursores com o 6,1714 ml de etilenoglicol. Assim começou-se adicionando ao Becker de Boro, água destilada (referente à 1/3 do recipiente), então levou-se ao agitador magnético, adicionando o peixinho, e aguardando que a temperatura se elevasse próximo a 100 °C. Quando a água atingia esta temperatura adicionaram-se todas as misturas feitas no procedimento anterior, juntamente com a proporção de etilenoglicol. O próximo passo foi esperar evaporar todo líquido sob agitação magnética e temperatura, quando isto acontecesse, a mistura ficava com a aparência e cheiro semelhante à de um plástico carbonizado, com uma coloração marrom (não se esquecendo de retirar o peixinho um pouco antes de o

processo chegar ao fim). Depois de todo o procedimento finalizado, levou-se a mistura a uma estufa com temperatura próxima a 100°C e deixava-se por um dia. Depois era levado ao forno e onde ocorria a calcinação a 400 °C por 3 horas. Este processo também foi feito usando 800 °C e 1000 °C por 10 horas, para que fosse possível analisar se a temperatura de calcinação aumentaria o tamanho do grão.

Este processo pode ser visualizado na Figura 03.

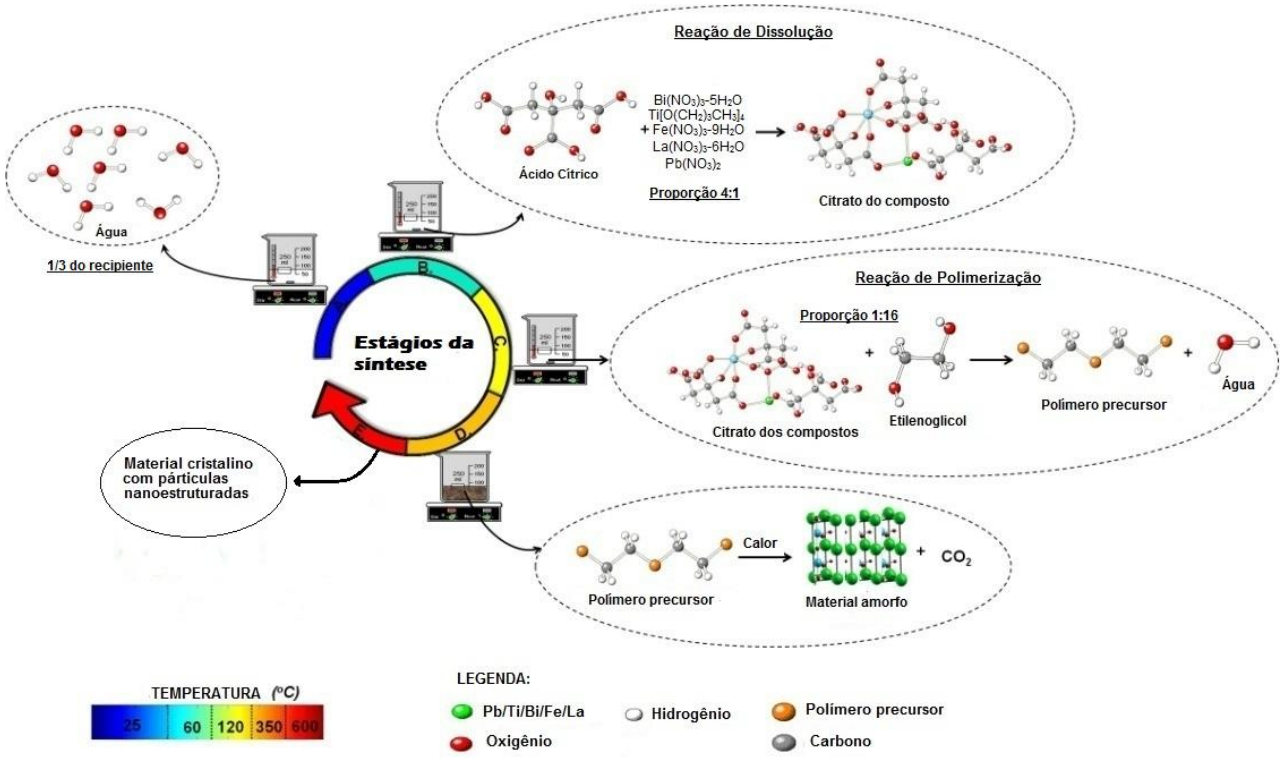


Figura 07: Fluxograma do processo de síntese a partir do método Pechini.

No presente trabalho foram analisadas amostras de $BiFeO_3$-$PTiO_3$ pura (BFPT-0L) e com dopagem de 3% La (BFPT-3L) e 30% La (BFPT-30L) as amostras foram prensadas com pressão de 50 bar utilizando prensa hidráulica uniaxial, adquirindo formato de disco (~ 1,5 mm de espessura e ~ 6 mm de diâmetro). Posteriormente, as amostras passaram por tratamentos térmicos onde se variou a temperatura de 80°C a 600°C (temperatura de síntese). Neste processo as amostras foram colocadas rapidamente no forno já aquecido e deixadas por um tempo necessário para atingirem

a temperatura desejada (aproximadamente 20 segundos), este processo é chamado de Fast Firing. A taxa de aquecimento das amostras foi de 3113,8 °C/min (52°C/s). Na sequência, foram retiradas abruptamente para esfriarem a temperatura ambiente (Quenching). Devido a este choque térmico, algumas amostras partiram-se ao meio. Em seguida, as amostras foram polidas e suas superfícies pintadas com tinta prata, transformando-as em um capacitor.

