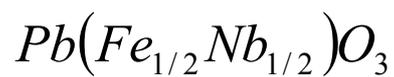


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica
de Transições de Fase em Cerâmicas de



BÁRBARA MARASTON FRAYGOLA

Dissertação a se apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Física.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F812ce

Fraygola, Bárbara Maraston.

Caracterização elétrica, dielétrica e anelástica de transições de fase em cerâmicas de Pb (Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ / Bárbara Maraston Fraygola -- São Carlos : UFSCar, 2007. 144 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Física da matéria condensada. 2. Ultra-som. 3. Multiferróicos. 4. Magnetoelétricos I. Título.

CDD: 530.41 (20ª)

BÁRBARA MARASTON FRAYGOLA

*Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Física.*

Aprovada em: 20/09/2007.

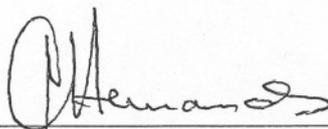
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Antonio Eiras (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar



Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira
Universidade Federal de Minas Gerais - DF/UFMG



Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez
Universidade de São Paulo - IFSC/USP

A meu esposo Diego

AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta outra etapa concluída.

A meu esposo Diego, por todo o amor, carinho, paciência e incentivo, para mim esta é uma conquista de ambos.

Ao Prof. Dr. José Antonio Eiras, por seus ensinamentos, orientação e apoio permanente durante a execução deste trabalho, assim como por me receber tão bem neste laboratório.

Aos técnicos do laboratório: Francisco Picon e Natalia Zanardi, por estarem sempre dispostos a ajudar no que for preciso, e ao técnico da oficina eletrônica, Luis, por todas as vezes que me ajudou com o MATEC este ano.

A Prof. Dra. Ducinei Garcia, pelas sugestões e pela colaboração.

A todos os companheiros do GCFerr, pela ajuda, palpites e apoio constante desde que cheguei ao grupo.

Ao Departamento de Física da UFSCar, pelo apoio prestado durante a execução deste trabalho.

A CAPES que me concedeu a bolsa.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram a este trabalho.

A todos os professores do Instituto de Física da Facultad de Ciencias, Universidad de la República Oriental del Uruguay pela formação que me foi dada, em especial ao Prof. Dr. Carlos Negreira, que me possibilitou a vinda a São Carlos.

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Capítulo 1 Fundamentos Teórico.....	4
1.1-Materiais Multiferróicos.....	4
1.2-Ferroelétricos.....	10
1.2.1-Generalidades.....	10
1.2.2- Acoplamento eletromecânico na região de transição de fase para-ferroelétrica.....	14
1.2.3-Transições de fase ferroelétricas.....	18
1.3 - Materiais Magnéticos.....	20
1.3.1-Generalidades.....	20
1.3.2-Acoplamento magneto-mecânico na região de transição de fase em materiais antiferromagnéticos.....	24
1.4 - Estrutura Perovskita.....	28
1.5 - Niobato de Ferro e Chumbo.....	30
Capítulo 2 - Metodologia Experimental.....	36
2.1 – Preparação das amostras.....	37
2.2 – Caracterização estrutural e microestrutural : Difração de raios X, medidas de densidade e microscopia eletrônica de varredura.....	38
2.3- Caracterização dielétrica.....	40
2.4- Caracterização Anelástica.....	43
2.5- Caracterização Piroelétrica.....	54
2.6 – Caracterização Elétrica – Medidas de Condutividade.....	57
Capítulo 3 – Resultados.....	58
3.1 - Caracterização estrutural e micro-estrutural.....	58
3.2 - Caracterização Anelástica.....	62
3.3 - Caracterização Dielétrica.....	68
3.4 - Caracterização Piroelétrica.....	73
3.5 – Caracterização Elétrica.....	75
3.6 – Algumas considerações.....	78
Capítulo 4 – Discussão dos resultados.....	80
4.1 - Transição Paraelétrica-Ferroelétrica.....	83
4.2 - Transições de fases ferroelétricas.....	96
4.3- Transição de fase antiferromagnética.....	106
4.4 - Transição adicional.....	128
4.5- Reprodutibilidade das medidas.....	129
Conclusões.....	136
Referências.....	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos com materiais ferroelétricos e ferromagnéticos [13].</i>	4
Figura 2- <i>Multiferróicos e controle magnetoelétrico [15].</i>	5
Figura 3 - <i>Constante dielétrica do $YMnO_3$ medida a campo magnético zero (\square) e a campo magnético $H=5T$ (\bullet) [17].</i>	8
Figura 4 - <i>Estruturas policristalinas (a) e filmes finos (b) formada por materiais ferroelétricos e ferromagnéticos em contato [13].</i>	9
Figura 5 - <i>Classificação dos materiais ferroelétricos como subgrupo dos dielétricos polares.</i>	10
Figura 6 - <i>Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos. E_c – campo coercitivo, PS – polarização de saturação e Pr – polarização remanescente.</i>	11
Figura 7 - <i>Transições de fase do Titanato de Bário.</i>	12
Figura 8 – <i>Comportamento da polarização e constante da dielétrica em função da temperatura, para transições de fase de primeira ordem (a) e segunda ordem (b) em ferroelétricos [19].</i>	13
Figura 9 - <i>Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento linear entre a polarização e o strain [21].</i>	16
Figura 10 - <i>Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento quadrático entre a polarização e o strain [21]. A curva sólida corresponde a variação supondo a_4 independente da literatura, a linha tracejada corresponde à forma real da curva, devido à dependência de a_4 com a temperatura.</i>	17
Figura 11 - <i>Constantes elásticas em função da temperatura para o SPT cerâmico [22].</i>	18
Figura 12 - <i>Atenuação ultra-sônica e velocidade em BST_{30} a 10MHz, durante o resfriamento, para a)ondas longitudinais b) ondas transversais obtidas por [24].</i>	19
Figura 13 - <i>Atenuação ultra-sônica e velocidade em $BST_{82.5}$ a 10MHz, durante o resfriamento, para ondas longitudinais obtidas por [24].</i>	20
Figura 14 – <i>Curva de histerese típica para materiais ferromagnéticos. H_C – campo coercitivo, M_s – magnetização de saturação e M_r – magnetização remanescente.</i>	22
Figura 15 - <i>Célula antiferromagnética.</i>	23
Figura 16 - <i>Susceptibilidade magnética segundo o ordenamento magnético.</i>	16
Figura 17 - <i>Mudança relativa na constante C_{44} do Ni_2MnGa (ferromagnético) a diferentes stresses: $0GPa$ (\bullet), $1MPa$ (\blacksquare) e $4.5MPa$ (\blacktriangle) [26].</i>	27
Figura 18 - <i>Constante elástica do $Fe_{60}Mn_{40}$ (antiferromagnético): A linha pontilhada representa o comportamento normal esperado se não existisse transição [27].</i>	27
Figura 19 - <i>Célula ideal de um material com estrutura perovskita.</i>	29
Figura 20 - <i>Célula ideal de um material com estrutura perovskita complexa.</i>	30
Figura 21 - <i>PFN: perovskita complexa: célula clássica - linhas pontilhadas- e célula diagonal - linhas sólidas -os índices c e m indicam cúbica e monoclinica [7].</i>	31

Figura 22 - Área selecionada de um padrão de difração de elétrons para o PFN [31].	32
Figura 23 - Medida do parâmetro de rede em função da temperatura para o $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [7].	33
Figura 24 - Análise das simetrias propostas por N. Lampis onde se discute a existência da fase de simetria tetragonal, sem considerar uma transição a temperatura ambiente [10].	34
Figura 25 - Magnetização do PFN em função da temperatura simulada por [36], o setor sinalizado indica onde começa a ordem antiferromagnética.	35
Figura 26 - Susceptibilidade magnética medida por um magnetômetro SQUID a 200G, por [37].	35
Figura 27 - Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$.	37
Figura 28 - Amostra metalizada funcionando como eletrodo, em medidas de ultra-som.	39
Figura 29 - Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico.	41
Figura 30 - Esquema da montagem para medida da permissividade elétrica no intervalo de frequência 100 Hz a 10 MHz e intervalo de temperatura de 15 K a 700 K: (1) Analisador de impedância HP modelo 4194A, (2) Criostato (APD 201) ou forno (3) Controlador de temperatura (4) Computador para a leitura e registro dos dados.	43
Figura 31.- Tipos de ondas acústicas em sólidos isotrópicos.	44
Figura 32 - Esquema básico da montagem experimental utilizada para medir velocidade e atenuação de ondas ultra-sônicas em uma amostra através do método do Pulso Eco.	48
Figura 33 - Ecograma obtido ao propagar-se o ultra-som pela amostra, onde se indica o tempo entre duas reflexões sucessivas.	49
Figura 34 - Dois ecos consecutivos selecionados na tela de um osciloscópio para o cálculo do tempo de trânsito.	50
Figura 35 - Dois ecos consecutivos selecionados na tela de um osciloscópio para o cálculo da atenuação, após serem retificados.	52
Figura 36 - Diagrama de blocos simplificado para a medida da velocidade dos pulsos de ultra-som. 1) Equipamento MATEC Mod. 6600. 2) Osciloscópio Hewlett-Packard; 3) Controlador de Temperatura; 4) Criostato 5) Computador para a leitura e registro dos dados.	53
Figura 37 - Porta-amostras para as medidas de ultra-som.	54
Figura 38 - Esquema da montagem para medidas piroelétricas no intervalo de temperatura de 15 K a 700 K: (1) Eletrômetro programável Keithley 617, (2) Criostato, (3) Controlador de temperatura (4) Computador para a leitura e registro dos dados.	57
Figura 39 - Difratoograma da cerâmica $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Amostra M1 (a) e Amostra M2 (b).	60
Figura 40 - Análise de MEV para a amostra M1.	61
Figura 41 - Análise de MEV para a amostras M2.	62
Figura 42 – Atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento: deconvolução em picos (Amostra M1). Denominamos F-F_1 a anomalia que se encontra na região da primeira transição de fase ferroelétrica e FF_2 a anomalia que se encontra na região da segunda transição de fase ferroelétrica.	64

Figura 43 - Atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento: deconvolução em picos (Amostra M2).....	65
Figura 44 - Velocidade longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Em destaque: Região da transição P_AFM e da região da transição FF_2 (Amostra M1).	67
Figura 45 - Velocidade transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Em destaque: Região da transição P_AFM e da região da transição FF_2 (Amostra M1). Erro! Indicador r	
Figura 46 - Velocidade e Atenuação para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento, medidas a taxa constante de 0.25K/min, para a amostra M1.	69
Figura 47 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura, medida durante o resfriamento, a taxa constante de 2K/min, para a amostra M1.	71
Figura 48 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura, medida durante o resfriamento, a taxa constante de 2K/min, para a amostra M2.	72
Figura 49 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura no aquecimento para a amostra M1. Destaque: parte imaginária (ampliação região de transição).	73
Figura 50 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura no resfriamento e aquecimento, a taxa constante de 2K/min, destaque a altas temperaturas, na região da transição de fase para-ferroelétrica, para a amostra M2.	74
Figura 51 - Coeficiente Piroelétrico para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, durante o aquecimento e o resfriamento. Em destaque, Região de $F-F_2$ e P_AFM	76
Figura 52 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento e resfriamento. Em destaque: Região da transição P_AFM e da transição FF_1	78
Figura 53 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento. Em destaque: Região P_F	79
Figura 54 - Possíveis fases cristalográficas propostas para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	84
Figura 55 - Ajuste curva dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, amostra M1, pela expressão (81), durante o aquecimento e o resfriamento.	87
Figura 56 - Ajuste curva dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, amostra M2, pela expressão (81), durante o aquecimento e o resfriamento.	88
Figura 57 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento na região de P_F	89
Figura 58 - Resistividade em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	90
Figura 59 - Condutividade elétrica e parte real da constante dielétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 na região de P_F	92
Figura 60 - Condutividade em função da temperatura para as amostras (a) M1 e (b) M2.	93
Figura 61 - Parte imaginária da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ a diferentes frequências entre 100 Hz e 100KHz (b), com a componente condutiva ajustada por (85) subtraída para a amostra M1 (a).....	95
Figura 62 - Coeficiente piroelétrico para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região da transição P_F (Amostra M2).	96
Figura 63 - Atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região de FF_1 e FF_2	98

Figura 64 - Defeito do módulo no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para ondas longitudinais na região de FF_1, durante o aquecimento (a) e resfriamento (b).....	100
Figura 65 - Velocidade longitudinal em função da temperatura, para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, com o background escolhido para calcular o defeito no módulo elástico representado (linha pontilhada).	Erro! Indicador não definido.
Figura 66 - Coeficiente piroelétrico e condutividade no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, no intervalo da transição FF_1.....	101
Figura 67 - Parte imaginária da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura no resfriamento, para M2 polarizada.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 68 - Velocidade longitudinal e atenuação no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para FF_2, durante aquecimento.....	103
Figura 69 - Velocidade Transversal e atenuação no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para FF_2, durante o resfriamento.....	104
Figura 70 - Corrente piroelétrica no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ medida durante o aquecimento e o resfriamento, para FF_2.	105
Figura 71 - Condutividade para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, - amostra M2 polarizada	106
Figura 72 - Resistividade em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, durante o resfriamento e o aquecimento, na região de transição P_AFM para a amostra M1.	110
Figura 73 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para a amostra M1 (a) e M2 (b) na região de P_AFM.	111
Figura 74 - Parte real e imaginária da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para frequências superiores a 500 kHz, com destaque para 10MHz.....	113
Figura 75 - Parte real (b) e imaginária (a) da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ a 7MHz (amostra M2)	114
Figura 76 - Parâmetro de rede (a) e volume da célula unitária (b) em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [].....	115
Figura 77 - Velocidade y atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento na zona de P_AFM.	116
Figura 78 - Velocidade e atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento na zona de P_AFM.	117
Figura 79 - Velocidade longitudinal e transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ na zona de P_AFM – Destaque na zona de mínimos.....	118
Figura 80 - Variação relativa na velocidade na região P_AFM do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para ondas longitudinais e transversais.	119
Figura 81 - Velocidade longitudinal e transversal, com seus respectivos backgrounds (velocidade na região acima da transição) para o cálculo da variação relativa da velocidade.	121
Figura 82 - Constante elástica c_{11} e atenuação para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região de P_AFM.	122
Figura 83 - Constante elástica c_{44} e atenuação para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região de P_AFM.	123
Figura 84 - Módulo de Young (\bar{Y}) e razão de Poisson ($\bar{\sigma}$) para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Região de P_AFM.....	124
Figura 85 - Módulo de cisalhamento (\bar{G}) e módulo de Bulk (\bar{B}) para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Região de P_AFM.....	125
Figura 86 - Coeficiente piroelétrico para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ na região de P_AFM.	126
Figura 87 - Velocidade longitudinal em função da temperatura.	131

Figura 88 - <i>Atenuação longitudinal em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$</i>	132
Figura 89 - <i>Velocidade e atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Ciclos de aquecimento e resfriamento.</i>	134
Figura 90 - <i>Velocidade e atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Ciclos de aquecimento e resfriamento.</i>	134

RESUMO

O Niobato de Ferro e Chumbo $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) é um material multiferróico: é ferroelétrico a temperaturas inferiores a 383K e antiferromagnético a temperaturas inferiores a 143K e apresenta propriedades magnetoelétricas abaixo desta temperatura.

Existem também na literatura controvérsias quanto ao número de transições de fase e, particularmente sobre a existência de duas transições de fases entre fases ferroelétricas entre a temperatura de Curie e 250K.

Neste trabalho foram medidas a atenuação e a velocidade ultra-sônicas, a resistividade elétrica, o coeficiente piroelétrico e a permissividade dielétrica em cerâmicas de PFN. As medidas anelásticas apresentam anomalias a 353K, 315K, 250K e 172K que podem associar-se à transição para-ferroelétrica, às duas transições de fase entre fases ferroelétricas propostas na literatura, e à transição para-antiferromagnética. A permissividade dielétrica somente registra anomalias na região de transição para-ferroelétrica, enquanto que o coeficiente piroelétrico registra o mesmo comportamento que as constantes elásticas.

Através de medidas elétricas observamos uma mudança na energia de ativação em torno da temperatura de ordenamento magnético, apresentando-se a altas temperaturas um comportamento diferenciado para as amostras sinterizadas por vias e temperaturas diferentes.

Correlacionando os resultados na região de transição de fase para-antiferromagnética propomos que o acoplamento magnetoelétrico envolve necessariamente contribuições elásticas (via strain). Propomos que o acoplamento entre a magnetização e o strain é um acoplamento do tipo piezomagnético.

A diferença em temperatura das anomalias correspondentes a transição para-antiferromagnética obtidas experimentalmente com a temperatura de Néel está prevista na literatura e está associada ao desordem na rede cristalina. Esta dependência foi comprovada ao obter-se anomalias a temperaturas diferentes na região de ordenamento magnético para amostras tratadas termicamente em atmosfera oxidante.

Encontramos uma anomalia adicional a 115K, já reportada anteriormente em medidas magnéticas, associada a uma nova transição devida à interação magnetoelétrica.

RESUMEN

El Niobato de plomo y hierro $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ es un material multiferroico: es ferroeléctrico a temperaturas inferiores a 383K y antiferromagnético a temperaturas inferiores a 143K, presentando propiedades magnetoeléctricas abajo de esta temperatura.

Existen en la literatura controversias en cuanto al número de transiciones de fases para este material, y en particularmente, sobre la existencia de dos transiciones entre fases ferroeléctricas entre la temperatura de Curie y 250K.

En este trabajo fueron medidas la atenuación y la velocidad ultrasónicas, la resistividad eléctrica, el coeficiente piroeléctrico y la permisividad dieléctrica en cerámicas de PFN. Las medidas inelásticas presentan anomalías a 353K, 315K, 250K e 172K que pueden asociarse a la transición para-ferroeléctrica, a las dos transiciones de fases entre fases ferroeléctricas propuestas en la literatura, y a la transición para-antiferromagnética. La permisividad dieléctrica solamente registra anomalías en la región de transición para-ferroeléctrica, mientras que el coeficiente piroeléctrico registra el mismo comportamiento que el observado para las constantes elásticas.

A través de medidas eléctricas observamos un cambio en la energía de activación alrededor de la temperatura de ordenamiento magnético, mostrando a altas temperaturas un comportamiento diferenciado para muestras sinterizadas por caminos distintos.

Correlacionando los resultados en la región de transición de fase para-antiferromagnética proponemos que el acoplamiento magnetoeléctrico envuelve necesariamente contribuciones elásticas (acoplamiento via strain). Proponemos además que este acoplamiento entre la magnetización y el strain es del tipo piezomagnético.

La diferencia en temperaturas en anomalías correspondientes a la transición para-antiferromagnética obtenidas experimentalmente con la temperatura de Néel está prevista en la literatura y está asociada al desorden en la red cristalina. Esta dependencia con el desorden fue comprobada al obtener-se

anomalías a temperaturas diferentes en la región de ordenamiento magnético para muestras tratadas térmicamente en atmósfera oxidante.

Encontramos una anomalía adicional a 115K, ya reportada anteriormente en medidas magnéticas, asociadas a una nueva transición debida a la interacción magnetoeléctrica.

Introdução

O estudo de materiais ferroelétricos remonta a mais de um século e as teorias desenvolvidas abarcam descrições do efeito piezoeletrico, da polarização, da histerese ferroelétrica, da permissividade dielétrica, deformação e transições de fase. Hoje em dia, materiais ferroelétricos geram uma ampla gama de aplicações: sensores, acopladores e atuadores (efeito piezo/piroelétrico), condensadores (elevada permissividade dielétrica), memórias (histerese) [1].

Materiais ferromagnéticos, por outro lado, além de aplicações em eletrotécnica (motores/transformadores) e registro analógico, recentemente adquiriram especial interesse com os progressos na manipulação e caracterização de novos materiais, conduzindo a aumentos na densidade de armazenamento de dados e velocidade de leitura digital. Atualmente, surge o interesse numa nova classe de materiais, os magnetoelétricos multiferróicos, que apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético, com extraordinário potencial para aplicações e otimizações de dispositivos baseados em ferroelétricos e ferromagnéticos e controle de propriedades por aplicação de campos elétrico ou magnético [2]. O estudo destes sistemas é motivado pela descoberta de novos fundamentos físicos e potenciais aplicações tecnológicas.

Em particular, suas propriedades elásticas aportam importantes informações sobre o comportamento do material: as constantes elásticas são sensíveis a mudanças na composição, a deformações, a campos elétricos e magnéticos, a pressão, a mudanças de fase e a temperatura [3]. Propriedades elásticas podem ser investigadas por técnicas de ultra-som, cujas velocidades ultra-sônicas estão diretamente relacionadas com as constantes elásticas e através delas, com os módulos elásticos. As técnicas ultra-sônicas apresentam grande sensibilidade para revelar mudanças nestas propriedades, principalmente a do pulso eco [4], e oferecem a vantagem de causar menores deformações relativas na amostra (na ordem de 10^{-7} – 10^{-8}), frente a outras técnicas, tais como as de ensaios por flexão ou pêndulo de torção. Nestes casos a atenuação ultra-sônica provém basicamente da absorção de energia do meio, o que depende das

características físicas do material. Portanto, medidas de atenuação ultra-sônica em um material também nos proporcionam informação sobre suas propriedades físicas.

Em materiais multiferróicos o acoplamento entre parâmetros elétricos, magnéticos e elásticos é altamente esperado.

Portanto, uma análise correlacionando propriedades elásticas, anelásticas, elétricas e dielétricas pode ser um bom caminho para obter informação acerca de transições de fase e da interação entre propriedades dielétricas e magnéticas.

Por outro lado, o niobato de chumbo e ferro (PFN) é um multiferróico, sendo este material ferroelétrico abaixo do ponto de Curie ($\sim 390\text{K}$) e que apresenta ordenamento magnético à temperatura de Neel ($\sim 150\text{K}$ para materiais policristalinos) [5, 6, 7].

Existem evidências de acoplamento magnetoelétrico em monocristais de PFN, que se refletem em anomalias na susceptibilidade magnética em torno da temperatura de Curie, e em anomalias na susceptibilidade elétrica em torno a temperatura de Neel [8, 9]. Porém, em policristais, as características deste acoplamento não estão claras. IVANOV [6] através do método do pendulo de torção encontrou evidências de acoplamento magnetoelástico durante a transição paramagnética-ferromagnética associado a anomalias no módulo de cisalhamento e no atrito interno. Estas medidas porém possuem muita dispersão e não caracterizam a transição, senão que se apresentam apenas como um resultado adicional. O número de transições de fase consideradas no PFN ainda é uma controversia. Inicialmente se considerava uma única mudança de simetria, sendo o material cúbico na fase paraelétrica e romboédrico a menores temperaturas[10]¹. Logo, medidas estruturais planteiam a simetria da fase ferroelétrica a monoclínica, estando esta simetria bem determinada para temperaturas menores de 80K [5].

Atualmente, existe na literatura a discussão : o PFN transiciona diretamente de uma célula tetragonal a uma monoclínica, a uma temperatura aproximada de 350K , sendo que o ângulo da estrutura monoclínica varia gradualmente com a temperatura [11], ou existe outra transição entre fases ferroelétricas que estaria presente em torno da temperatura ambiente, onde o cristal passaria por uma fase romboédrica antes de converter-se em monoclínico [7, 5].

¹ Platonov G L, Tomashpol'skii Yu Ya, Venevtsev Yu N, Zhdano vGS (1967) Bull. Acad.Sci. USSR, Phys.Ser. ,31,1108, citado por [10]

Apresentam-se neste trabalho (Capítulos 3 e 4) resultados experimentais em PFN de medidas dielétricas a várias frequências, de velocidade e atenuação ultra-sônicas medidas a 10MHz através da técnica do pulso eco, e de medidas elétricas e piroelétricas.

As caracterizações foram feitas com duas amostras (algumas das caracterizações foram feitas somente com uma delas, por limitações experimentais) preparadas pela mesma via porém densificadas a temperaturas e por métodos diferentes.

A transição para-ferroelétrica foi bem caracterizada pelas diversas técnicas, encontrando-se certa diferença entre as temperaturas de transição indicada por cada uma.

Conforme os resultados, visualizamos por várias técnicas (medidas elásticas, anelásticas, dielétricas e piroelétricas) anomalias em temperaturas próximas de 245K e 315K, que se encontram na região onde ocorreriam duas transições entre fases ferroelétricas propostas na literatura [5, 6, 7, 10].

Na região da transição para-antiferromagnética, identificamos a transição em medidas elétricas, enquanto que em medidas dielétricas não se apresentam anomalias que possam associar-se a um acoplamento direto entre a magnetização e a polarização para nossas amostras.

Através das medidas elásticas, anelásticas e piroelétricas, vemos a presença clara de um acoplamento magneto-elástico na região de transição, a aproximadamente 172K..

Esta temperatura é superior á esperada para o PFN em materiais policristalinos, porém, se encontra dentro do intervalo esperado, devido a que esta temperatura é altamente influenciada pelas condições de preparação da amostra cerâmica.

Interpretando os resultados, encontramos que o efeito magnetoelétrico predito na literatura provavelmente aconteça via strain, por motivos que descrevemos na seção 4.3.

Encontramos também uma anomalia adicional, já encontrada em medidas magnéticas por YANG et al [12], interpretada como uma transição adicional devida a interação magnetoelétrica.

Capítulo 1 - Fundamentos Teóricos

1.1- Materiais Multiferróicos

Um material é multiferróico se possui duas (ou as três) das chamadas propriedades ferróicas: ferroelectricidades, ferromagnetismo, ferroelasticidade [13].

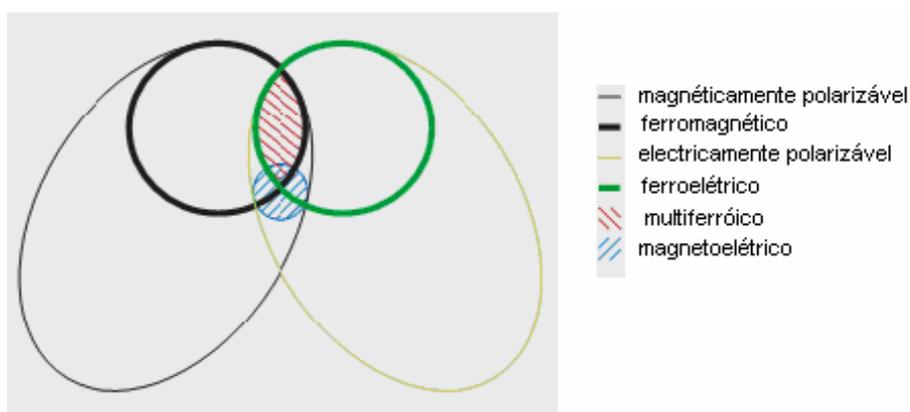


Figura 1- Relação entre materiais multiferróicos e magnetoelétricos com materiais ferroelétricos e ferromagnéticos [13].

Estes materiais apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético e, geralmente, em materiais com estas características se observam um dos seguintes acoplamentos entre parâmetros elétricos, magnéticos e elásticos:

Magnetoelétrico: Associa a influência de um campo magnético (elétrico) na polarização elétrica (magnetização) do material.

Piezoelétricidade: Associa uma deformação como uma função linear do campo elétrico aplicado, ou uma mudança na polarização como função linear do stress aplicado.

Piezomagnetismo: Associa uma deformação como uma função linear do campo magnético aplicado, ou uma mudança na magnetização como função linear de um stress aplicado.

Electrostricção: Associa uma deformação como função quadrática de um campo elétrico aplicado.

Magnetostricção: Associa uma deformação como função quadrática do campo magnético aplicado.

De especial interesse no momento são aqueles materiais que apresentam comportamento magnetoelétrico. Esse interesse reside na possibilidade de controlar cargas (e por tanto a polarização) aplicando campos magnéticos, ou controlar spins (e por tanto a magnetização) aplicando campos elétricos [14].

Isto se reflete diretamente nas propriedades fundamentais tanto de ferroelétricos como de ferromagnéticos: Magnetoelétricos multiferróicos não apresentam somente as curvas de histerese típicas da polarização elétrica em função do campo elétrico, ou da magnetização em função do campo magnético, senão também curvas que mostram a dependência da magnetização com o campo elétrico e da polarização com o campo magnético, como mostra a Figura 2.

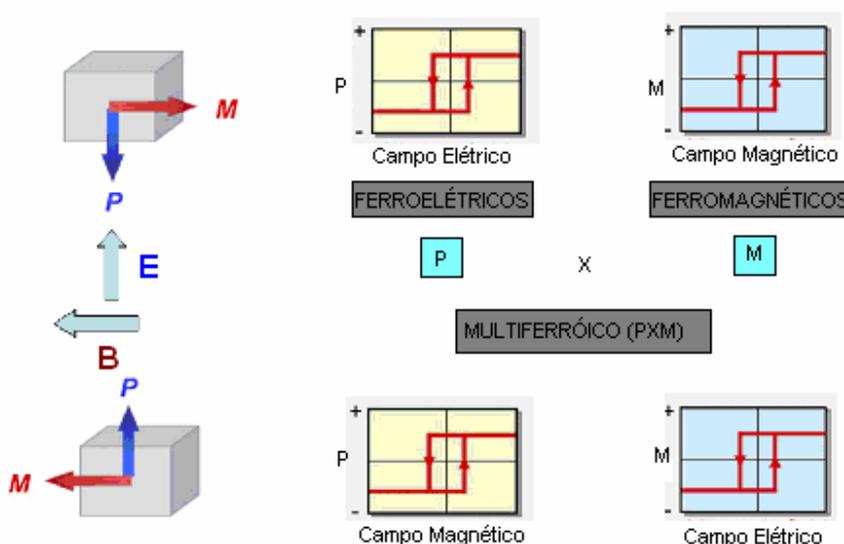


Figura 2-Multiferróicos e controle magnetoelétrico [15].

O acoplamento magnetoelétrico pode ocorrer diretamente entre os parâmetros elétricos e magnéticos ou via strain. Consideramos primeiramente um material que apresenta acoplamento direto.

Para um cristal monofásico podemos descrever o acoplamento magnetoelétrico através da teoria de Landau escrevendo a energia livre do sistema (F) em termos de um campo magnético aplicado H de componentes H_i , e de um campo elétrico E de componentes E_i [13]:

$$F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k, \quad (1)$$

onde o primeiro termo é devido à contribuição elétrica, o segundo termo devido à contribuição magnética, o terceiro corresponde ao acoplamento linear magnetoelétrico e os termos quarto e quinto correspondem a acoplamentos quadráticos com o campo magnético e elétrico respectivamente.

Considerando como variáveis independentes H e E ; a diferencial da energia livre pode escrever-se $dF = PdE + MdH$, logo diferenciando F com respeito a E_i e considerando $E_i = 0$, obtemos:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots \quad (2)$$

Analogamente, fazendo as mesmas considerações com respeito a H_i , temos:

$$M = \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (3)$$

Temos de (2) e (3) que a polarização (P) depende diretamente do campo magnético, e que a magnetização (M) depende diretamente do campo elétrico.

A fim de ver que o acoplamento magnetoelétrico reflete no comportamento das suscetibilidades elétricas e magnéticas, consideramos a polarização e a magnetização como variáveis independentes, sem a presença de campos aplicados. Podemos reescrever a energia livre do sistema como:

$$F(P, M) = \frac{1}{2} \chi^E P^2 + \frac{1}{2} \chi^M M^2 + F_C, \quad (4)$$

onde χ^E e χ^M são as susceptibilidade elétrica e magnética respectivamente e F_C é um termo de acoplamento entre as variáveis elétricas e magnéticas.

Como $dF = EdP + HdM$, temos:

$$E = \left. \frac{dF}{dP} \right|_M = E(P, M), \quad (5)$$

$$H = \left. \frac{dF}{dM} \right|_P = H(P, M), \quad (6)$$

$$dE_i = \left. \frac{\partial E_i}{\partial P_m} \right|_M dP_m + \left. \frac{\partial E_i}{\partial M_n} \right|_P dM_n, \quad (7)$$

$$dH_j = \left. \frac{\partial H_j}{\partial P_m} \right|_M dP_m + \left. \frac{\partial H_j}{\partial M_n} \right|_P dM_n. \quad (8)$$

$$\text{Considerando } dH_j = 0, \quad dH_j = \left. \frac{\partial H_j}{\partial P_m} \right|_M dP_m + \left. \frac{\partial H_j}{\partial M_n} \right|_P dM_n = 0. \quad (9)$$

Derivando (7) e (9) com respeito a dP_m , temos:

$$\frac{dE_i}{dP_m} - \left. \frac{dE_i}{dP_m} \right|_M = \left. \frac{\partial E_i}{\partial M_n} \right|_P \frac{dM_n}{dP_m}, \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial H_j}{\partial P_m} \right|_M + \left. \frac{\partial H_j}{\partial M_n} \right|_P \frac{dM_n}{dP_m} = 0 \quad (11)$$

Multiplicando (11) por $\left. \frac{\partial M_n}{\partial H_j} \right|_P$, e substituindo em (10) obtemos

$$\frac{dE_i}{dP_m} - \left. \frac{\partial E_i}{\partial P_m} \right|_M = - \left. \frac{\partial E_i}{\partial M_n} \right|_P \left. \frac{\partial H_j}{\partial P_m} \right|_M \left. \frac{\partial M_n}{\partial H_j} \right|_P, \quad (12)$$

e considerando (5) e (6) temos:

$$\frac{1}{\chi^E} - \frac{1}{\chi^{E,nM}} = -\frac{\partial^2 F}{\partial M_n \partial P_m} \chi^{M,P} \frac{\partial^2 F}{\partial M_n \partial P_m}, \quad (13)$$

onde χ^E é o tensor susceptibilidade elétrica, $\chi^{E,nM}$ é o tensor susceptibilidade elétrica na fase não magnetizada e $\chi^{M,P}$ é o tensor de suscetibilidade magnética à polarização constante.

Vemos de (13) que as susceptibilidades elétricas e magnéticas estão relacionadas, e o tipo de acoplamento existente entre as duas depende do acoplamento magnetoelétrico presente.

Um resultado análogo, relacionando as susceptibilidades dielétrica e magnética foi obtido por outros caminhos por SMOLENSKII [16], quem também aprofundou no comportamento destas grandezas perto da transição.

A Figura 3 mostra a constante dielétrica do $YMnO_3$ em função da temperatura. O $YMnO_3$ é um material magnetoelétrico e é antiferromagnético a $T < 80K$. Vemos no gráfico em destaque uma anomalia na região da transição antiferromagnética.

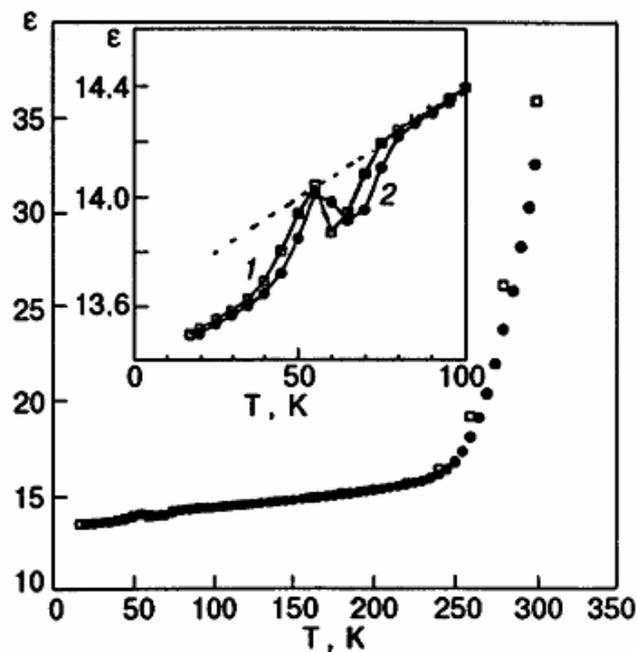


Figura 3 - Constante dielétrica do $YMnO_3$ medida a campo magnético zero (\square) e a campo magnético $H=5T$ (\bullet) [17].

No caso de um acoplamento indireto via strain, este aparece como mediador entre os parâmetros de ordem elétricos e magnéticos, de forma que o strain acopla com a magnetização através dos efeitos piezomagnético ou magnetostrictivo, e este por sua vez acopla com a polarização através dos efeitos piezoelétrico ou eletrostrictivo [16]. Para materiais compósitos com este tipo de acoplamento devemos ter contacto entre materiais ferromagnéticos e ferroelétricos [13], como mostra a Figura 4. Em materiais monofásicos não está claro o mecanismo deste acoplamento.

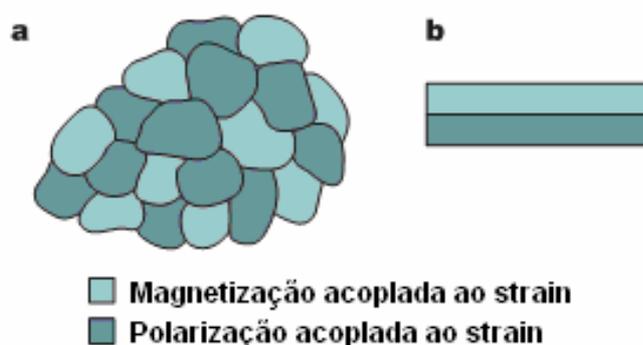


Figura 4 – Estruturas policristalinas (a) e filmes finos (b) formada por materiais ferroelétricos e ferromagnéticos em contato [13].

Os materiais podem apresentar diferentes intervalos de existência, sendo que a fase ferroelétrica se separa da fase paraelétrica-paramagnética por um intervalo de temperatura, no que o material é somente ferromagnético (antiferromagnético) ou somente ferroelétrico (antiferroelétrico). Por isto, apresentaremos nas próximas seções estes fenômenos isoladamente.

1.2-Ferroelétricos

1.2.1- Generalidades

Ferroelétricos são materiais que se diferenciam dos demais dielétricos polares por apresentarem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura, à pressão isotrópica e na ausência de um campo elétrico externo. A direção desta polarização pode ser invertida por um campo elétrico externo ou por um stress mecânico aplicado.

A Figura 5 mostra a classificação dos ferroelétricos dentro do subgrupo dos dielétricos polares.



Figura 5- *Classificação dos materiais ferroelétricos como subgrupo dos dielétricos polares.*

A ferroeletricidade tem como uma de suas características principais a curva de histerese da polarização do material em função da aplicação de um campo externo oscilante (AC), como se vê na Figura 6.

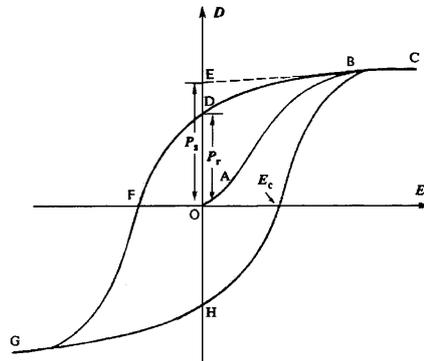


Figura 6 - Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos. E_c – campo coercitivo, P_s – polarização de saturação e P_r – polarização remanescente.

Quando o campo elétrico é removido, uma polarização remanescente é observada. Para que se reorientem os domínios ferroelétricos deve exceder-se um campo elétrico mínimo, chamado de campo elétrico coercitivo (E_c).

Quando a maioria dos domínios reorientáveis estiverem alinhadas a esse campo aplicado, a polarização de saturação (P_s) é alcançada.

Como uma consequência importante desta orientabilidade do eixo polar resulta a possibilidade de utilizarmos os materiais ferroelétricos policristalinos em inúmeras aplicações tecnológicas. Estes são macroscopicamente não polares porque os eixos polares dos domínios constituintes estão orientados aleatoriamente, porém pode-se induzir-se um eixo polar único aplicando um campo elétrico. Desta forma, todas as propriedades dos monocristais ferroelétricos podem obter-se em cerâmicas policristalinas, geralmente fabricadas mais rapidamente e com menor custo [18].