4.2. Caracterização das propriedades das amostras

As amostras sintetizadas tiveram seus ordenamentos ferroelétricos caracterizados. Neste processo, as amostras (pastilhas com eletrodos) foram submetidas a variações de campos elétricos com frequência de oscilação de 100 Hz. Os sinais de entrada e saída foram monitorados por um osciloscópio, ligado a um computador, através do qual se obteve as curvas de histerese ferroelétrica. Devido à baixa rigidez dielétrica do ar, as medidas foram obtidas com a amostra submersa em óleo de silicone incolor com rigidez dielétrica alta, para que não ocorressem fugas de corrente elétrica (faiscamento). Essas medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura foi monitorada no intervalo de 20 a 500 °C com taxa de 2 °C/min. Neste processo, foi monitorado o valor da resistência elétrica que o material apresentava devido a elevação da temperatura com auxilio de um multímetro Agilent, 5/1⁄2 dígito 34405ª e posteriormente convertido em resistividade elétrica. Foram efetuadas quatro medidas para a mesma amostra através desse processo. A primeira medida foi realizada sem aplicação de campo magnético externo. Na sequência, o experimento foi conduzido com a aplicação de um campo magnético contínuo ($\vec{B}_{DC}$) gerado por dois imãs permanentes de $Ne_2Fe_{14}B$ (~100

Oe). Em seguida, o procedimento foi executado novamente com a amostra submetida a somente campo magnético externo oscilante ($\vec{B}_{AC}$), gerado por uma bobina ligada a um gerador de funções e a um amplificador. Por último as medidas foram realizadas com os dois campos magnéticos ($\vec{B}_{AC-DC}$), utilizando a configuração representada na Figura 06.

5. Resultados e Discussão

As amostras em de BFPT com dopagem de 0% e 3% de La foram submetidas a análises por difração de raios X. Na realização desta medida utilizou-se as amostras em pó que foram submetidas a temperatura de calcinação de 400 °C, 800 °C e 1000 °C. Os resultados podem ser visualizados na Figura 08 (a) e (b). Este estudo indicou o comportamento estrutural das amostras como função da temperatura de calcinação.