Quando o aquecemos, o material ferroelétrico pode sofrer uma transição de fase, acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea e por uma mudança na simetria do cristal. A temperatura em que isto acontece é chamada de ponto de Curie.

Em alguns materiais existem na fase ferroelétrica transições de fase entre fases ferroelétricas, onde a polarização espontânea se reorienta e muda seu valor, geralmente diminuindo a simetria do cristal da fase de maior temperatura para a de menor.

Na Figura 7 se ilustra o caso típico do Titanato de Bário, $BaTiO_3$:

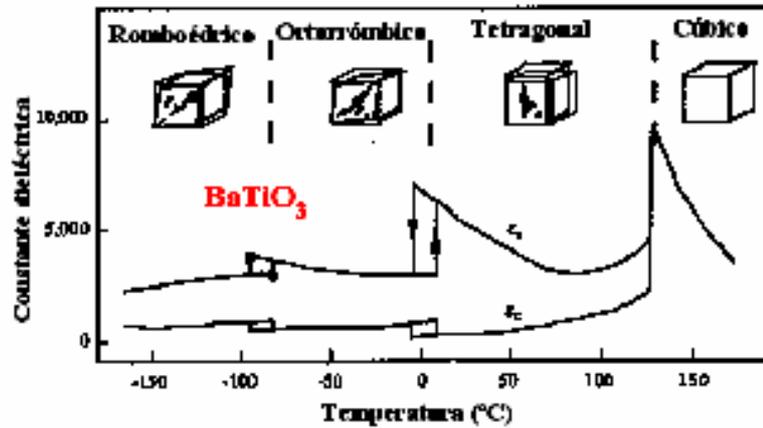


Figura 7 - Transições de fase do Titanato de Bário.

Como vemos no esquema da figura anterior, o titanato de bário possui duas transições de fases entre fases ferroelétricas, onde durante a primeira transição passa de uma simetria tetragonal a uma simetria ortorrômbica e a segunda, de uma ortorrômbica a uma romboédrica. Estas transições estão evidenciadas nas medidas de constante dielétrica (Figura 7).

As transições de fase são divididas em transições de primeira ordem e segunda ordem, dependendo do comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura. Nas transições de primeira ordem, a variável de ordem apresenta uma mudança descontínua na temperatura de transição. As transições de segunda ordem são aquelas onde o parâmetro de ordem muda de forma contínua, mas sua derivada com a temperatura é descontínua na transição (Figura 8). Isto resulta em uma descontinuidade do calor específico na transição, enquanto a entropia é contínua.

Portanto, quantidades que dependem diretamente do calor específico do material, serão descontínuas na transição, enquanto que quantidades que dependam da entropia serão contínuas.

Assim, em transições de segunda ordem a constante dielétrica, o coeficiente de expansão térmica, os módulos elásticos, os coeficientes piezoelétricos entre outros serão descontínuos na transição.

A constante dielétrica também possui comportamento similar; apresenta uma anomalia na temperatura de transição onde atinge seu valor máximo e logo decai, abruptamente para transições de primeira ordem e lentamente para as de segunda ordem.

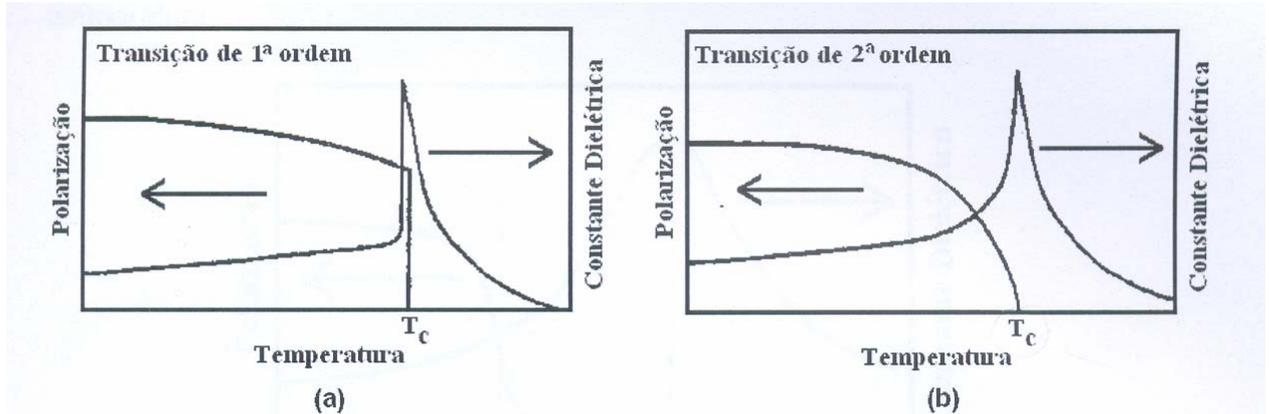


Figura 8 – Comportamento da polarização e constante da dielétrica em função da temperatura, para transições de fase de primeira ordem (a) e segunda ordem (b) em ferroelétricos [19].

A constante dielétrica é geralmente definida como a derivada do deslocamento elétrico D com respeito ao campo elétrico E . Como em ferroelétrico a relação entre D e E é complicada, se define:

$$\varepsilon = \left. \frac{\partial D}{\partial E} \right|_{E=0}, \quad (14)$$

e se mede com campos ac pequenos. Da mesma forma, a derivada da polarização com respeito ao campo elétrico geralmente é definida como susceptibilidade elétrica.

Os ferroelétricos apresentam acima da temperatura de transição um comportamento descrito pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_0}, \quad (15)$$

onde C é a constante de Curie e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss.

A temperatura de transição é $T_C > T_\theta$ para transições de primeira ordem e $T_C \cong T_\theta$ para transições de segunda ordem.

1.2.2 - Acoplamento eletromecânico na região de transição de fase para-ferroelétrica

Geralmente, ao escrever a energia livre de um cristal, se consideram somente a expansão na polarização, desconsiderando as contribuições elásticas [20]. Esta aproximação pode não ser correta na região de transições de fase, onde as propriedades elásticas do material também sofrem modificações. REWALD formulou um modelo descrevendo o comportamento das constantes elásticas de um cristal ao sofrer uma transição de fase [21]. Seguindo sua formulação, a energia livre pode escrever-se da seguinte forma:

$$F(S, P) = \frac{1}{2} a_2 P^2 + \frac{1}{4} a_4 P^4 + \frac{1}{6} a_6 P^6 + \dots + \frac{1}{2} c S^2 + F_c(P, S), \quad (16)$$

onde c é o tensor de coeficientes elásticos, S é o strain, P a polarização elétrica, e F_c é o coeficiente de acoplamento que descreve a interação entre a polarização e a deformação.

Todos os a_n são fracamente dependentes da temperatura, menos a_2 , sendo que a_2 é proporcional a $T - T_C$.

Por outro lado, se $dF = TdS + EdP$, sendo T a tensão mecânica (stress) e E o campo elétrico, temos:

$$T = \left. \frac{\partial F}{\partial S} \right|_P = T(P, S), \quad (17)$$

$$E = \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_S = E(S, P). \quad (18)$$

Podemos escrever as diferencias totais como:

$$dT_{ij} = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_P dP_m, \quad (19)$$

$$dE_n = \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right|_P dP_m. \quad (20)$$

$$\text{Fazendo } E_n = 0 \rightarrow \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right|_S dP_m = 0 \quad (21)$$

Derivamos (19) e (21) com respeito à S_{kl} :

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_S \frac{dP_m}{dS_{kl}} \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P = - \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \frac{dP_m}{dS_{kl}} \quad (23)$$

e multiplicando (23) por $\left. \frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right|_S$ e substituindo em (22), obtemos:

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P = - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_S \left. \frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right|_S \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P. \quad (24)$$

Substituindo (17) e (18) em (24):

$$c^P - c^{nP} = - \frac{\partial^2 F}{\partial S_{ij} \partial P_m} \left(\frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right)^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial S_{kl} \partial P_n}, \quad (25)$$

onde $c_{ijkl}^{nP} \rightarrow$ constante elástica na fase não polar

$c_{ijkl}^P \rightarrow$ constante elástica na fase polar.

Finalmente:

$$\Delta c = \frac{\partial^2 F}{\partial S_{ij} \partial P_m} \chi^{mn} \frac{\partial^2 F}{\partial S_{kl} \partial P_n}, \quad (26)$$

onde χ_{mn} é o tensor susceptibilidade elétrica e $\Delta c = c^{np} - c^p$.

Uma possibilidade é considerar o termo da interação F_C dado por [21]:

$$F_C(P, S) = \beta_{ln} S_l P_n + q_{jmn} S_j P_m P_n + \dots, \quad (27)$$

onde β e q são constantes e representam coeficientes de acoplamento entre a deformação e a polarização.

→ **Acoplamento Linear na polarização e no strain:**

Consideramos inicialmente somente o primeiro termo da energia livre de acoplamento da energia livre dada por (27), que tenta descrever o acoplamento linear entre a deformação e a polarização. Para este caso:

$$\Delta c = \beta_{jm} \beta_{ln} \chi_{mn}, \quad (28)$$

e a dependência da variação da constante elástica com a temperatura é determinada principalmente pela susceptibilidade elétrica. A dependência da constante elástica com a temperatura está representada na Figura 9:

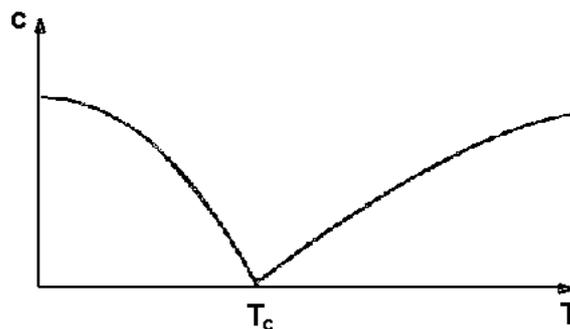


Figura 9 - Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento linear entre a polarização e o strain [21].

→ **Acoplamento Quadrático na polarização e linear no strain :**

Considerando o termo quadrático na polarização na equação (27):

$$\Delta c = q^2 \chi P^2, \quad (29)$$

Δc nos dá a diferença na constante elástica entre a fase não polar e a polar. Na vizinhança da fase ferroelétrica a dependência com a temperatura de $\chi(T)$ e P^2 se cancelam [23], portanto a constante elástica decresce de uma quantidade (Figura 10):

$$\Delta c(T) = \frac{q^2}{2a_4}, \quad (30)$$

onde a_4 é o coeficiente de quarta ordem na polarização da expansão de F segundo a equação (16).

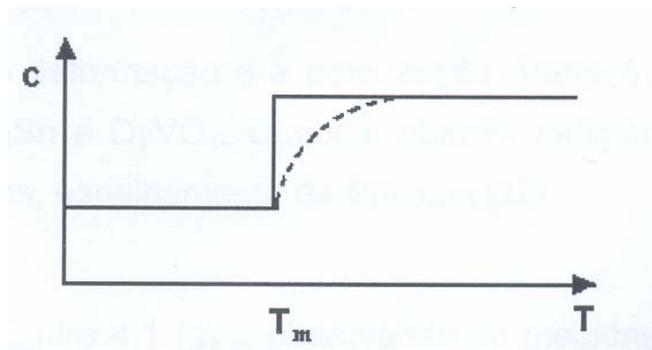


Figura 10 - Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento quadrático entre a polarização e o strain [21]. A curva sólida corresponde a variação supondo a_4 independente da temperatura, a linha tracejada corresponde à forma da curva obtida experimentalmente.

Observa-se na Figura 11 a variação das constantes elásticas c_{11} e c_{44} com a temperatura para o titanato de estrôncio e chumbo (SPT) obtidas por [22], através de medidas ultrassônicas. Foi proposto para o SPT um acoplamento do tipo quadrático, assemelhando-se a

Figura 10. A variação destas constantes ao redor da transição para-ferroelétrica ($T_C \sim 220\text{K}$) é de aproximadamente 17% para c_{11} e 33% para c_{44} .

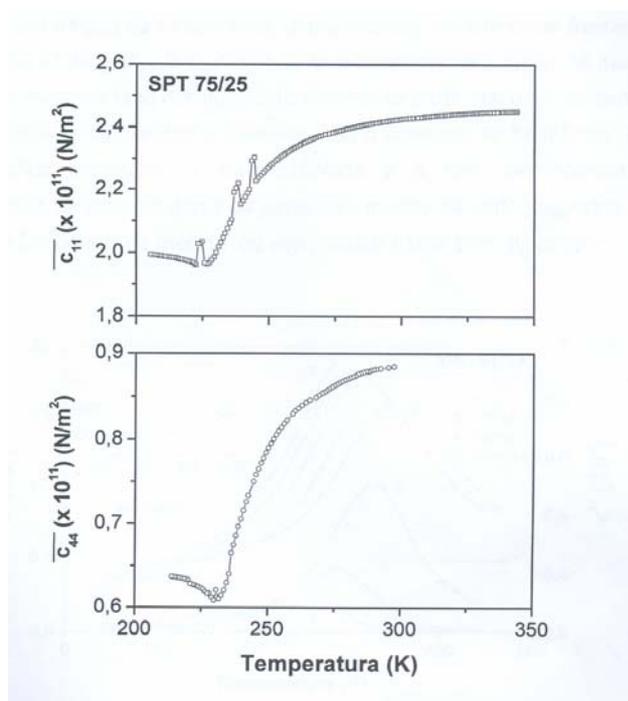


Figura 11 - Constantes elásticas em função da temperatura para o SPT cerâmico [22].

1.2.3-Transições de fase ferroelétricas

Durante transições entre fases ferroelétricas a polarização se reorienta durante a transição, mudando a simetria do material.

O caso mais típico é o do titanato de bário $BaTiO_3$ (BT), onde as transições de fase se refletem em variações nos parâmetros de rede, na constante dielétrica e na polarização [23].

O BT possui simetria cúbica na fase paraelétrica, e à medida que é resfriado, passa a ter simetria tetragonal ($T=400\text{K}$), ortorrômbica ($T=266\text{K}$) e romboédrica ($T=179\text{K}$), todas fases ferroelétricas.

Este material é uma boa referencia já que tem sido exaustivamente estudado, e a diferença entre as temperaturas das transições é suficiente para permitir a detecção analise individual de cada uma delas.

Estudos recentes feitos por MORENO [24] em cerâmicas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, BST, através de técnicas ultra-sônicas mostram que a substituição catiônica preserva as mudanças de simetria do titanato de bário, e que para certa porcentagem de estrôncio, $((\text{Ba}_{70}\text{Sr}_{30})\text{TiO}_3$, BST_{30}) cada uma delas se correspondem com anomalias na atenuação, assim como nas velocidades ultra-sônicas longitudinais e transversais (Figura 12).

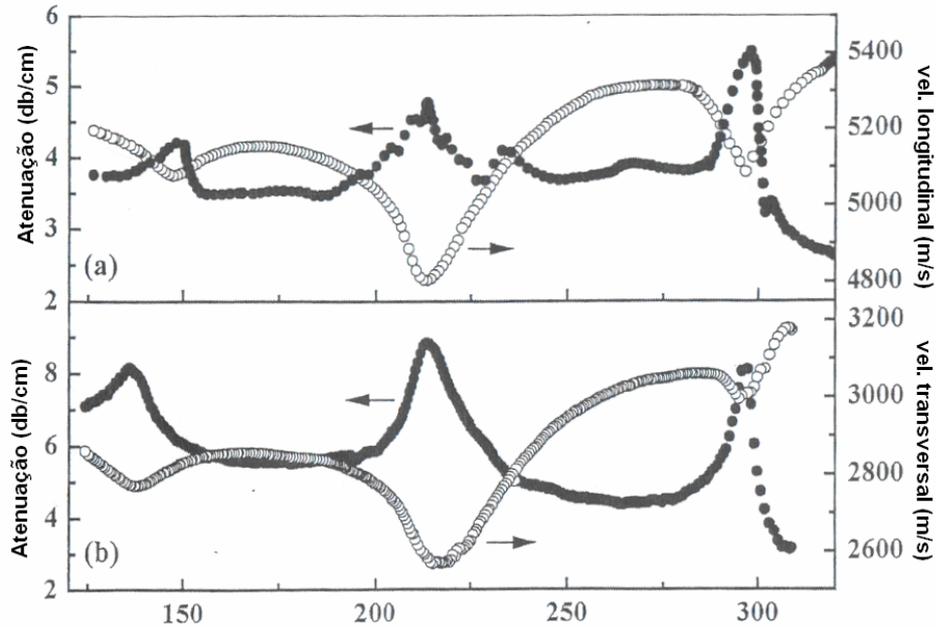


Figura 12 - Atenuação ultra-sônica e velocidade em BST_{30} a 10MHz, durante o resfriamento, para a) ondas longitudinais b) ondas transversais obtidas por [24].

Neste trabalho [24] também se mostra como para uma porcentagem adequada de estrôncio ($(Ba_{0.175}Sr_{0.825})TiO_3$, $BST_{82,5}$), estas transições se superpõem. Neste caso não se observam as anomalias individuais. Na atenuação, vemos um pico largo com vários máximos, e na velocidade a primeira vista, não observamos mínimos como no caso do BST_{30} , senão apenas mudanças de tangente associadas a cada transição (Figura 13).

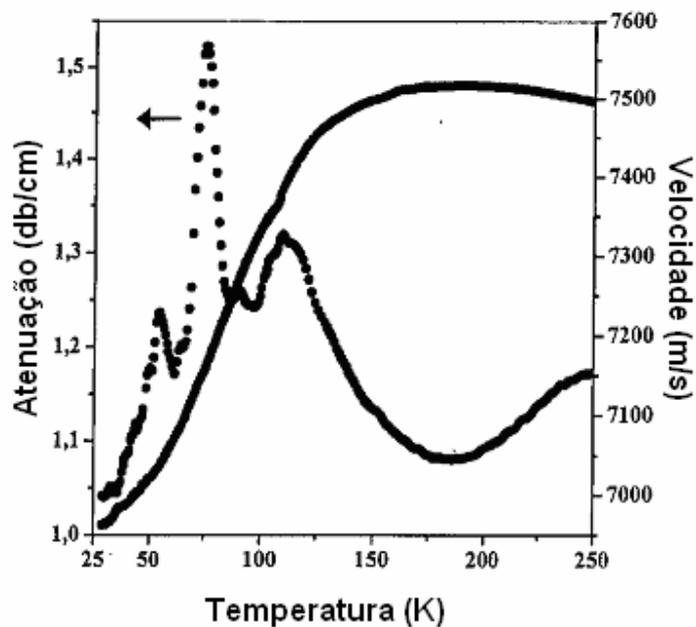


Figura 13 - Atenuação ultra-sônica e velocidade em $BST_{82,5}$ a 10MHz, durante o resfriamento, para ondas longitudinais obtidas por [24].

1.3 - Materiais Magnéticos

1.3.1-Generalidades

As propriedades magnéticas de um material dependem basicamente de dois fatores: a magnitude dos spins individuais e a orientação relativa destes. Esta orientação depende de fatores extrínsecos e intrínsecos. Todos os materiais são inerentemente diamagnéticos: o movimento orbital dos elétrons cria correntes atômicas, que produzem pequenos campos magnéticos. Quando um campo magnético externo é aplicado a um material, estas correntes tenderão a orientar-se de tal maneira de opor-se o campo aplicado. Isto pode ser visto como uma versão atômica da lei de Lenz. Desta forma, materiais diamagnéticos não possuem momento magnético macroscópico, inclusive em presença de um campo magnético externo.

Materiais paramagnéticos possuem momentos dipolares permanentes, porém, orientados aleatoriamente, de forma que suas contribuições individuais se anulam. Estes dipolos tendem a orientar-se parcialmente em presença de um campo elétrico aplicado, dando origem a uma magnetização macroscópica.

Materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea em certo intervalo de temperatura, em ausência de um campo magnético externo. A direção desta magnetização pode ser invertida por um campo magnético externo ou por um stress mecânico aplicado.

Os materiais ferromagnéticos apresentam uma curva de histerese da magnetização do material em função da aplicação de um campo externo, como mostra a Figura 14.

Analogamente aos ferroelétricos, quando o campo magnético é removido, uma magnetização remanescente é observada. Para que se reorientem os domínios magnéticos responsáveis pelo efeito ferromagnético deve exceder-se um campo magnético mínimo, chamado de campo magnético coercitivo (H_c).

Quando todos os domínios ferromagnéticos estejam alinhados a esse campo magnético aplicado, a magnetização de saturação (H_s) é alcançada.

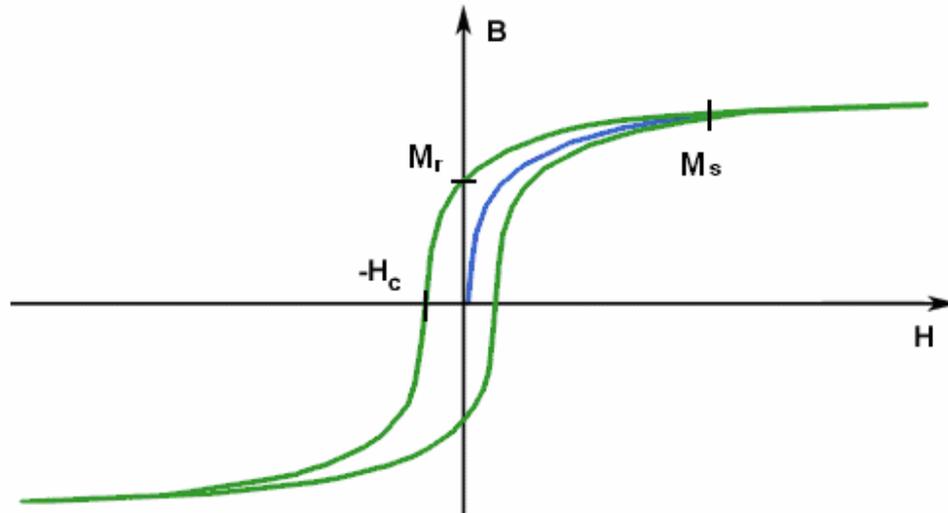


Figura 14 – Curva de histerese típica para materiais ferromagnéticos. H_c – campo coercitivo, M_s – magnetização de saturação e M_r – magnetização remanescente.

Esta magnetização espontânea depende da temperatura caindo a zero a uma temperatura T_c denominada temperatura de Curie ferromagnética. A temperaturas $T > T_c$ o material apresenta uma transição de fase ferromagnética paramagnética.

Antiferromagnéticos são materiais que possuem ordenamento magnético abaixo de uma temperatura dada (denominada temperatura de Néel (T_N)), porém não exibem magnetização a nível macroscópico. Abaixo da temperatura de Néel, um antiferromagnético possui duas sub-redes magnetizadas, com magnetizações iguais e opostas, que se anulam mutuamente. Vemos na Figura 15 uma célula antiferromagnética, onde os spins de átomos adjacentes apontam em direções diferentes.

É de esperar-se, portanto, que mudanças durante a transição de algumas propriedades físicas como as susceptibilidade magnética e as constantes elásticas, em antiferromagnéticos sejam menos acentuadas que em ferromagnéticos, onde existe uma magnetização líquida que envolve um magnetismo a nível macroscópico.

Analogamente aos ferromagnéticos, a temperaturas $T > T_N$ o material apresenta uma transição de fase antiferromagnética paramagnética.

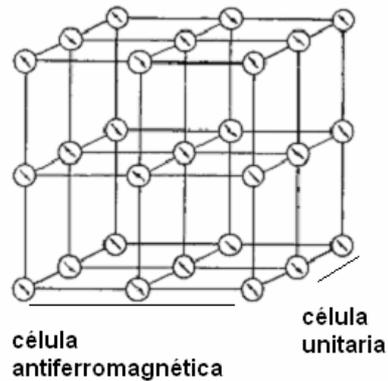


Figura 15 - Célula antiferromagnética.

A susceptibilidade magnética se define como: $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, e seu comportamento em função da temperatura pode aproximar-se ao da Figura 16, segundo o ordenamento magnético.

Neste trabalho, ao apresentar o PFN transição de fase paramagnética-antiferromagnética, abordaremos mais detalhadamente esta transição desde o ângulo de um acoplamento magneto-elástico durante a transição.

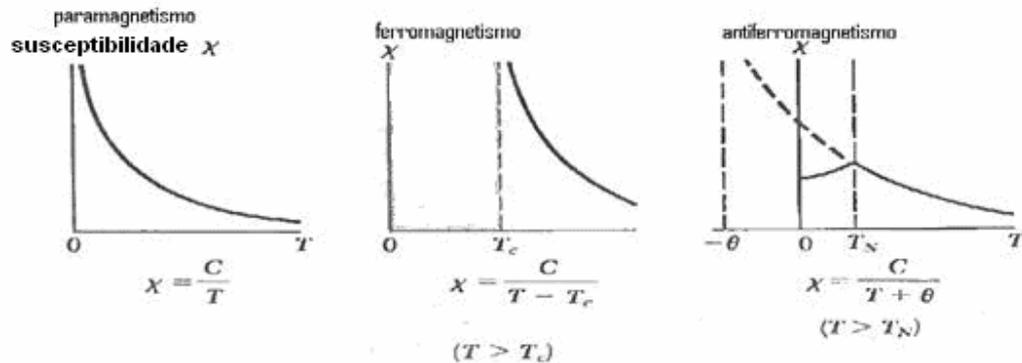


Figura 16 - Susceptibilidade magnética segundo o ordenamento magnético.

1.3.2-Acoplamento magneto-mecânico na região de transição de fase em materiais antiferromagnéticos

As transições de fase em um material podem envolver tanto mudanças na estrutura cristalina como no estado de ordenamento do material, como no caso das transformações ordem-desordem em ferroelétricos, dos ordenamentos magnéticos, das mudanças do estado eletrônico, etc.

Ou seja, mudanças no ordenamento magnético não implicam necessariamente mudanças na estrutura cristalina.

Apesar de que transições em ferromagnéticos já tem sido extensivamente estudadas, não existe uma teoria como a proposta por REHWALD [21] para transições de fase estruturais em ferroelétricos.

Nós tentaremos seguir essa linha para transições de fase em ferromagnéticos, supondo que nenhuma das hipóteses feitas para ferroelétricos é contraditória para as transições magnéticas.

Em torno da temperatura de transição antiferromagnética consideramos os termos magnéticos na energia livre, segundo o potencial para materiais antiferromagnéticos dado por [25]:

$$F(M_A, M_B, S) = \frac{\alpha_1}{2} (M_A^2 + M_B^2) + \alpha_2 M_A M_B + \frac{\beta}{4} (M_A^4 + M_B^4) + \frac{1}{2} c S^2 + F_c(M_A, M_B, S), \quad (31)$$

onde M_A e M_B são as magnetizações das sub-redes magnéticas, S é o strain, c é o tensor de constantes elásticas, α_1, α_2 e β são constantes que dependem fracamente da temperatura, com exceção de α_1 e F_c é um termo de acoplamento entre a magnetização e o strain.

Em materiais antiferromagnéticos $M_A = -M_B = M$, e os termos podem ser re-arranjados para obter a energia livre na forma:

$$F(M, S) = \frac{1}{2} a_2 M^2 + \frac{1}{4} a_4 M^4 + \frac{1}{6} a_6 M^6 + \dots + \frac{1}{2} c S^2 + F_c(M, S), \quad (32)$$

por outro lado se, $dF = TdS + HdM$, então:

$$T = \left. \frac{dF}{dS} \right|_M = T(S, M), \quad (33)$$

$$H = \left. \frac{dF}{dM} \right|_S = H(S, M), \quad (34)$$

e as diferenciais totais podem se escrever:

$$dT_{ij} = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial M_m} \right|_S dM_m, \quad (35)$$

$$dH_n = \left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S dM_m. \quad (36)$$

Fazendo em (36) $dH_n = 0$,

$$\left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S dM_m = 0, \quad (37)$$

derivamos (35) e (37) com respeito à S_{kl} ,

$$\left. \frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial M_m} \right|_S \frac{dM_m}{dS_{kl}}, \quad (38)$$

$$\left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S \frac{dM_m}{dS_{kl}} = 0. \quad (39)$$

Multiplicando (39) por $\left. \frac{\partial M_m}{\partial H_n} \right|_S$ e substituindo em (38), conjuntamente com (33) e (34),

obtemos:

$$\left. \frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M = - \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}} \frac{\partial M_m}{\partial H_n} \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}}. \quad (40)$$

Tendo em conta que $T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}$,

$$c^M - c^{nM} = - \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}} \chi_{M, mn}^S \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}}, \quad (41)$$

Onde:

$c_{ijkl}^M \rightarrow$ constante elástica na fase com ordenamento magnético,

$c_{ijkl}^{nM} \rightarrow$ constante elástica na fase sem ordenamento magnético,

$\chi_{M, mn}^S \rightarrow$ susceptibilidade magnética.

Escrevemos:

$$\Delta c = \frac{\partial^2 F_c}{\partial M_m \partial S_{kl}} \chi_{M, mn}^S \frac{\partial^2 F_c}{\partial M_m \partial S_{kl}}, \quad (42)$$

onde $\Delta c = c^{nM} - c^M$.

Vemos então que a variação na constante elástica da fase paramagnética para a antiferromagnética depende diretamente da susceptibilidade magnética a strain constante e do tipo de acoplamento entre o strain e a magnetização.

Por outro lado, a equação (32) também pode representar a energia livre para um ferromagnético, e por tanto, este resultado para as constantes elásticas também seria válido para ferromagnéticos.

Os resultados experimentais indicam uma similitude entre a forma dos gráficos em transições de fase ferroelétricas e ferromagnéticas, concordando com os gráficos teóricos de REHWALD [21], como são os casos do Ni_2MnGa [26] e do $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{40}$ [27], que como mostram as seguintes figuras (Figura 17 e Figura 18), apresentam a forma das transições propostas na seção 1.2.2, porém não podemos afirmar sem uma análise prévia de que tipo de acoplamento entre a magnetização e o strain se trata.

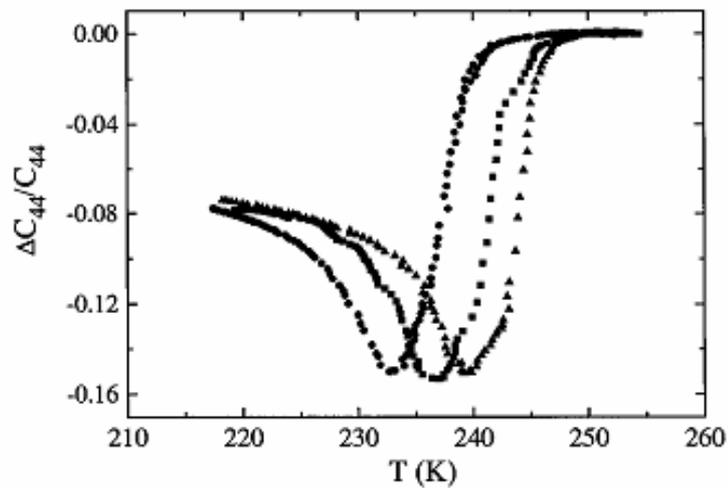


Figura 17 - Mudança relativa na constante C_{44} do Ni_2MnGa (ferromagnético) a diferentes stresses: 0GPa (●), 1MPa (■) e 4.5MPa (▲) [26].

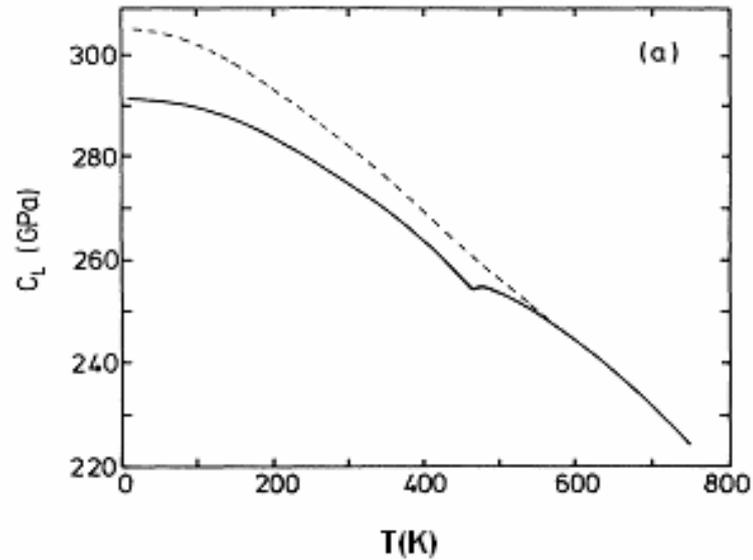


Figura 18 - Constante elástica do $Fe_{60}Mn_{40}$ (antiferromagnético): A linha pontilhada representa o comportamento normal esperado se não existisse transição [27].

MASON [28] reuniu dados de medidas ultra-sônicas de velocidade e atenuação para varias transições magnéticas, que o levaram a algumas conclusões. Mason afirma que o acoplamento elástico na região de transição de fase depende do tipo de interação spin-fônon e que isto se traduz em anomalias na velocidade e na atenuação na região de transição: anomalias na velocidade e atenuação longitudinal e transversal indicariam um acoplamento tipo quadrático entre a magnetização e o strain (a linguagem usada na literatura é magnetostricção volumétrica), e anomalias presentes na atenuação e na velocidade longitudinal e não na transversal indicariam um acoplamento linear (magnetostricção de “single íon”) [29]. Segundo a teoria de Landau-Khalatnikov [30], durante o ordenamento magnético, usualmente aumenta o volume do material e diminui o endurecimento elástico devido ao efeito magnetostrictivo (se usa a palavra magnetostricção sem referir se a uma ordem de acoplamento específico entre a magnetização e a strain).

1.4 - Estrutura Perovskita

A coexistência de ordenamento ferroelétrico (aparecimento de uma polarização espontânea) e de ordenamento magnético (aparecimento de uma magnetização espontânea) não é contraditória com os fundamentos destes fenômenos por separado [16, 14]. Porém, devido ao fato de que a ferroeletricidade depende diretamente da distribuição dos íons na rede, e o ferromagnetismo (ou antiferromagnetismo) é governado pela interação entre os spins dos elétrons na rede, é de esperar-se que as propriedades de um material multiferróico, dependam também de sua estrutura.

De fato, nem todas as estruturas permitem que estas ordens coexistam [16]. Entre as estruturas que permitem esta ordem, encontramos a estrutura perovskita. A célula ideal de materiais com esta estrutura é cúbica centro-simétrica na fase paraelétrica. Materiais com estrutura perovskitas apresentam a fórmula geral ABO_3 .

Nos vértices do cubo se localizam os cátions A de maior raio iônico, com valência entre +1 e +3 e com número de coordenação 12. No centro do cubo se localizam os cátions B, geralmente de menor raio iônico, com valência entre +3 e +5 e número de coordenação 6. Nos centros das faces do cubo, estão os oxigênios formando uma ligação octahédrica [23]. Vemos na Figura 19 uma representação desta estrutura.

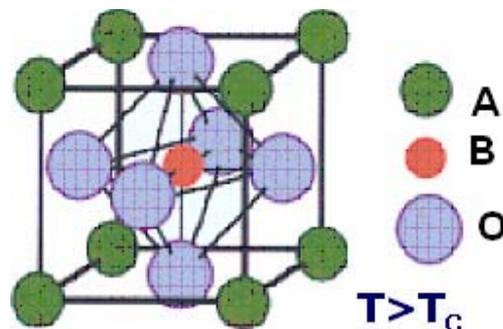


Figura 19 - Célula ideal de um material com estrutura perovskita.

A ordem ferroelétrica em materiais ferroelétricos displacivos provém do deslocamento relativo dos íons A e B. Esta ordem é favorecida por íons que possuam elétrons de valência na camada 6s (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{+}) no sítio A, e íons de elementos de transição no sítio B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+}), onde os elétrons das capas s e d tenham sido removidos e os íons não tenham elétrons de valência.

Porém, estes íons não são magneticamente ativos: os únicos íons magneticamente ativos são os de ferro, cobalto, níquel, gadolínio, manganês e disprosio.

Por tanto, para que um material possua ordem magnética e ordem elétrica, deve possuir tanto íons ferroelétricamente ativos como magneticamente ativos distribuídos no sítio B.

Estruturas perovskitas complexas [31] são formadas pela inclusão de diferentes cátions em posições equivalentes no sítio cristalino. Geralmente estão descritos pela forma $(A_1A_2)(B_1B_2)O_3$.

Materiais ferroelétricos e ferromagnéticos (antiferromagnéticos) geralmente possuem a forma $A(B_1B_2)O_3$ (ver Figura 20), como é o caso do $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ e do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$.

Na fase ferroelétrica as estruturas perovskitas apresentam geralmente as simetrias tetragonal ou romboédrica, porém podem apresentar ainda simetria ortorrômbica ou monoclínica.

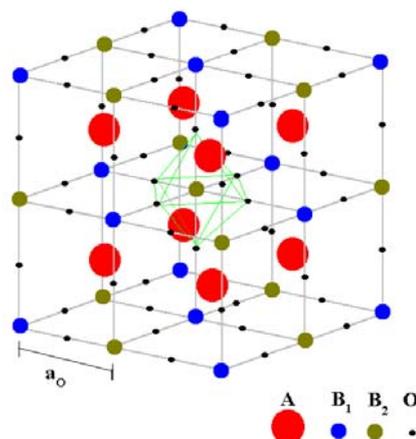


Figura 20 - Célula ideal de um material com estrutura perovskita complexa.

1.5 - Niobato de Ferro e Chumbo

O Niobato de chumbo e ferro (PFN) apresenta estrutura tipo perovskita complexa, como se representa na Figura 21.

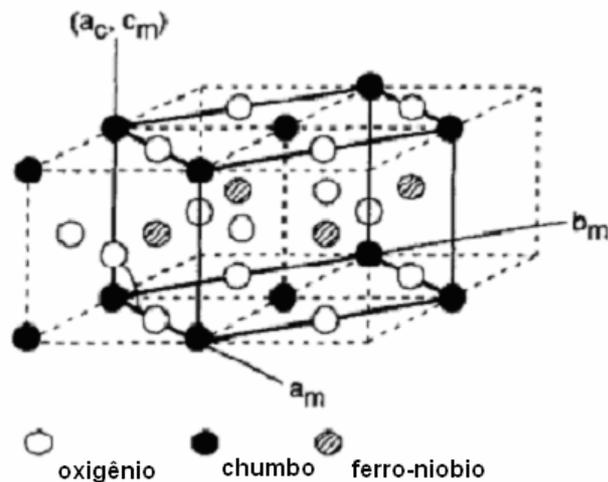


Figura 21 - PFN: perovskita complexa: célula clássica - linhas pontilhadas- e célula diagonal - linhas sólidas -os índices c e m indicam cúbica e monoclinica [7].

Os íons Fe^{3+} e Nb^{5+} estão distribuídos aleatoriamente no sítio B e o ângulo na ligação entre os cátions Fe^{3+} e Nb^{5+} é 180° [32, 33].

Na Figura 22 mostramos uma área selecionada de um padrão de difração de elétrons para o PFN [32], correspondente ao plano com índices $(1/2, 1/2, 1/2)$, obtida através de microscopia de transmissão eletrônica. Nela vemos que os íons do sítio B (Fe^{3+} e Nb^{5+}) não possuem um ordenamento determinado, já que vemos íons de diferentes tamanhos e diferentes intensidades ocupando posições equivalentes na rede.

A ordem elétrica é favorecida pelos íons Pb^{2+} nos sítios A e Nb^{5+} nos sítios B. Por outro lado, os cátions de Fe^{3+} no sítio octaédrico B provêm o momento magnético necessário para que exista ordem magnética. O número de transições de fase consideradas no PFN ainda é uma controversia. Inicialmente se considerava uma única mudança de simetria, sendo o material cúbico na fase paraelétrica e romboédrico a menores temperaturas. Só se considerava a transição paraelétrica-ferroelétrica, onde a ordem ferroelétrica aparece pelo deslocamento dos íons A e B, simultaneamente com um transição ferroelástica (aparece um strain espontâneo) a $T_C \approx 376K$ [6].