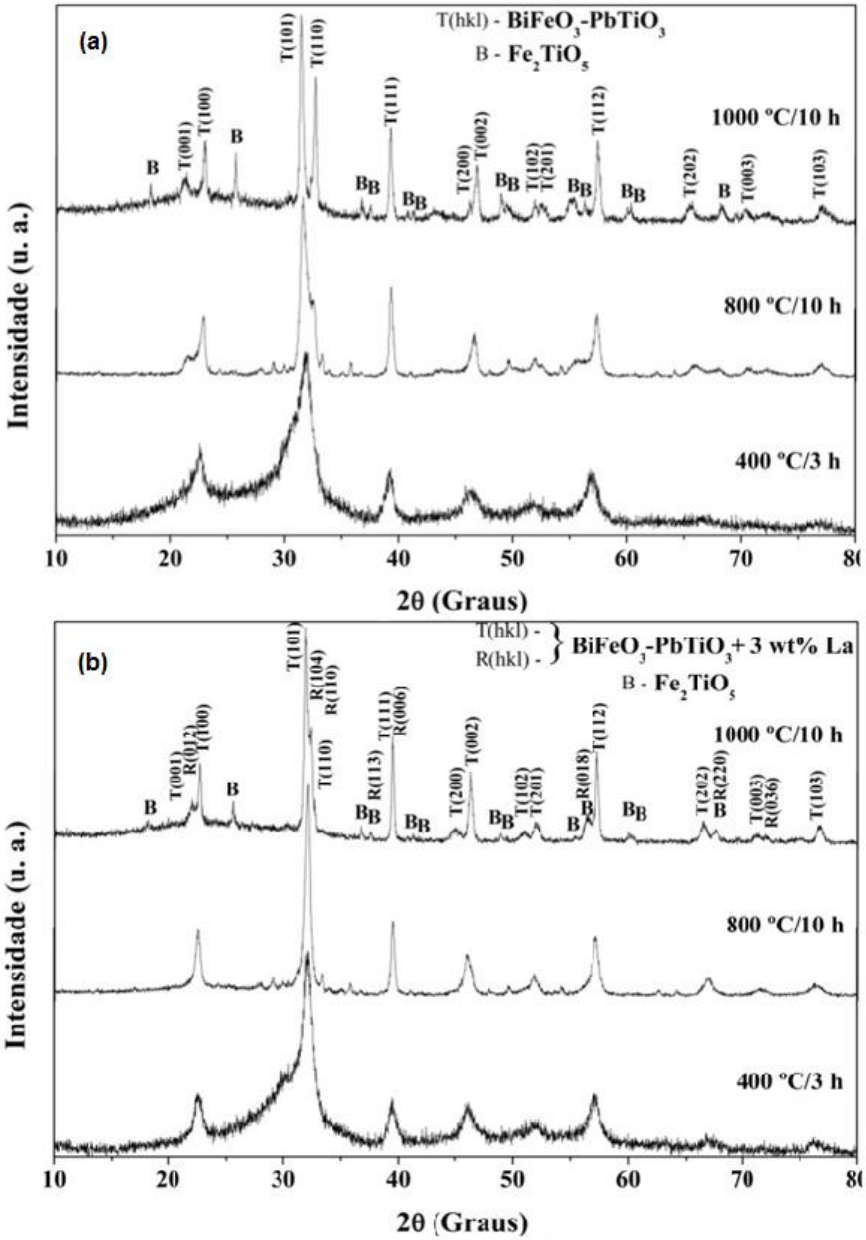
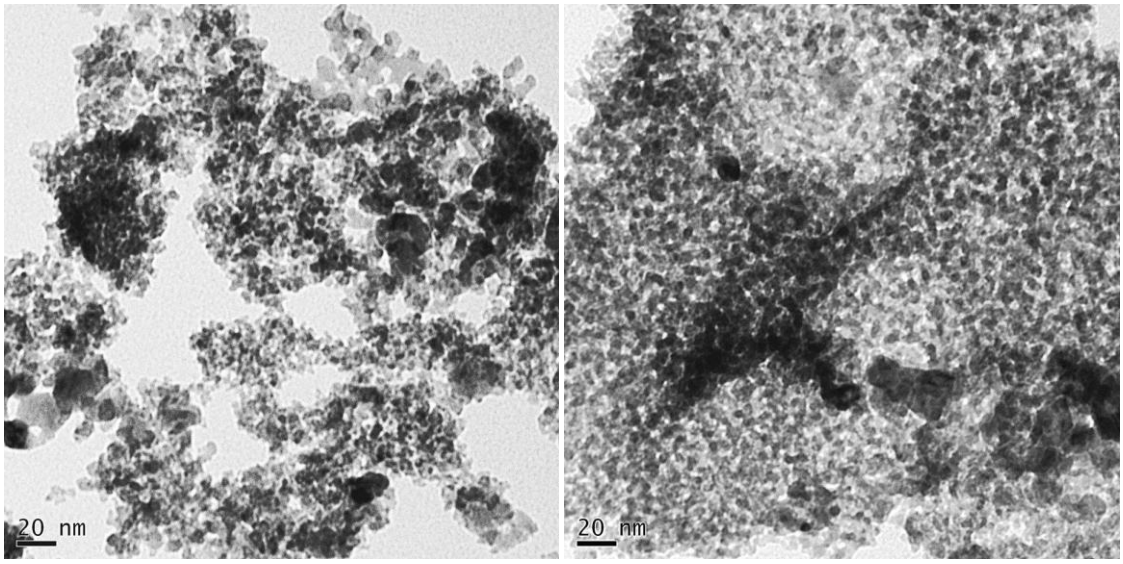


Figura 08: Resultados obtidos com a análise de difração de raios X para a amostra de BFPT com (a) 0% La e (b) 3% La, variando a temperatura em 400°C, 800 °C e 1000°C.

Nos difratogramas pode-se notar que a largura dos picos diminuiu conforme a temperatura de calcinação foi aumentada. Este evento indica que as partículas da amostra estão com tamanhos reduzidos, pois, com baixas temperaturas de calcinação os raios x não são muito bem difratados devido ao fato de existirem cristais com tamanhos reduzidos, e por consequência poucos planos cristalinos. Porém, quando a temperatura de calcinação é de 800°C e 1000°C, as partículas crescem, fazendo com

que os planos cristalinos aumentem suas dimensões, logo, os raios x possuem espaço maior para interagir com os planos e se difratarem. Outro fato importante que pode ser visualizado nos difratogramas é estrutura do material. Nota-se que na amostra pura existem somente partículas com estrutura tetragonal, porém a amostra com dopagem de 3% de La possui tanto partículas com estrutura romboédrica como tetragonal.

Posteriormente, foi realizada à caracterização das microestruturas por microscópio eletrônico de transmissão (MET). As amostras analisadas foram BFPT-0L e BFPT-3L, ambas com temperatura de síntese de 400°C. Os resultados fornecidos pelo TEM estão representados na Figura 09 (a) (BFPT-0L) e na Figura 09 (b) (BFPT-3L).



(a) **(b)**

Figura 09: Imagens obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras queimadas a 400°C de (a) BFPT puro e (b) BFPT com dopagem de 3% de La.

As imagens mostram o tamanho real das partículas, que apresentam tamanhos inferiores a 20 nm. Estas dimensões são extremamente pequenas, e isto condiz com os resultados apresentados pela análise de difração de raios x.

Outro fato importante que pode ser visualizado na Figura 09 (a) e (b) é o formato das partículas. Como se pode notar a maioria das partículas tem o formato esférico.

Este fato ocorre porque os átomos tendem a se agrupar em formas que minimizam a energia superficial.

Na Figura 10 estão dispostas algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da amostra pura, a 800 °C e 1000°C

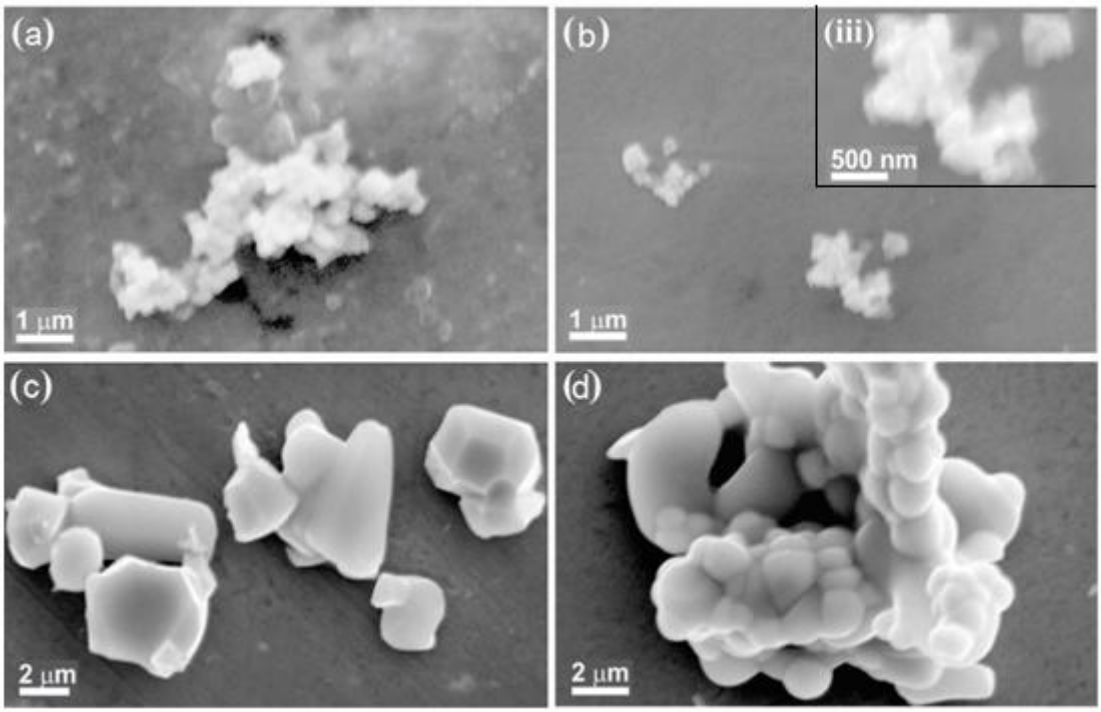


Figura 10: Imagens obtidas através do MEV para (a) BFPT-0L com calcinação a 800°C por 10 h; (b) BFPT-0L com queima de síntese a 800°C por 10 h; (c) BFPT-0L com queima de síntese a 1000°C por 10 h; d0 BFPT-0L com queima de síntese a 1000°C por 10 h.

Na Figura 10 pode-se notar que conforme se eleva a temperatura de calcinação as partículas, anteriormente esféricas, se unem às outras, compartilhando massa, assim o resultado é uma partícula com formato de pescoço. Esta distribuição também pode ser visualizada na Figura 09 (a), referente a amostra sem dopagem, porém ela está menos presente na Figura 09 (b), referente a dopagem com 3% de La, onde a maioria das partículas estão no formato esférico com tamanho aproximado de 5 nanômetros. Isto indica que, quando se adiciona a dopagem de La na amostra, as partículas dificilmente irão compartilhar massa com outras partículas, permanecendo em tamanhos menores e com formatos esféricos.

As medidas de resistividade elétrica forneceram a relação entre a condutividade do material em função da temperatura. Essas análises foram feitas para as amostras BFPT-0L, BFPT-3L e BFPT-10L que passaram por tratamento térmico (Fast Firing e Quenching) a 600 °C. Os resultados obtidos estão representadas na Figura 11.