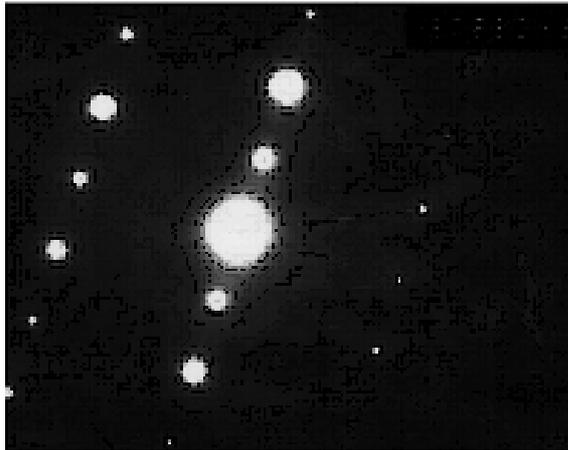


Figura 22 - Área selecionada de um padrão de difração de elétrons para o PFN [32].

Estudos de raios X, difração por radiação ciclotron e difração de nêutrons [5, 6, 7] indicam que a simetria abaixo da temperatura de Curie e acima de 350K seria tetragonal.

A variação do parâmetro de rede em função da temperatura, como se vê na Figura 23 indicaria uma transição próxima à 350K, onde o material mudaria novamente de simetria.

Diversos autores (entre eles [5, 7]) através de análises estruturais, indicam que a temperaturas menores que 250K a simetria do PFN é monoclinica.

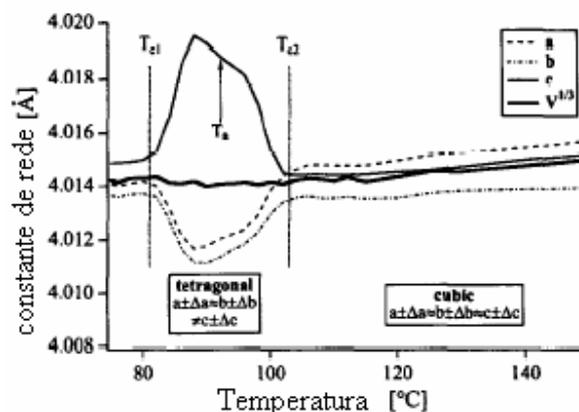


Figura 23 - Medida do parâmetro de rede em função da temperatura para o $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [7].

Existe na literatura a discussão: o PFN transiciona diretamente de uma célula tetragonal a uma monoclinica, a uma temperatura aproximada de 350K, sendo que o ângulo da estrutura monoclinica varia gradualmente com a temperatura [34], ou existe outra transição entre fases ferroelétricas que estaria presente em torno da temperatura ambiente, onde o cristal passaria por uma fase romboédrica antes de converter-se em monoclinico.

Na Figura 24 estão representadas as posições atômicas e os deslocamentos dos átomos ao mudar a simetria, sem considerar a passagem por uma simetria ortorrômbica à temperatura ambiente antes de converter-se em monoclinica.

As maiores contradições com respeito ao número de transições de fase provêm de que a diferença de temperaturas entre elas é muito pequena, ou seja, estão muito próximas entre si. BONNY [7] afirma que a observação destas transições depende da temperatura e das condições de sinterização de cada amostra em particular.

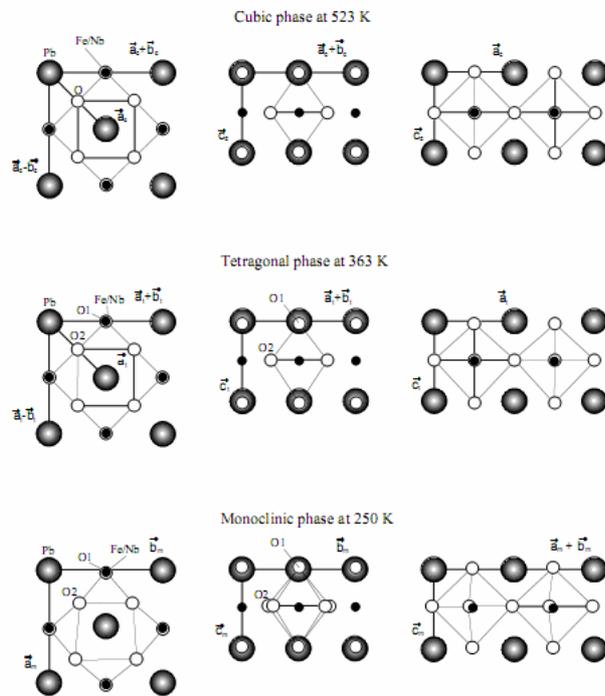


Figura 24 - Análise das simetrias propostas por N. Lampis onde se discute a existência da fase de simetria tetragonal, sem considerar uma transição a temperatura ambiente [10].

Por outro lado, a $T_N \approx 143K$ existe uma transição de origem magnético, paramagnética-antiferromagnética. Trabalhos na área de magnetismo indicam o aparecimento de magnetização espontânea à temperatura de Néel, T_N [35, 33, 36]. Simulações através do método de Monte Carlo prevem que para PFN policristalino a transição paramagnética-antiferromagnética ocorre uns graus acima de 150K [36] (Ver Figura 25). Existem evidências de acoplamento magnetoelétrico no niobato de ferro e chumbo, vemos que medidas feitas por BLINC mostram anomalias na susceptibilidade magnética tanto na temperatura de transição paramagnética-antiferromagnética como na temperatura de transição paraelétrica-ferroelétrica (Figura 26) [8], como era de se esperar pela equação (13) e em monocristais de PFN, Yang encontrou anomalias na permissividade dielétrica em torno á temperatura de Néel [9].

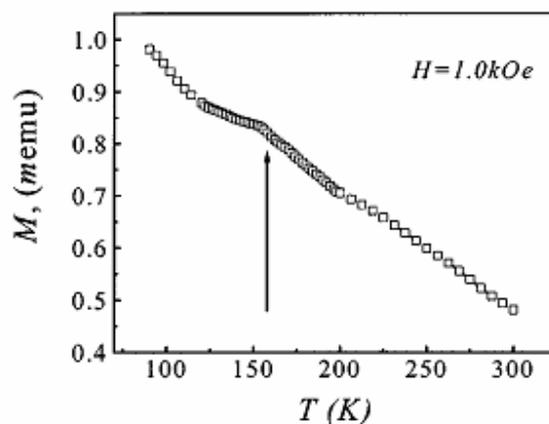


Figura 25 - Magnetização do PFN em função da temperatura simulada por [36], o setor sinalizado indica onde começa a ordem antiferromagnética.

O estudo deste material através de técnicas de espectroscopia acústica foi feito anteriormente por IVANOV [6], pelo método do pêndulo de torção, ou seja, a baixas frequências (10 Hz).

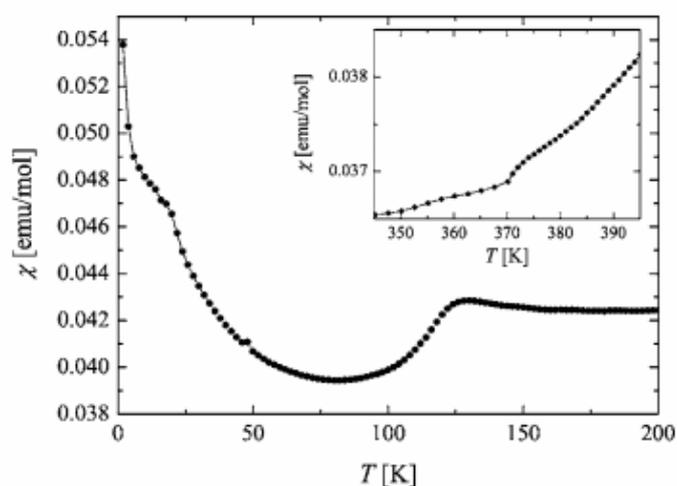


Figura 26 - Susceptibilidade magnética medida por um magnetômetro SQUID a 200G, por [37].

Foram feitas medidas unicamente para o módulo de cisalhamento (G). Nesse trabalho se faz um estudo exaustivo da transição paraelétrica-ferroelétrica, correlacionando com propriedades dielétricas, porém só apresentam resultados elásticos e sugere a presença de efeito magnetostrictivo a baixas temperaturas, não mostrando mudanças no módulo devido às mudanças de simetrias descritas anteriormente.

Conforme mencionado anteriormente, a observação ou não das transições entre fases ferroelétricas PFN depende da temperatura de sinterização. Outras propriedades elétricas e magnéticas como a temperatura de transição paramagnética-antiferromagnética [38] e a condutividade elétrica [39] também apresentam dependência: o comportamento da condutividade elétrica em torno da temperatura de transição depende da temperatura de sinterização e a susceptibilidade magnética possui anomalias associadas à transição magnética em temperaturas diferentes, segundo a temperatura de sinterização [40].

Capítulo 2 - Metodologia Experimental

Neste trabalho, adotou-se o procedimento geral apresentado no fluxograma da Figura 27, no qual se mostra cada uma das etapas seguidas para a obtenção de corpos cerâmicos de PFN. O procedimento inicia-se com os pós precursores, tratados previamente, que são, então, misturados na estequiometria desejada e calcinados. Após essas etapas, os pós passam pela moagem, e são conformados na forma de discos. Os corpos cerâmicos são, então, sinterizados por duas vias: por prensagem convencional e por prensagem a quente. Após isto, os corpos cerâmicos são

caracterizados em relação as suas propriedades estruturais, microestruturais, elétricas, dielétricas, piroelétricas e anelásticas.

Os detalhes de cada etapa estão descritos nas seções seguintes.

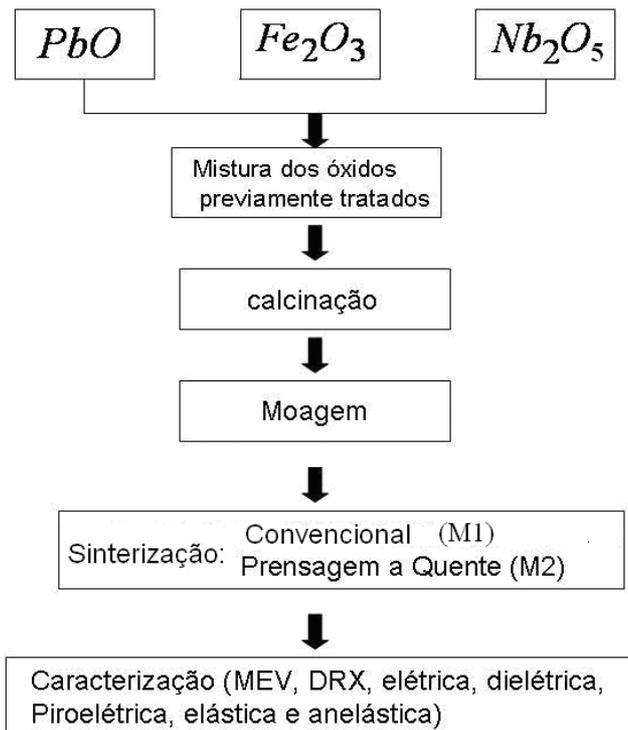


Figura 27 - Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$.

2.1 – Preparação das amostras

As amostras foram obtidas através do método cerâmico convencional, usando como precursores óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_3), ambos de pureza analítica (Aldrich 99.9%).

O óxido de ferro e o óxido de nióbio foram misturados em um moinho de bolas de zircônia por 4 horas, e calcinados a $1200^\circ C$, logo misturados com PbO (NGK 99.3%) usando água destilada como solvente e por fim, o pó resultante foi novamente calcinado a $800^\circ C$ para obter o PFN [40].

A partir do pó de PFN obtido, realizamos dois tipos de sinterização: prensagem convencional e prensagem a quente. Denominamos M1 a amostra obtida pelo primeiro método e M2 a obtida pelo segundo.

A amostra M1 foi sinterizada pelo método convencional, a 1050°C por 3hs, com atmosfera rica em oxigênio, enquanto a amostra M2 foi prensada a quente a 1000°C, por 3hs, em atmosfera de oxigênio controlada, ambas a uma pressão uniaxial de 5MPa.

Para as medidas ultra-sônicas foram preparadas amostras em forma de paralelepípedo, de 6 mm de aresta e 7.3 mm de altura, a partir de M1.

Após serem cortadas as amostras receberam polimento nas duas faces a fim de obter um paralelismo da ordem de 10^{-5} m e a seguir foram metalizadas.

Para as medidas dielétricas se prepararam amostras de 12.65 mm de diâmetro e 0.75 mm de espessura (M1) e de 1.7 mm de aresta e 0.75 mm de espessura (M2) e a seguir do polimento, receberam uma fina capa de ouro nas faces.

As medidas piroelétricas foram feitas com a amostra M2, assim como as medidas de constante dielétrica polarizada, devido a que não foi possível polarizar M1.

A metalização nas amostras para medidas dielétricas é feita para simular as placas de um capacitor de placas paralelas. Nas medidas de ultra-som, a metalização é necessária para que atue como eletrodo negativo (ou terra) de forma a permitir aplicar um pulso de alta tensão ao transdutor de quartzo (Figura 28).

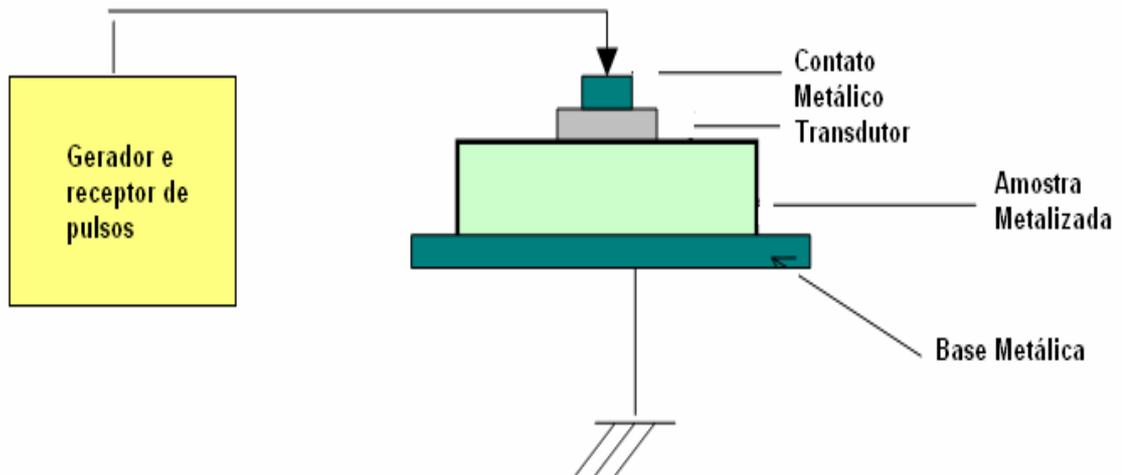


Figura 28 - Amostra metalizada funcionando como eletrodo, em medidas de ultra-som.

2.2 – Caracterização estrutural e microestrutural : Difração de raios X, medidas de densidade e microscopia eletrônica de varredura.

As caracterizações estruturais e microestruturais foram feitas em nosso caso tanto para testar a qualidade da amostra, como para salientar as diferenças entre as amostras sinterizadas por vias diferentes.

Difração de Raios X: A análise das fases constituintes do material estudado foi realizada através da técnica de difração de raios X, tanto para o pó como para as amostras cerâmicas. As cerâmicas foram maceradas com o objetivo de eliminar uma possível orientação preferencial. Utilizou-se os serviços do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP), que conta com um difratômetro Rigaku com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Densidade: Os valores da densidade podem oferecer uma idéia da qualidade do processamento cerâmico, já que baixos valores de densidade são geralmente atribuídos à presença de poros, que podem causar nas cerâmicas perdas dielétricas e aumento na condutividade entre outras coisas. Através do princípio de Arquimedes, determinou-se a densidade das amostras de PFN, antes de serem recobertas com os eletrodos. Para isto consideramos o peso do corpo inicialmente no ar, $W(a)$, e posteriormente, o peso, dentro de um fluido com densidade conhecida, $W(f)$. A densidade aparente, ρ , do material foi determinada por:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (43)$$

na qual, $\rho(f)$ é a densidade do fluido (neste caso, água, á temperatura ambiente).

Utilizou-se um sistema comercial para medida de densidade por empuxo acoplado a uma balança (Sartorius, modelo BP 210D).

MEV: Para análise da forma e tamanho dos grãos das amostras densificadas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A caracterização microestrutural foi realizada no próprio departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV.

Foram obtidas micrografias de superfície polida, para a qual os corpos cerâmicos foram polidos com pasta de diamante (3 μm) e atacados termicamente a 950°C para M1 e 900°C para M2, por 1 min., a uma taxa de subida e descida de 15 °C/min, para revelar-se os grãos, e assim obter uma aproximação do tamanho médio de grão.

2.3- Caracterização dielétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é seu comportamento da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência. Geralmente, os métodos de medidas dielétricas se baseiam na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, tendo entre as placas o material que se quer medir [41].

$$C = \frac{\varepsilon A}{d}, \quad (44)$$

onde ε é a permissividade dielétrica do meio, A é a área da placa do capacitor (área da face da amostra) e d é a separação entre as placas (espessura da amostra).

Porém, isto seria equivalente a considerar um capacitor ideal, que não apresenta condução elétrica por não possuir portadores de carga. Já em dielétricos reais existe uma corrente de condução que pode ser gerada por cargas, buracos ou mesmo defeitos na rede cristalina do material.

Um circuito real pode ser representado pelo circuito equivalente abaixo:

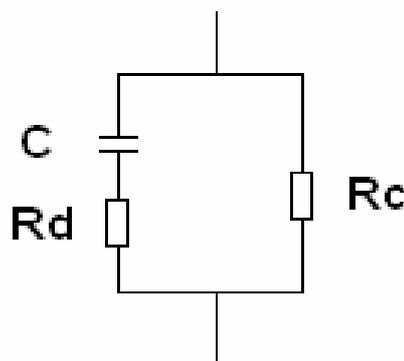


Figura 29 - Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico.

A admitância total do circuito será dada pela soma da admitância correspondente a resistência R_c (σ , que é a condutividade) que representa as perdas e a admitância correspondente ao circuito Rdc dada por $\frac{1}{Z_d} = R_d + \frac{1}{j\omega C}$ (45).

Outra forma de introduzir as perdas é considerar a admitância de um capacitor com uma capacitância geométrica C_0 : [41]:

$$Y = j\omega \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} C_0. \quad (46)$$

Introduzimos a permissividade complexa na forma:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (47)$$

e igualando(45) e (46), tendo em conta que $\tau = R_d C$ se chega a que

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_0 C / C_0}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (48)$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega \tau (C / C_0)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma \epsilon_0}{C_0 \omega} \quad (49)$$

A condutividade pode ser representada em função da temperatura pela equação abaixo, onde σ_0 é uma constante independente da temperatura (porém, é dependente da freqüência), E_σ é a energia de ativação do processo condutivo, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right]. \quad (50)$$

Pode ser observado que em materiais que possuem condução que a permissividade elétrica será influenciada pela condutividade principalmente para baixas freqüências.

Sistema de medida: As medidas de permissividade elétrica consistiram em determinar a parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência. O intervalo de temperatura nas medidas foi de 15K a 750K. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 2K/min para amostras não polarizadas e 1K/min. Para amostras polarizadas tentamos desenvolver as medidas a menores taxas não obtendo diferenças significativas. Para as medidas utilizou-se um analisador de impedância HP modelo 4194A, acoplado a um criostato (APD 201) para o intervalo de temperatura entre 15K e 450K, e um forno de fabricação caseira para temperaturas superiores, interfaceados a um microcomputador, conforme esquema representado na Figura 30.

No analisador de impedâncias mede-se a admitância complexa, $Y = G + jB$ (51) onde G é a condutância e B a susceptância.

Como $G = \frac{\sigma A}{d}$ (σ condutividade) e $B = \omega C$ pode obter-se que:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad (52)$$

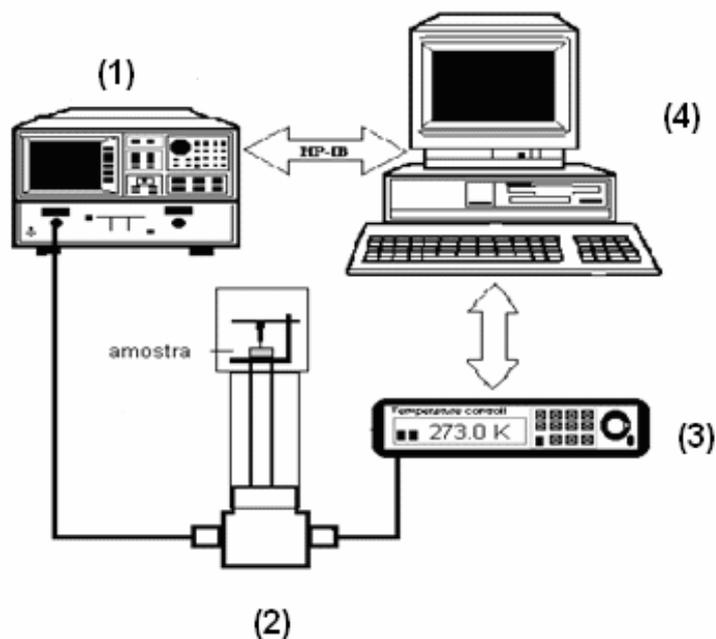


Figura 30 - Esquema da montagem para medida da permissividade elétrica no intervalo de frequência 100 Hz a 10 MHz e intervalo de temperatura de 15 K a 700 K: (1) Analisador de

impedância HP modelo 4194A, (2) Criostato (APD 201) ou forno (3) Controlador de temperatura (4) Computador para a leitura e registro dos dados.

2.4- Caracterização Anelástica

Considerando ondas elásticas propagando-se em um sólido isotrópico não limitado, podemos reduzir o estudo a dois tipos de ondas: longitudinais e transversais. Na Figura 31 estão representados os deslocamentos das partículas quando propagamos ondas longitudinais ou transversais em sólidos isotrópicos. Para ondas longitudinais, o deslocamento das partículas é paralelo à direção de propagação, causando variação no volume à medida que se propaga. Nas ondas transversais, o deslocamento das partículas é perpendicular ao vetor de onda e não existe variação local de volume.

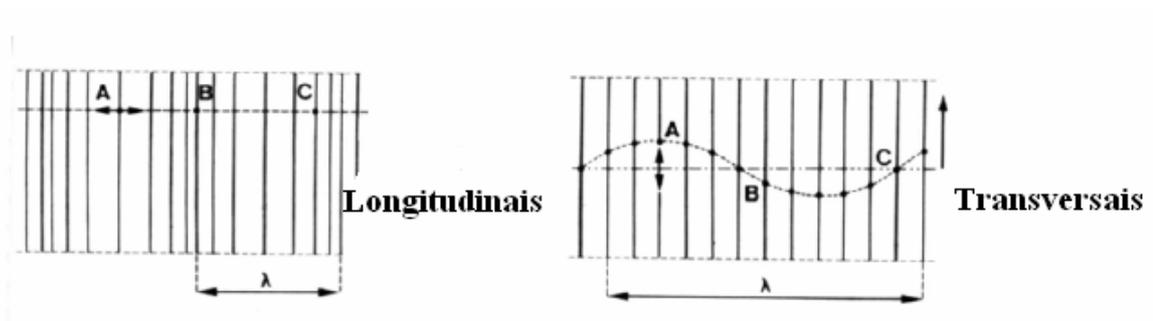


Figura 31.- Tipos de ondas acústicas em sólidos isotrópicos.

Se as amostras possuem dimensões muito maiores que o comprimento de onda ultrassônica, podemos considerar o meio como contínuo.

Um meio é considerado linear se a tensão e a deformação se comportam segundo a lei de Hooke. Os coeficientes elásticos se definem a partir da relação entre a tensão e a deformação [42], $T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}$. O tensor elástico tem 81 componentes, que se reduzem a 21 para sólidos anisotrópicos e para sólidos isotrópicos a 2.

Neste último caso, podemos escrever as constantes elásticas em função dos coeficientes de Lamé, λ e μ , duas constantes independentes:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \lambda \delta_{ij} S_{kk} + 2\mu S_{ij}, \\ c_{12} &= c_{13} = c_{23} = \lambda, \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} = \mu, \\ c_{11} + c_{22} + c_{33} &= \lambda + 2\mu. \end{aligned} \quad (53)$$

A segunda lei de Newton,

$$f_i = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \Rightarrow \rho \frac{\partial^2 S_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_i}{\partial x_j}, \quad (54)$$

onde S é o deslocamento (strain).

A equação de ondas pode escrever-se finalmente como:

$$\rho \ddot{S} = (\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot S) - \mu \nabla \times (\nabla \times S) \quad (55)$$

Esta equação tem duas soluções:

- Para ondas longitudinais que se propagam com velocidade (v_l)

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}. \quad (56)$$

- Para ondas transversais com velocidade (v_t)

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}. \quad (57)$$

As velocidades longitudinais e transversais estão ligadas com as constantes elásticas. Se podemos considerar o sólido como isotrópico:

$$\bar{c}_{11} = \bar{c}_{22} = \bar{c}_{33} = \rho v_l^2 \quad (58)$$

$$\bar{c}_{12} = \bar{c}_{21} = \bar{c}_{13} = \bar{c}_{23} = \bar{c}_{32} = \bar{c}_{31} = \rho(v_l^2 - 2v_t^2) \quad (59)$$

$$\bar{c}_{44} = \bar{c}_{55} = \bar{c}_{66} = \rho v_t^2 \quad (60)$$

e vale a relação:

$$\bar{c}_{44} = \frac{1}{2}(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12}) \quad (61).$$

As barras sobre as constantes elásticas indicam que são quantidades medias.

Como vimos anteriormente as velocidades ultra-sônicas podem escrever-se em função das constantes de Lamé e da densidade do material e portanto podemos escrever

$$\bar{\lambda} = \rho(v_l^2 - 2v_t^2) \text{ e } \bar{\mu} = \rho v_t^2.$$

O módulo de Young relaciona uma tensão unidimensional com a deformação resultante na mesma direção da tensão aplicada, e está relacionado aos outros módulos elásticos por [43]:

$$\bar{Y} = \frac{\bar{\mu}(3\bar{\lambda} + 2\bar{\mu})}{(\bar{\lambda} + \bar{\mu})} \quad (62)$$

Como ao aplicar uma tensão em uma direção aparecem deformações em direções diferentes, não só na direção da tensão aplicada, se define a razão de Poisson como a relação negativa entre a deformação transversal e a deformação longitudinal:

$$\sigma = \frac{\bar{\lambda}}{2(\bar{\lambda} + \bar{\mu})} \quad (63)$$

O Módulo de Bulk ou de compressibilidade fornece a razão entre a variação de pressão e a variação de volume do material, e pode ser obtido por:

$$\bar{B} = \bar{\lambda} + \frac{2}{3}\bar{\mu}. \quad (64)$$

Por último, o módulo de cisalhamento envolve tensões que provocam variações na forma do material, porém não no volume, e está dado por:

$$\bar{G} = \bar{\mu} \quad (65)$$

Em termos das velocidades ultra-sônicas estas se escrevem então:

$$\bar{Y} = \frac{\rho v_l^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)}{(v_l^2 - v_t^2)}, \quad (66)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{2(v_l^2 - v_t^2)}, \quad (67)$$

$$\bar{B} = \rho \left(v_l^2 - \frac{4}{3} v_t^2 \right), \quad (68)$$

$$\bar{G} = \rho v_t^2. \quad (69)$$

As barras sobre os módulos indicam quantidades medias por ser o material policristalino.

A atenuação de ondas planas provém basicamente de dois fenômenos: do desvio ou perda de energia do feixe por reflexão e difração e as perdas por absorção do meio. Esta última depende das características físicas do meio por onde está passando a onda ultra-sônica e portanto, as medidas de atenuação proporcionarão informação sobre suas propriedades físicas.

Se a atenuação é uniforme no meio, pode ser caracterizada pelo coeficiente de absorção α , geralmente expressado em dB/cm ou dB/ μ s. Neste caso, a onda pode escrever-se como $x = x_0 e^{-\alpha x} e^{(i\omega t - kx)}$.

As velocidades e a atenuação ultra-sônicas podem ser obtidas a través do método do pulso eco.

Método do pulso eco

O método consiste em introduzir um trem de ondas ultra-sônicas em uma das faces da amostra e estudar como este se propaga ao refletir sucessivamente nas faces paralelas da amostra. Através desta técnica podemos obter a velocidade e a atenuação ultra-sônica no meio.

O pulso ultra-sônico, que pode ser longitudinal ou transversal, é introduzido na amostra através de um transdutor piezoelétrico de quartzo (corte X para ondas longitudinais e corte Y para transversais). O pulso percorre a amostra, reflete na face oposta e retorna à face

onde se encontra o transdutor, que também funciona como receptor para os ecos. As sucessivas reflexões nas faces paralelas da amostra resultam em sucessivos ecos, que podem visualizar-se na tela de um osciloscópio.

Devido à diferença de impedâncias acústicas nas interfaces transdutor-ar-amostra é necessário usar um acoplante acústico que permita a passagem da onda do transdutor à amostra. Foram usados Nonaq (Nonaq Stopcock Grease) para a propagação de ondas longitudinais e transversais à baixa temperatura, e salol (Phenyl Salicylate 99% (Aldrich)) para as transversais.

Um esquema da montagem experimental usada em esta técnica pode ver-se na Figura 32.

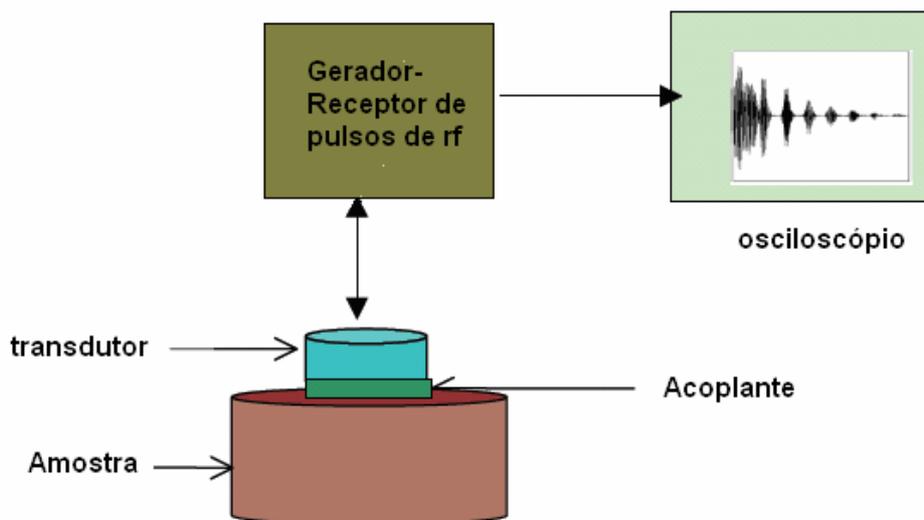


Figura 32 - Esquema básico da montagem experimental utilizada para medir velocidade e atenuação de ondas ultra-sônicas em uma amostra através do método do Pulso Eco.

Cálculo da velocidade ultra-sônica: O cálculo da velocidade se realiza indiretamente através do valor do tempo de trânsito do ultra-som pela amostra. Como já se disse anteriormente, um pulso ultra-sônico que é introduzido na amostra a través do transdutor, se reflete na face inferior sendo o sinal recolhido pelo mesmo transdutor,

visualizando-se cada reflexão como um eco na tela do osciloscópio (similar ao da Figura 33). O tempo entre dois ecos sucessivos, é o tempo que demora o pulso ultra-sônico na viagem de ida e volta pela amostra.

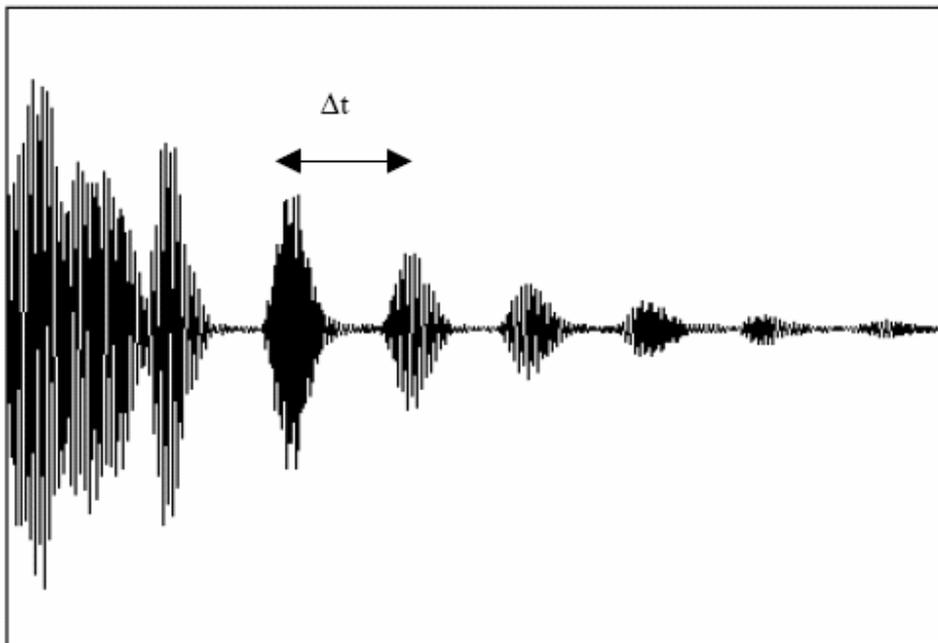


Figura 33 – Ecograma obtido ao propagar-se o ultra-som pela amostra, onde se indica o tempo entre duas reflexões sucessivas.

Obtemos então a velocidade ultra-sônica pela amostra a partir deste tempo de trânsito e da altura da amostra como:

$$v = \frac{2l}{\Delta t} \quad (70)$$

onde l é a espessura da amostra e Δt é o tempo de trânsito entre dois ecos consecutivos. Devido à dilatação térmica do material em medidas variando a temperatura, deve ser feita

uma correção na dimensão da amostra, usando o coeficiente $\Omega = \frac{l - l_0}{l_0}$:

$$v = \frac{2(1-\Omega)l_0}{\Delta t}, \quad (71)$$

onde l_0 é a espessura da amostra a temperatura ambiente.

Obtenção do tempo de trânsito: Para obter o tempo de trânsito, selecionamos na tela do osciloscópio dois ecos sucessivos na tela do osciloscópio, como mostra a Figura 34.

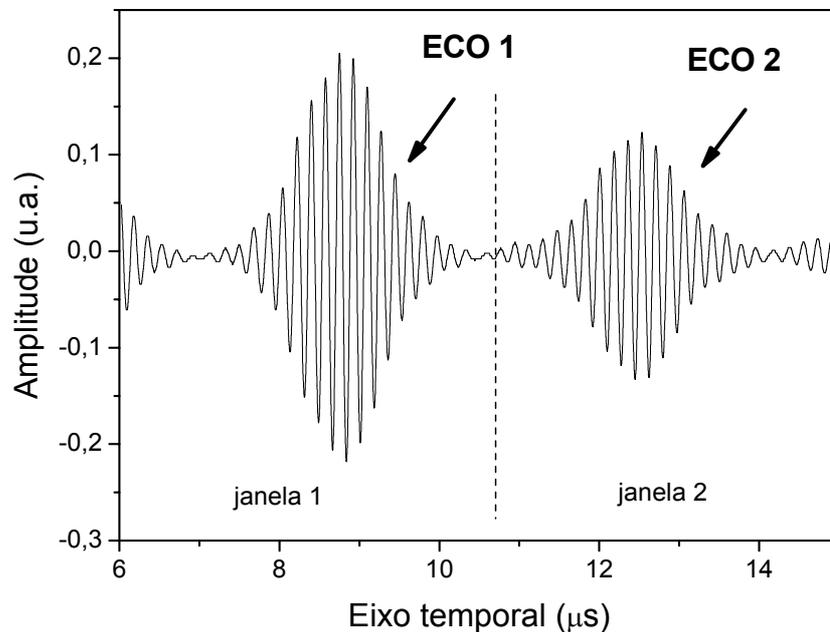


Figura 34 – Dois ecos consecutivos selecionados na tela de um osciloscópio para o cálculo do tempo de trânsito.

Ambos os ecos possuem as mesmas características, por serem respostas do mesmo pulso inicial.

A janela do osciloscópio foi escolhida sempre de tal forma que os máximos de cada eco permanecesse em metades opostas da tela do osciloscópio. Selecionamos assim duas sub-janelas, uma contendo cada eco, a partir das quais, através de programas desenvolvidos em MATLAB, calculamos o deslocamento temporal entre os dois ecos pela técnica de correlação cruzada [44].

Para evitar imprecisões devidas a ruído eletrônico foram feitos antes de cada aquisição 512 medias sobre o sinal na tela do osciloscópio e logo, o sinal foi interpolado com 100 pontos entre cada dois pontos obtidos na aquisição (cada aquisição da tela do osciloscópio nos dá um sinal com 2000 pontos). Logo após este tratamento foi realizada a correlação.

Cálculo da atenuação: Se considerarmos as perdas por reflexão, difração e as perdas devidas ao acoplamento muito menores que as perdas por absorção do meio, a razão com que decaem os ecos é uma medida da atenuação.

Para obter o valor da atenuação no material, se comparam as amplitudes de dois ecos sucessivos, para obter uma aproximação da energia perdida em cada reflexão.

Para isto, em vez de utilizar o sinal de vídeo dado pelo próprio gerador de pulsos, usamos o mesmo sinal rf com o qual calculamos o tempo de trânsito, porém manipulando-lo de forma diferente. Retificamos o sinal rf via softer, e logo, dividimos o sinal em duas janelas, de forma que cada eco permanecesse em uma delas (da mesma forma que foram escolhidas para calcular o tempo de trânsito) (ver Figura 35) e logo calculamos a atenuação a través da expressão:

$$\alpha(dB / \mu s) = 20 \frac{\ln \frac{A_2}{A_1}}{\Delta t}, \quad (72)$$

onde A_1 e A_2 são as amplitudes dos dois ecos selecionados.

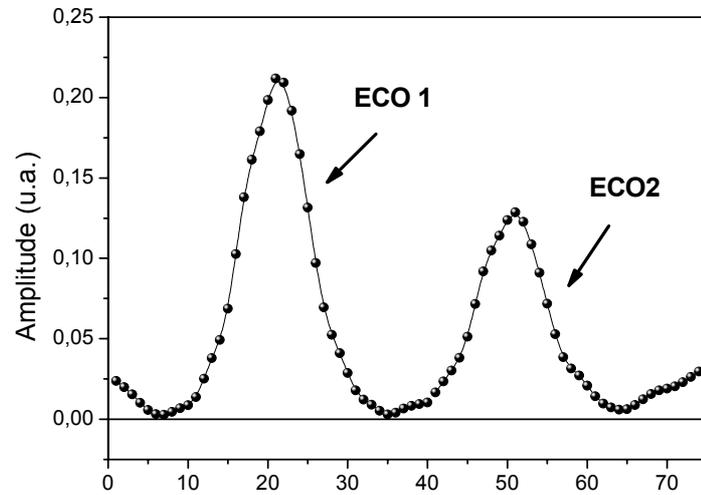


Figura 35 – *Dois ecos consecutivos selecionados na tela de um osciloscópio para o cálculo da atenuação, após serem retificados.*

Sistema de medida: Um sistema eletrônico gerador e receptor de pulsos de radio frequência (MATEC módulo 6600 e plug-ins 755 e 760) é usado para gerar e receber um sinal elétrico. Um pulso elétrico é transformado por um transdutor de quartzo em um sinal mecânico (gera um pulso ultra-sônico na sua frequência fundamental ou um de seus harmônicos ímpares). Posteriormente, ao receber a onda que retorna da face oposta, transforma-a em um sinal elétrico (isto nos permite visualizar os ecos na tela do osciloscópio). O gerador nos permite controlar a amplitude e a frequência do sinal enviado e nos permite trabalhar a diferentes frequências, dependendo do módulo utilizado (Ver Figura 36).