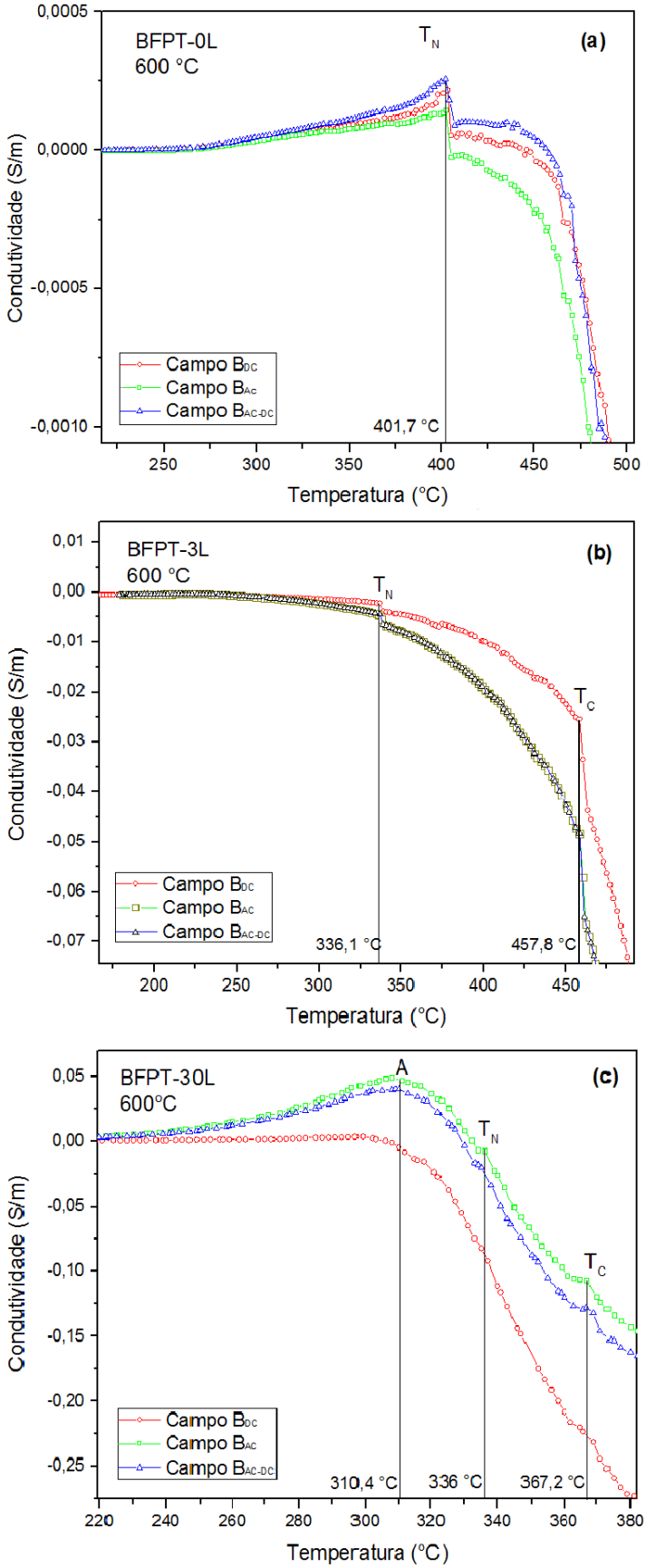


Figura 11: Medidas de condutividade em função da temperatura causadas devido à interferência dos campos magnéticos $\vec{B}_{DC}$, $\vec{B}_{AC}$ e $\vec{B}_{AC-DC}$ sobre a amostra de (a) BFPT-0L, (b) BFPT-3L e (c) BFPT-30L.

Existem três pontos importantes nos gráficos apresentados na Figura 11. Na curva σ uma provável transição de fase, vista como um pico aparece nas três amostras. Esta transição pode ser a conhecida transição de Néel, que ocorre quando a amostra sofre alteração em seu estado magnético de antiferromagnético para paramagnético. Pode-se observar que na amostra pura BFPT-0L (Figura 12 (a)) ela ocorre à temperatura T_N = 401,7°C, já para as amostras de 3% e 30% essa transição ocorre quando a amostra atinge aproximadamente 336°C

Outra mudança das curvas σ é visível nas amostras de 3% e 30%, T_C, conhecido como transição de Curie. A T_C ocorre quando o material perde a propriedade ferroelétrica devido à temperatura e passa a ser paraelétrico. Este também é o ponto onde ocorre uma mudança na estrutura do material, anteriormente possuindo simetria estrutura tetragonal/romboédrica e agora possui estrutura cúbica. A T_C não é visível para a amostra BFPT-0L, provavelmente porque esta transição ocorre a temperaturas acima dos 500 °C, temperatura limite nestas medidas. Já para as outras amostras observou-se que com a dopagem de 3% essa transição ocorreu à 457,8 °C e para a amostra de 30% ocorreu à 367,2 °C. Na Figura 12 estão dispostos os valores de temperatura para as quais ocorreu a T_N e T_C em relação à concentração de La. Nesta figura é possível ver que conforme se aumentou a concentração de La, menor foi a temperatura para que as transições ocorressem.

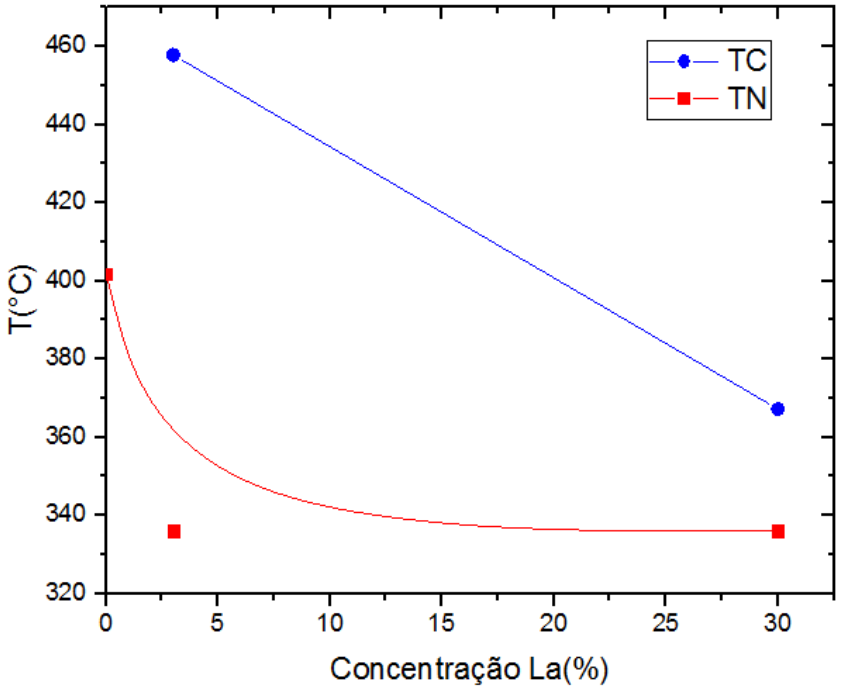


Figura 12: Valores de temperaturas para as quais ocorreram as transições de fase de cada amostra em função da concentração de Lantânio.

O terceiro ponto, representado pela letra A, ocorreu somente na amostra dopada com 30% de La. Segundo Cótica et al. (2014), a composição BFPT-30L possui resposta magnética maior quando um campo magnético é aplicado, este resultado está representado na Figura 13.[14] Devido a esta propriedade é possível supor que este pico está ligado às propriedades magnéticas e elétricas do composto, podendo ser resultado do acoplamento magnetoelétrico do material.

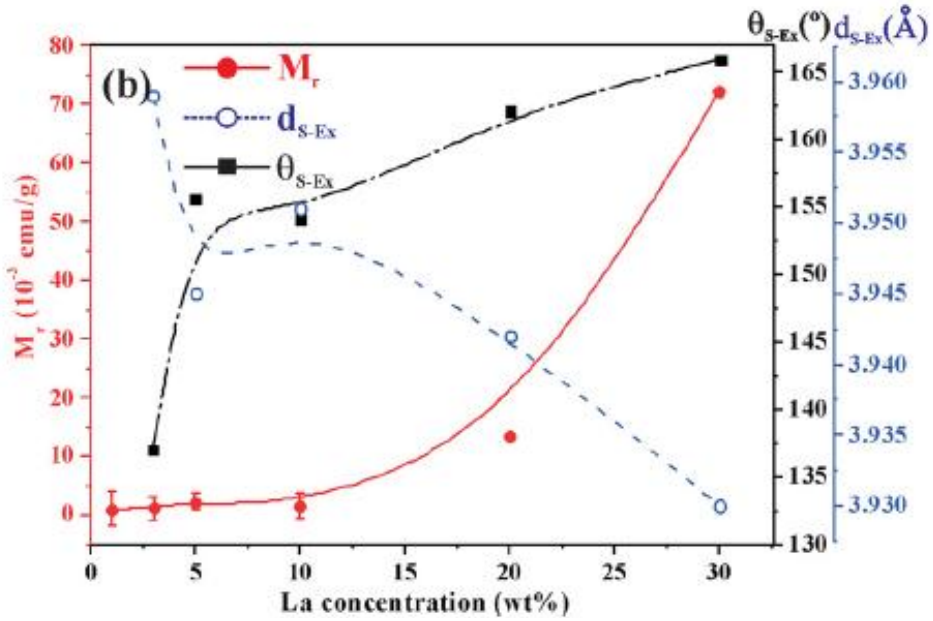


Figura 13: Medidas de magnetização em função da concentração de La. (Retirado da referência [14])

As medidas de polarização em função do campo elétrico foram obtidas com a utilização do circuito Sawyer-Tower. As hitereses ferroelétricas das amostras pura, com dopagem de 3% e 30% estão representadas pelas Figuras 14 (a), (b) e (c), respectivamente.