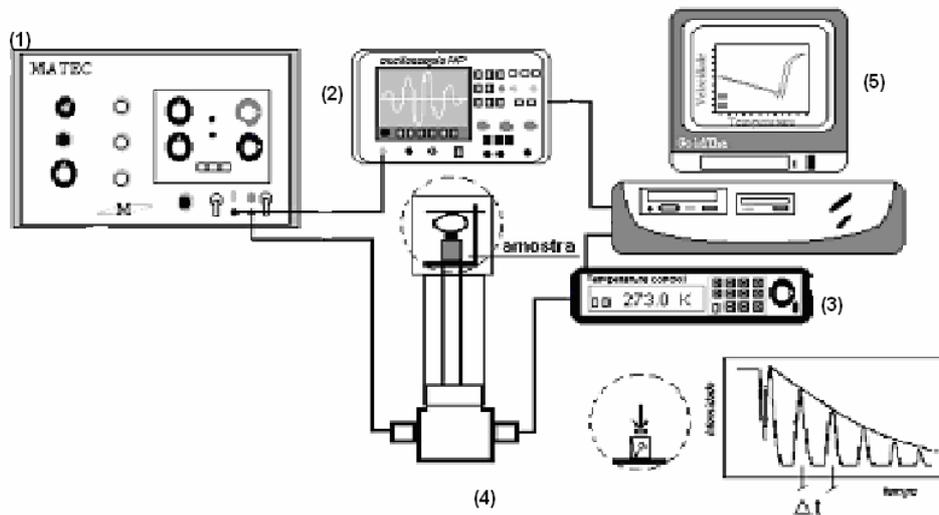


Figura 36 - Diagrama de blocos simplificado para a medida da velocidade dos pulsos de ultra-som. 1) Equipamento MATEC Mod. 6600. 2) Osciloscópio Hewlett-Packard; 3) Controlador de Temperatura; 4) Criostato 5) Computador para a leitura e registro dos dados.

As características dos ecos gerados podem modificar se, já que as características dos pulsos ultra-sônicos são ajustadas de acordo com as condições experimentais e as características da amostra. Tanto a largura como a amplitude dos pulsos podem ser controladas pelo sistema eletrônico. Para a medida do tempo de trânsito, os pulsos devem ser preferivelmente largos, contendo vários ciclos de radio freqüência monocromáticas na região central. Para as medidas de atenuação, por sua vez, a melhor condição se obtém com pulsos estreitos. Como buscamos medir simultaneamente ambas as grandezas, foi necessário adotar uma situação de compromisso entre as duas situações. Para as medidas de ondas longitudinais utilizam-se transdutores de quartzo de corte X de freqüência fundamental de 5 e 10MHz e 0.625cm de diâmetro. Para as medidas transversais utilizam-se transdutores corte Y de igual freqüência e diâmetro.

O controlador de temperatura (FE50RP, da FLYEVER) permite variar a temperatura a taxas lentas de 0.1K/minuto.

Com o intuito de estudar a variação dos módulos elásticos em função da temperatura foram desenvolvidos programas de aquisição automática de dados com base em

programas de controle já existentes no laboratório, onde se sincroniza a variação da temperatura com a aquisição dos ecos na tela do osciloscópio digital (linguagem VEE 5.0). Este, por sua vez opera simultaneamente com programas feitos em MATLAB, desenvolvidos com este fim, que processam o sinal de radio frequência para calcular o tempo de trânsito e a atenuação do ultra-som pela amostra, já comentados anteriormente. O porta-amostras para as medidas em função da temperatura está especialmente adaptado para as medidas de ultra-som. Está composto por uma base metálica que funciona como eletrodo. Um segundo eletrodo que se apóia sobre a amostra mediante uma parte móvel fechando o circuito elétrico pelo que se aplica uma diferença de potencial na amostra metalizada. O segundo eletrodo está formado por duas partes metálicas, unidas por uma mola (elástico) metálica, que se ajusta de forma de manter a amostra sob pressão. Na Figura 37 vemos um esquema deste dispositivo experimental.

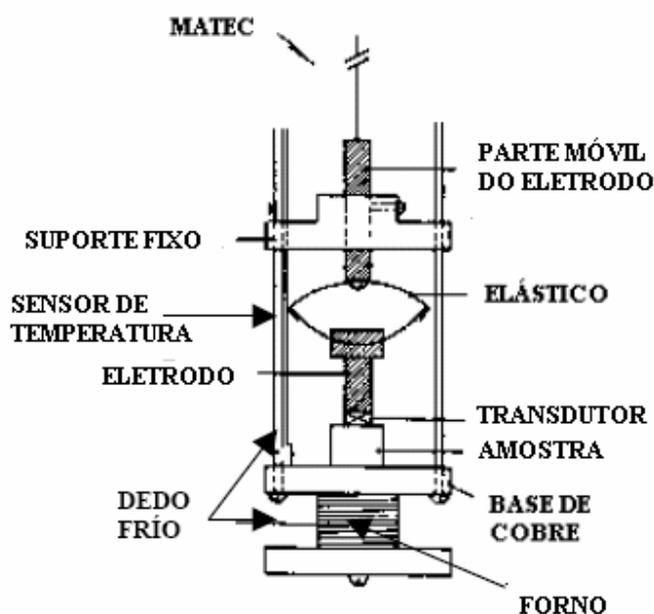


Figura 37 – *Porta-amostras para as medidas de ultra-som.*

As medidas foram feitas em ciclos de aquecimento e resfriamento a taxa constante de 0.2 K/min e 0.5K/min, com “paradas” de 1 minuto a cada 5 graus.

2.5- Caracterização Piroelétrica

Piroelétricos são materiais que como os ferroelétricos, apresentam polarização espontânea em certo intervalo de temperatura, á pressão isotrópica e em ausência de um campo elétrico externo. Porém, em materiais piroelétricos esta polarização nem sempre pode ser invertida por um campo elétrico externo (se a polarização é reversível, o material é um ferroelétrico, ver Figura 5.) Para os materiais ferroelétricos o fenômeno da piroeletricidade aparece somente na região onde a fase é polar, ou seja, até a temperatura da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica (T_c) [45].

Sabendo que o deslocamento elétrico (D) pode ser escrito como uma função do strain (S) e da temperatura (θ) e por sua vez o strain é função do stress (T) e da temperatura [45], escrevemos:

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial S} \right)_{\theta} dS + \left(\frac{\partial D}{\partial \theta} \right)_{\epsilon} d\theta \quad dS = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{\theta} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{T} d\theta \quad (73)$$

Substituindo agora dS em dD e fazendo E constante, tem-se:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \theta} \right)_{T} = \left(\frac{\partial D}{\partial \theta} \right)_{S} + \left(\frac{\partial D}{\partial S} \right)_{\theta} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{T} \quad (E = cte) \quad (74)$$

Em condições de strain e campo elétrico constante (desprezando os efeitos magnéticos), o segundo termo da equação desaparece e podemos definir o coeficiente piroelétrico strain constante como:

$$p^S = \left(\frac{\partial P_s}{\partial \theta} \right)_{S,E}, \quad (75)$$

já que na ausência de campo elétrico, $dD = dP$.

Vemos que este coeficiente depende somente da variação da polarização com a temperatura. Em ferroelétricos é de se esperar que o valor deste coeficiente seja máximo no entorno da transição para-ferroelétrica [46]. Porém, em condições reais, um material é livre de deformar-se, e não apresenta strain constante em todo o intervalo de temperatura, já que a sofre dilatações. Então pode-se escrever:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \theta}\right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial \theta}\right)_S + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_\theta \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_T, \quad (76)$$

e considerando o campo elétrico constante, escrevemos:

$$p_i^T = p_i^S + d_{ijk}^\theta c_{jklm}^{\theta,E} \alpha_{lm}^\sigma, \quad (77)$$

sendo p_i^T o efeito piroelétrico total, p_i^S o efeito piroelétrico primário e o $d_{ijk}^\theta c_{jklm}^{\theta,E} \alpha_{lm}^T$, o efeito piroelétrico secundário. O efeito piroelétrico primário provém da variação da polarização com a mudança da temperatura mantida as dimensões da amostra constante. O efeito piroelétrico secundário é proveniente da variação da polarização gerada pelas variações dimensionais dos materiais (efeito piezoelétrico) e depende dos valores dos coeficientes piezoelétricos do material (d_{ijk}^θ), das constantes elásticas (c_{jklm}^θ) e do coeficiente de expansão térmica (α_{lm}^T).

Experimentalmente, ao mudar a polarização de um material aparecerão cargas na superfície, e se for possível medi-las podemos obter a variação da polarização do material.

Considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas, um método para se medir a variação da polarização em função da temperatura é medir a corrente gerada entre as placas de um capacitor:

$$i_p = Ap \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (78)$$

onde A é a área do capacitor, p é o coeficiente piroelétrico e $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ é a taxa de variação da temperatura.

Sistema de medida: Neste trabalho a corrente piroelétrica foi medida usando um eletrômetro programável KEITHLEY 617, cuja faixa de medida de corrente é de 10^{-16} a 10^{-2} A. Mediante o padrão de comunicação GPIB, é possível operar o eletrômetro no modo automático e realizar medidas contínuas. As amostras foram anteriormente polarizadas a 3KV/mm durante 30 minutos a temperatura ambiente, e logo resfriadas em um criostato a taxa constante de 1K/min para baixas temperaturas (200-15K) e a 2K/min para temperaturas mais altas (200-500K).

A Figura 38 mostra o esquema do sistema que usado neste trabalho para realização das medidas de corrente piroelétrica.

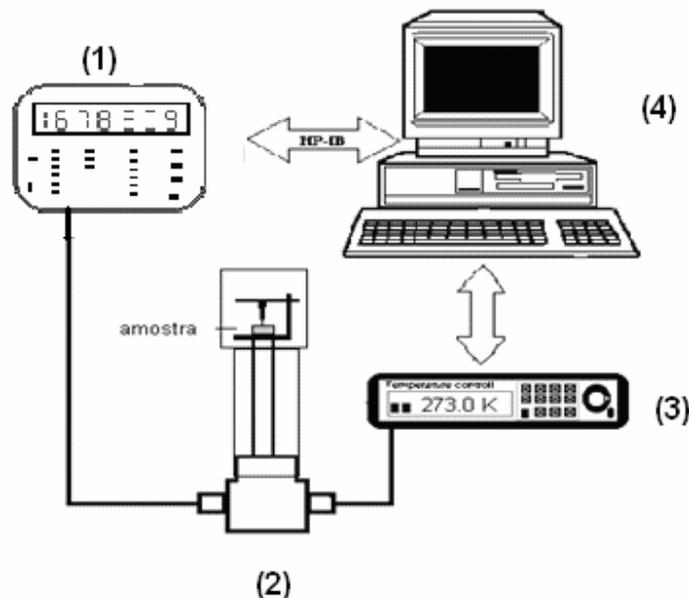


Figura 38 - Esquema da montagem para medidas piroelétricas no intervalo de temperatura de 15 K a 700 K: (1) Eletrômetro programável Keithley 617, (2) Criostato, (3) Controlador de temperatura (4) Computador para a leitura e registro dos dados.

2.6 – Caracterização Elétrica – Medidas de Condutividade

Em materiais com comportamento semicondutor, a condutividade aumenta com a temperatura, segundo a equação (52).

A condutividade pode calcular se como $\sigma = \frac{l}{AR}$, onde l é a espessura da amostra e A é a área). Experimentalmente, aplicamos uma pequena diferença de potencial entre as faces da amostra através do eletrômetro KEITHLEY 617, e medindo a intensidade da corrente que circula, calculamos a resistência. O esquema da montagem experimental é o mesmo que o mostrado para medidas de corrente piroelétrica, e permite obter a condutividade através de suas características geométrica

Capítulo 3 – Resultados

Apresentamos a seguir os resultados experimentais obtidos através das diferentes caracterizações realizadas. A discussão foi feita de forma de distinguir entre as amostras sinterizadas por diferentes caminhos, ressaltando as diferenças e similitudes entre ambas. Algumas destas caracterizações foram feitas somente para uma das amostras preparadas, devido a limitações que detalharemos nas próximas seções.

A análise dos dados foi direcionada à identificação das transições de fase no PFN. Em medidas ultra-sônicas, especialmente em medidas de atenuação, identificamos quatro anomalias que associamos com as quatro transições de fase propostas na literatura.

Com intuito de completar a caracterização da amostra e confirmar o comportamento do material foram realizadas medidas de constante dielétrica para amostras polarizadas e não polarizadas, medidas de coeficiente piroelétrico e de condutividade elétrica. Os resultados obtidos serão discutidos no capítulo 4 separados em intervalos de temperatura que compreendem a cada uma dessas transições de fase.

3.1 - Caracterização estrutural e micro-estrutural

Foram realizadas medidas de densidade e condutividade em amostras preparadas pelas duas vias anteriormente descritas. As medidas de condutividade, MEV e densidade mostraram diferenças entre as amostras. Como se verá em seções seguintes, estas diferenças se refletirão nas temperaturas das transições encontradas. A análise dos difratogramas ilustrados na Figura 39 não indicou o aparecimento de fases espúrias correspondentes aos reagentes. Porém, contém alguns picos

correspondentes à fase pirocloro ($\text{Pb}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{6.6}$, marcados com um asterisco). A partir dos difratogramas calculamos a porcentagem de fases perovskitas e pirocloros obtidas. Estes resultados estão indicados na Tabela I.

Tabela I - Porcentagem de fases perovskita e pirocloro nas amostras M1 e M2.

Amostra	Fase pirocloro (%)	Fase perovskita (%)
M1	6.2	93.8
M2	8.4	91.6

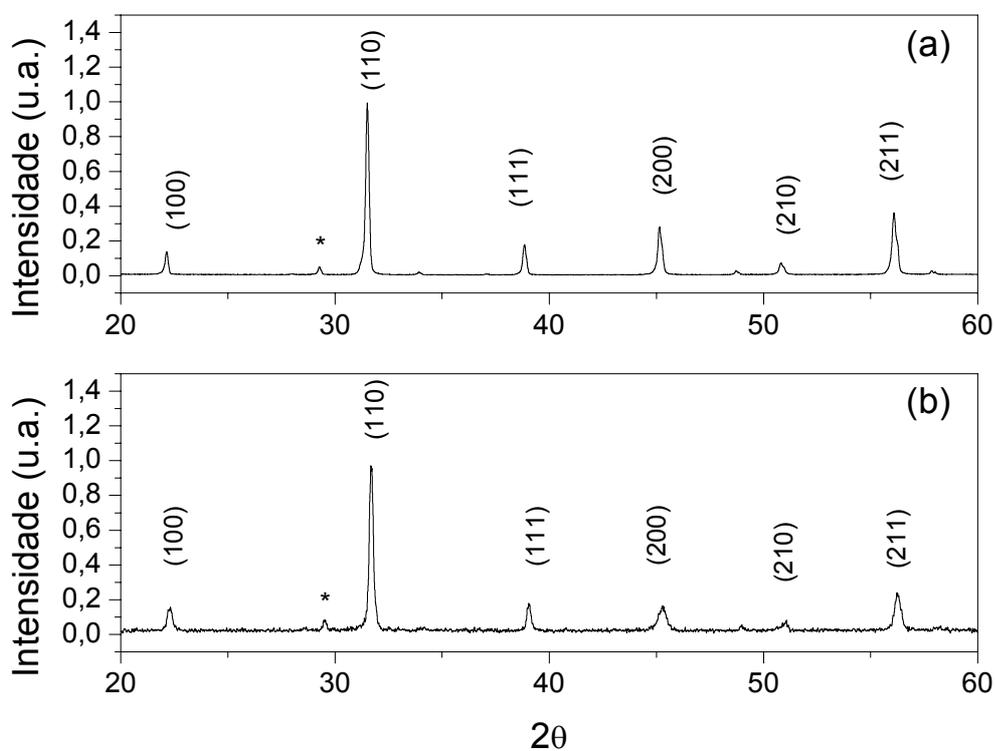


Figura 39 - Difratograma da cerâmica $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Amostra M1 (a) e Amostra M2 (b).

Das análises de microscopia eletrônica de varredura, cujas micrografias se mostram nas Figura 40 e Figura 41, podemos ver que a amostra M1 possui uma distribuição de grãos mais heterogênea que a amostra M2, e é também mais porosa. Isto se reflete em uma menor densidade e uma maior condutividade elétrica, como veremos a seguir.

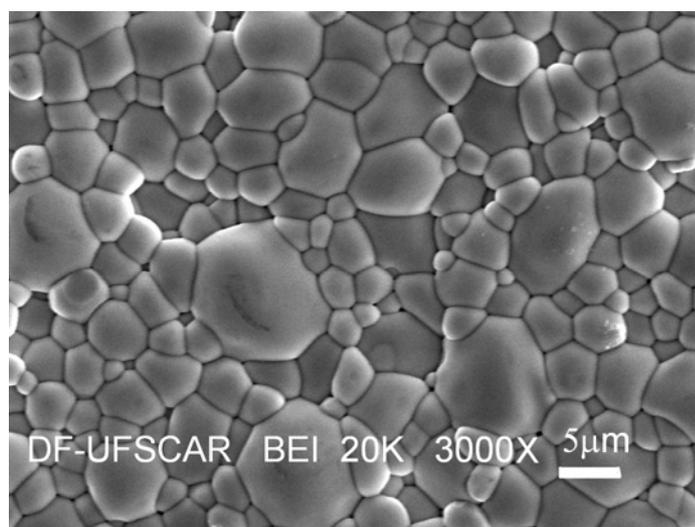


Figura 40 - Análise de MEV para a amostra M1

RAYMOND realizou caracterizações de amostras de niobato de ferro e chumbo sinterizadas pelo método convencional a diferentes temperaturas, entre 900°C e 1000°C [40]. As amostras sinterizadas resultaram mais porosas do que as nossas (a que mais se aproxima é a sinterizada a 1000°C), porém possuem uma distribuição mais homogênea de tamanho de grão.

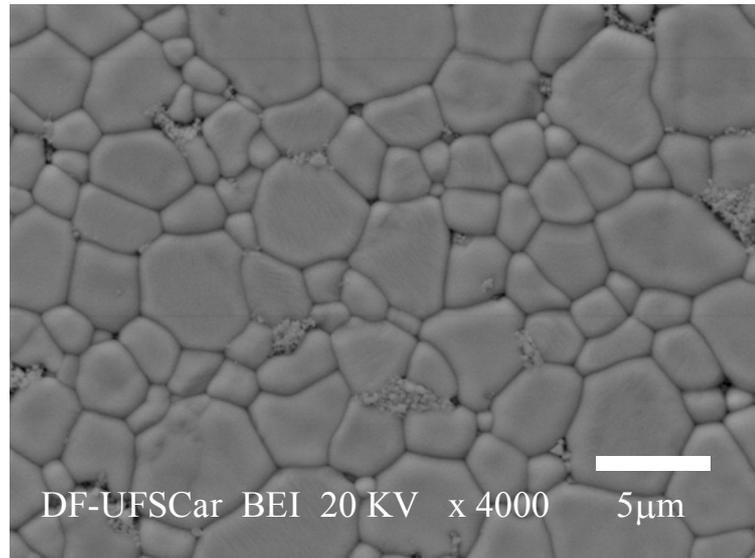


Figura 41 - Análise de MEV para a amostras M2.

Os tamanhos médios de grão por eles obtidos (entre $2\mu\text{m}$ para 900°C e $4.8\mu\text{m}$ para 1000°C) foram maiores que os nossos para a mesma temperatura de sinterização (comparando referente à M2, porém recordando que foram prensadas por métodos diferentes). Com relação às medidas de densidade, O. Raymond obteve densidades entre 79% e 93% da teórica (8.457 g/cm^3), enquanto nossas amostras possuem densidades de 91% (M1) e 98% (M2) da teórica. A amostra com menor densidade resultou mais condutiva, em 4 ordens de grandeza. Estes resultados estão resumidos na Tabela II.