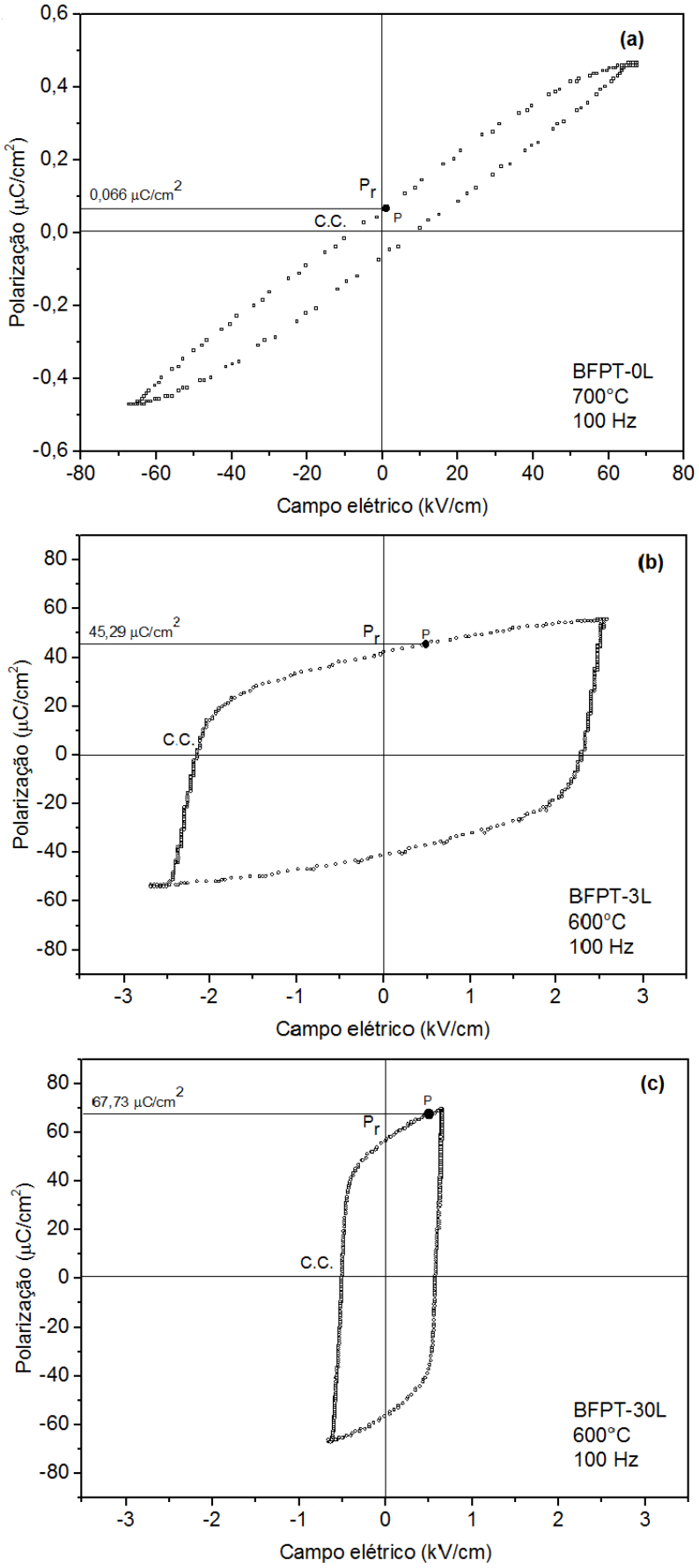


Figura 14: Medidas do ordenamento ferroelétrico das amostras (a) BFPT-0L, (b) BFPT-3L e (c) BFPT-30L.

A princípio pode ser analisada a polarização (P) do material. Para isso, foi tomado como base o valor do campo elétrico 0,5 kV/cm. Pode-se perceber que a polarização foi maior nas amostras que possuíam dopagem com La. Na figura 14 (a) é possível ver que o BFPT-0L com aplicação de um campo elétrico de 0,5 kV/cm obteve polarização de 0,066 μC/cm^2. Já para a amostra BFPT-3L com a aplicação do mesmo campo elétrico obteve-se polarização de 45,39 μC/cm^2. A amostra BFPT-30L na mesma situação das anteriores, apresentou polarização de 67,73 μC/cm^2. Na Figura 15 está representada a relação entre polarização e concentração de La. Nesta figura nota-se que em amostras com maior concentração de La a polarização foi maior.

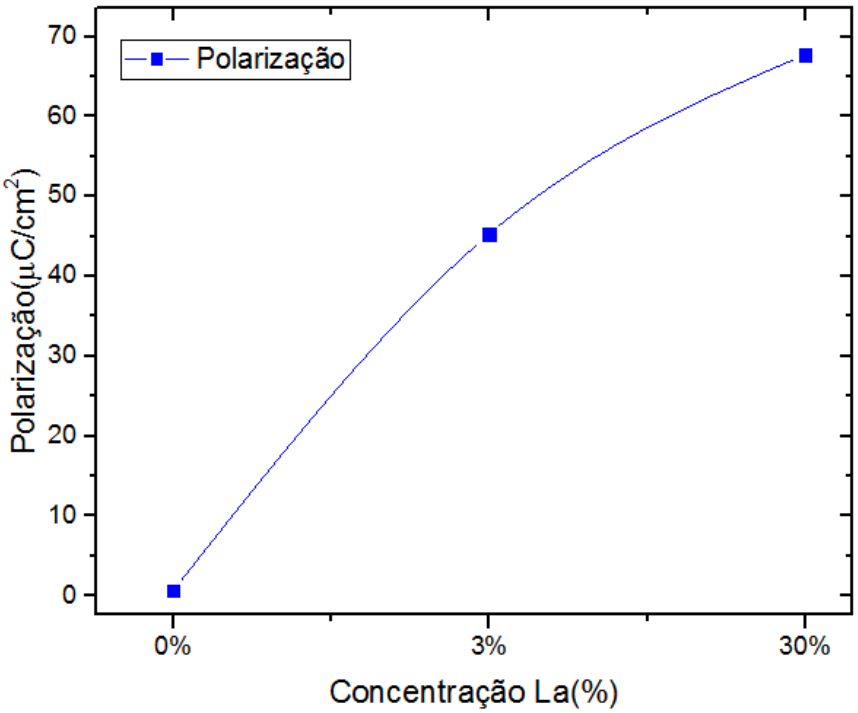


Figura 15: Valores de polarização que cada amostra apresentou com a aplicação de um campo elétrico de valor 0,5 kV/cm em função da concentração de Lantânio.

Além disso, foi possível avaliar a polarização remanescente Pr das amostras. A polarização remanescente representa o quanto a amostra fica polarizada quando o campo elétrico é retirado. Observou-se que Pr se torna maior quando a composição de La aumenta. Na amostra pura a polarização remanescente foi de 0,06 μC/cm^2,

enquanto que na amostra de 3% foi de 41,8 μC/cm^2 e na amostra de 30% foi de 56,8 μC/cm^2. Também foi possível avaliar o comportamento do campo coercitivo (C.C.). Este representa o valor do campo elétrico necessário que deve ser aplicado sobre a amostra, em sentido oposto, para que ela se torne despolarizada novamente. Percebeu-se que C.C. diminui para as amostras com maior concentração de La. A amostra BFPT-0L apresentou campo coercitivo de -8,24 kV/cm, já o BFPT-3L e BFPT-30L apresentaram campo coercitivo de respectivamente -2,15 kV/cm e -0,51 kV/cm.

Assim é possível afirmar que para polarizar as amostras BFPT-3L e BFPT-30L foi necessário um campo elétrico muito pequeno. Isto ocorre porque o tamanho do grão é muito pequeno, assim é necessário menos energia para polarizar a amostra. Quando este campo foi retirado, as duas amostras apresentaram uma polarização remanescente muito grande e para torná-las despolarizadas seria necessário um campo muito pequeno. Pensando no consumo de energia por dispositivos que utilizam a propriedade de polarização isso significaria uma grande economia, pois seria necessário aplicar menos energia para que o componente fosse polarizado. Quando o campo fosse retirado o componente teria capacidade de guardar grande informação (por conseguir manter polarização remanescente grande) e ainda, com a aplicação de um campo elétrico pequeno seria possível despolarizar o material.

6. Conclusões

Neste trabalho foi sintetizado o composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ puro, com dopagem de 3% e 30% de La via método Pechini. Avaliou-se que quando o composto é dopado com La suas partículas apresentam uma distribuição mais homogênea que a do composto puro. Também se percebeu que a melhor temperatura de calcinação para manter as partículas pequenas foi a de 400°C, sendo que as temperaturas mais elevadas fazem com que os grãos cresçam. Com as análises feitas por Difração de raios X e por MEV percebeu-se que as partículas das amostras possuíam tamanhos reduzidos, de fato a analise de MET comprovou que nas duas amostras haviam partículas menores que 20 nm. Sendo assim, estas análises provam que o composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ puro e com dopagem de 3% da La foram sintetizados de forma a possuírem dimensões nanométricas, e com isso, comprovando a eficácia do método Pechini para sínteses de nanopartículas. Também foi possível observar as transições de fase da amostra. A partir disso notou-se que na amostra BFPT-30L as transições de fase ocorreram com temperatura menor que nas outras amostras. Esta amostra também apresentou uma terceira mudança na curva σ, que por esta composição ser mais magnética que as outras, supôs-se que ocorreu devido ao acoplamento magnetoelétrico do material. As medidas de ordenamento ferroelétrico mostraram que quando houve maior dopagem a polarização foi maior, sendo que o melhor resultado foi observado na amostra dopada com 30% de La. O aumento nessa resposta se deve a diminuição no tamanho do grão.

REFERÊNCIAS

[1]. L.H. VanVlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Edgar BlücherLtda, S. Paulo, Brasil (1973)

[2]. R. Ramesh and N.A. Spaldin, Nature Materials, **6**, 21 (2007).

[3]. W. Eerenstein, N.D. Mathur and J.F. Scott, **442**, 759 (2006).

[4]. M. Bibes and A. Barthélémy, Nature Materials, **7**, 425 (2008).

[5]. G. Catalan and J.F. Scott, Advanced Materials, **21**, 1 (2009).

[6]. N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov, A.K. Zvezdin, J. F. Li, L.E. Cross, and D. Viehland, Physical Review B, **72**, 104434 (2008).

[7]. V. F. Freitas, L. F. Cótica, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras. J. Eur. Ceram. Soc. **31**, 1965 (2011)

[8]. V. F. Freitas, I. A. Santos, E. R. Botero, B. M. Fraygola, D. Garcia, and J. A. Eiras, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 754 (2010).

[9]. L. F. Cótica, F. R. Estrada, V. F. Freitas, G. S. Dias, I. A. Santos, J. A. Eiras, and D. Garcia, J. Appl. Phys. **111**, 114105 (2012).

[10]. HALLIDAY, David; RESNICK, Robert. Fundamentos de Física Volume 4: Óptica e Física Moderna. Rio de Janeiro: Ltc, 2009.

[11]. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparações de amostra. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2016.

[12]. PADILHA, Angelo Fernando. Microscopia Eletrônica de Transmissão. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 25 ago. 216.

[13]. FREITAS, Valdirlei Fernandes. O Composto BiFeO3-PbTiO3 Dopado com La: Relações propriedade/estrutura. 2011. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.