Tabela II- Densidade, tamanho médio de grão e condutividade para as amostras M1 e M2.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Tamanho médio de grão (μm)	Condutividade DC ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹
PFN (M1)	7.71	4.0	$3,72 \times 10^{-8}$
PFN (M2)	8.25	3.9	5.70×10^{-12}

3.2 - Caracterização Anelástica

Realizaram-se medidas de atenuação e velocidades longitudinais e transversais no intervalo de temperaturas entre 90K e 363K. A técnica de medida foi a do pulso eco, detalhada na seção 2.4. Foram utilizados para todas as medidas transdutores de 10MHz, para os quais os ecos foram adequados para os cálculos das velocidades e da atenuação. Foram obtidos resultados similares para ambos os modos de vibração, destacando-se um comportamento diferenciado para as medidas de velocidade na região de 200K a 300K.

A caracterização anelástica foi realizada somente com a amostra M1. Isto se deve a que a sinterização por prensagem a quente não permite obter amostras das dimensões necessárias para as medidas ultra-sônicas.

Quanto à atenuação, primeiramente cabe observar que não temos picos isolados simétricos. Temos um pico grande de aparência assimétrica, de largura de aproximadamente 300K. Isto sugere a presença de mais de um pico, a temperaturas muito próximas entre si. Em função dos resultados obtidos é possível identificar quatro anomalias, que associaremos à transições de fase no PFN (Figura 42).

Na Figura 42 pode observar-se que para ondas longitudinais, temos dois picos mais claramente distinguíveis, a $T \sim 248\text{K}$ e a $T \sim 310\text{K}$, observamos um “ombro” na estrutura geral, a uma temperatura de aproximadamente 174 K no resfriamento.

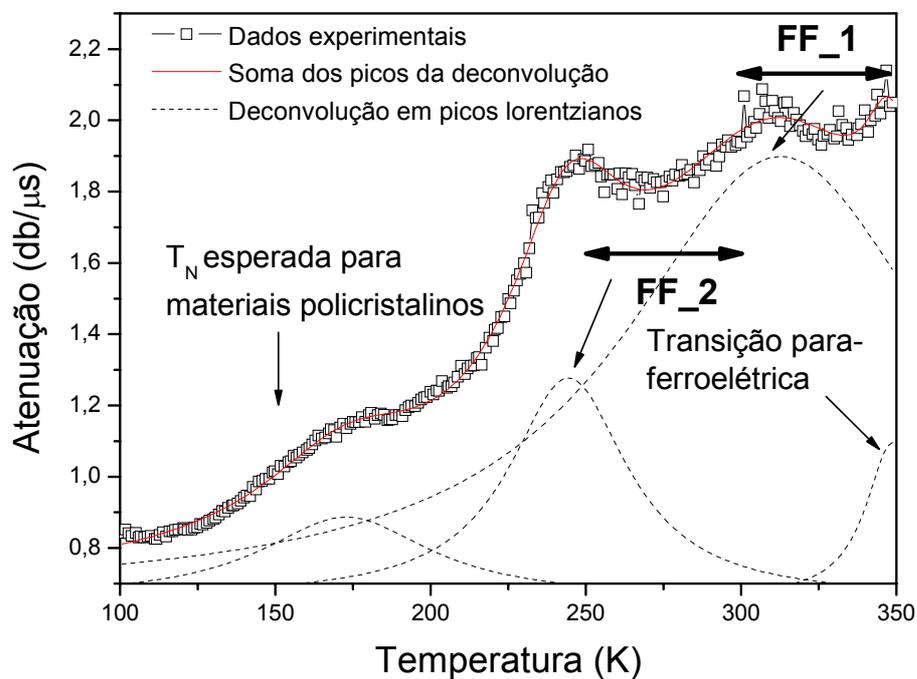


Figura 42 – Atenuação longitudinal para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ durante o aquecimento: deconvolução em picos (Amostra M1). Denominamos F-F_1 a anomalia que se encontra na região da primeira transição de fase ferroelétrica e FF_2 a anomalia que se encontra na região da segunda transição de fase ferroelétrica.

Em medidas transversais também observamos, um pico a 282K e um ombro a temperaturas de 167K (Figura 43). Em medidas a partir de ondas transversais, a temperatura máxima alcançada foi 300K, devido que a temperaturas superiores não possuímos acoplantes que não sejam de caráter destrutivo.

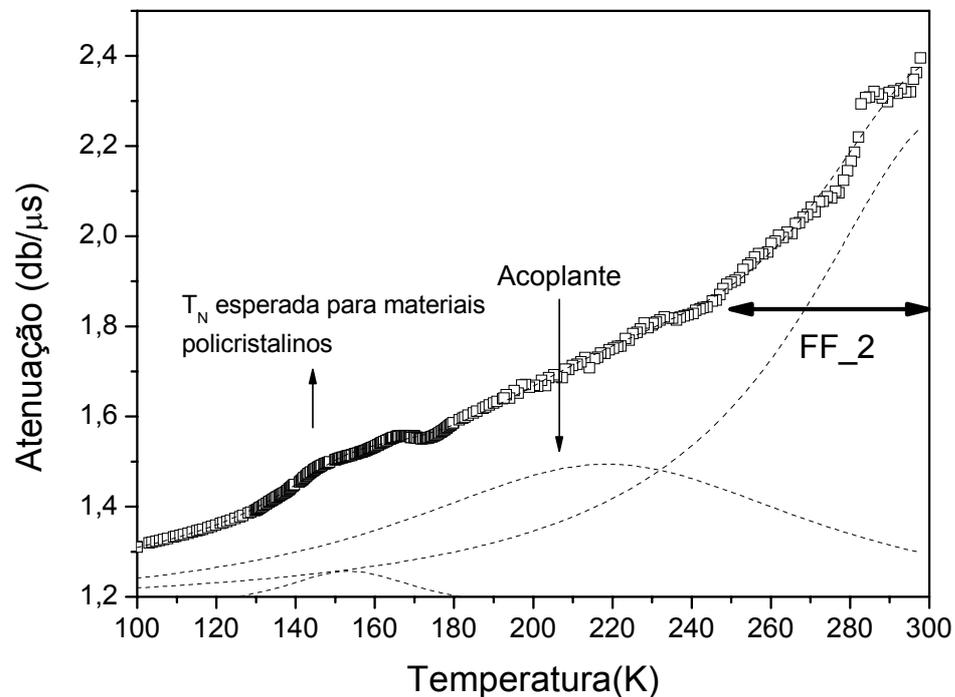


Figura 43 - Atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento: deconvolução em picos (Amostra M2).

Nas Figura 42 e Figura 43 observa-se ainda a deconvolução em picos da atenuação longitudinal e transversal respectivamente, em vários picos individuais. Isto foi realizado a fim de melhorar a compreensão do comportamento observado. Encontramos que precisamos de quatro picos para reconstruir a forma assimétrica obtida nas medidas de atenuação longitudinal. Como não dispomos de um modelo concreto para cada pico, realizou-se a deconvolução mediante picos genéricos do tipo Lorentziano.

A partir da curva de atenuação longitudinal da Figura 42, denominamos à anomalia que se visualiza aparecer a $T > 350K$ P_F, por corresponder à temperatura de transição para-ferroelétrica, à anomalia a $T \sim 310K$ FF_1, FF_2 á anomalia a aproximadamente 250K e por último, P_AFM à anomalia na região da transição para-antiferromagnética.

No caso da atenuação transversal, os picos não estão bem definidos como no caso da longitudinal. e vemos que somente com dois picos não é possível reproduzir a estrutura

total. Precisamos agregar um pico a mais entre 200K e 280K, porém não encontramos anomalias na velocidade associadas a este comportamento.

Como as medidas foram feitas com diferentes acoplantes, ambos com intervalos de solidificação incluídos neste intervalo, supomos que esta influencia é devida à solidificação do acoplante.

Vemos na Figura 44 que a simples vista a única mudança perceptível na velocidade corresponde ao mínimo a $T \sim 350\text{K}$ que se corresponde com a temperatura de transição para-ferroelétrica. Se não existisse nenhuma outra transição de fase, era de esperar se que a velocidade aumentasse de forma monotônica até temperaturas abaixo dos 50K [47]. Observamos, no entanto, mudanças de dependência com a temperatura a $T \sim 315\text{K}$, $T \sim 250\text{K}$, $T \sim 172\text{K}$ e $T \sim 115\text{K}$ para medidas longitudinais e $T \sim 282\text{K}$, $T \sim 169\text{K}$ para transversais (Figura 45). Essas mudanças de tangentes mostram defeitos nos módulos elásticos associados às velocidades, tanto longitudinal como transversal.

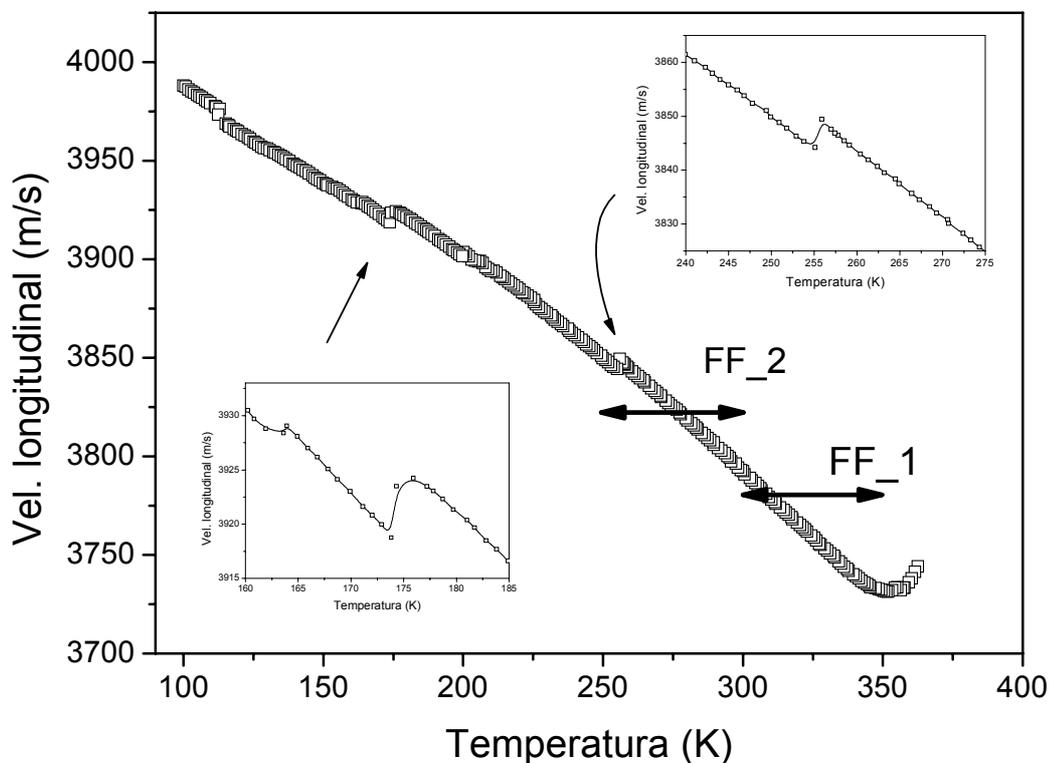


Figura 44 – Velocidade longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Em destaque: Região da transição P_AFM e da região da transição FF_2 (Amostra M1).

As anomalias a 350K e 315K estão muito próximas entre si considerando-se sua largura em temperatura, o que dificulta encontrar um intervalo entre ambas que represente o comportamento da velocidade sem interferência das anomalias presentes.

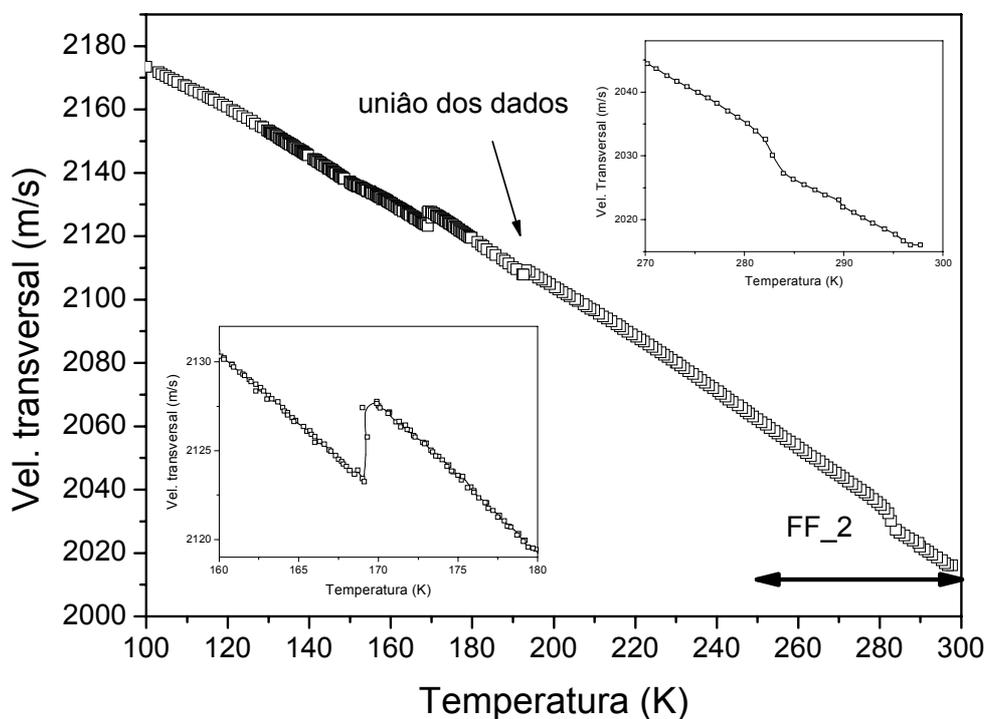


Figura 45 – Velocidade transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Em destaque: Região da transição P_{AFM} e da região da transição FF_2 (Amostra M1).

Vemos na Figura 46 que existem pequenas diferenças entre o ciclo de aquecimento e o de resfriamento: as “formas” das curvas de atenuação não se correspondem em ambos os ciclos, e como veremos com detalhe mais adiante, as anomalias na velocidade também não.

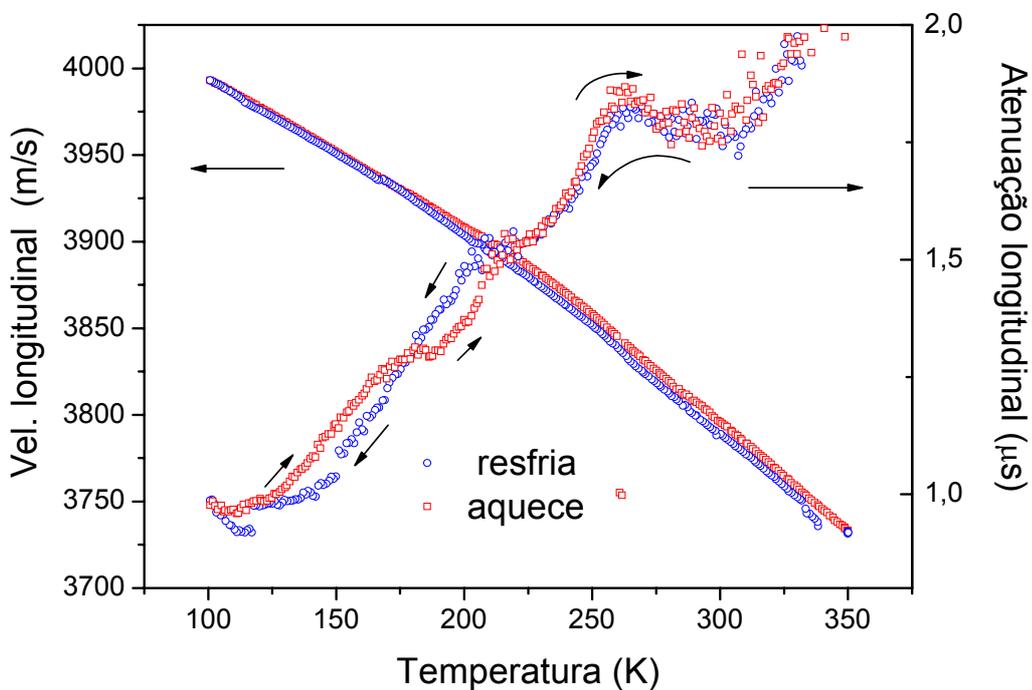


Figura 46 - Velocidade e Atenuação para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento, medidas a taxa constante de $0.25K/min$, para a amostra M1.

Em suma, identificamos em medidas de velocidade e atenuação ultra-sônica quatro anomalias que como já se disse antes, identificamos com as possíveis transições de fase do niobato de ferro e chumbo reportadas na literatura. As medidas foram repetidas, encontrando-se sempre este mesmo comportamento geral, por mais que cabe destacar aqui que se bem as medidas repetidas nunca tiveram uma reprodutibilidade total sempre conservaram cada uma das anomalias, principalmente no que diz respeito à atenuação. Isto se verá com detalhe mais adiante.

3.3 - Caracterização Dielétrica

Medidas dielétricas foram feitas em um intervalo de temperatura entre 15K e 723K, em 26 frequências diferentes, entre 100Hz e 10MHz a taxas constantes de 2K/min, para as amostras M1 e para as amostras M2, apresentando ambas comportamentos diferentes, respondendo as diferenças previstas na literatura para o PFN sinterizado a temperaturas diferentes [40].

As medidas foram feitas em dois intervalos de temperaturas, devido á instrumentação experimental. As medidas entre 15K e 450K foram feitas em um criostato para baixas temperaturas enquanto que medidas de temperatura ambiente até 750K foram feitas em um forno de fabricação caseira.

A dependência da constante dielétrica, parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ''), com a temperatura a diferentes frequências para a amostra M1 está representada na Figura 47.

Identificamos um único pico associado á transição de fase para-ferroelétrica para todas as frequências a T_c para a parte real, com T_c variando entre $\sim 381.7K - 386.6K$, enquanto que na parte imaginaria, existe algum tipo de relaxação no intervalo de frequências de 50K a 2MHz onde aparecem dois picos ao redor da temperatura de Curie.

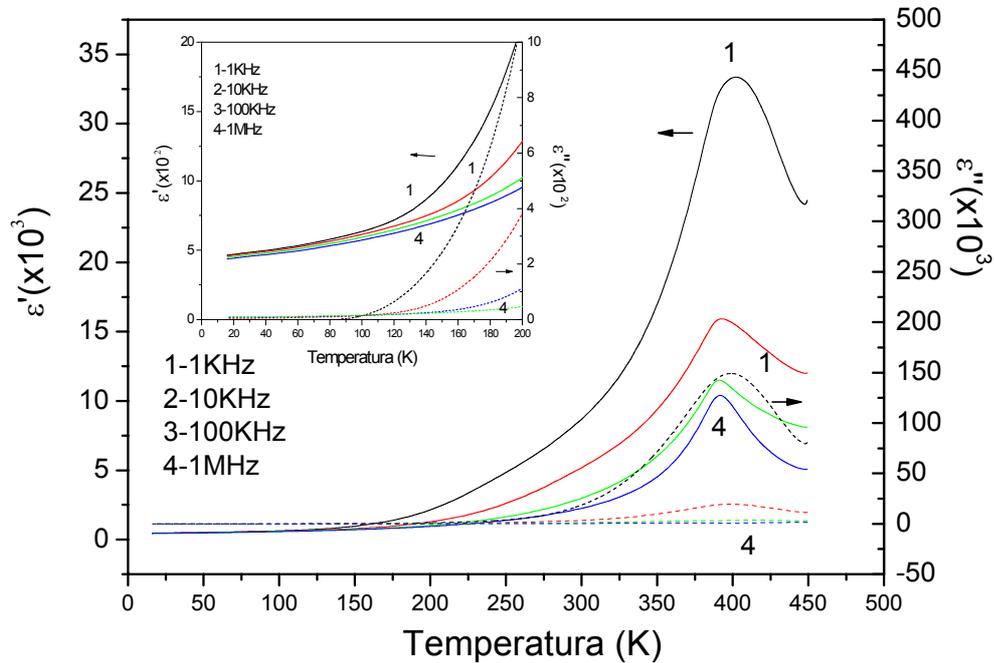


Figura 47 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ em função da frequência e da temperatura, medida durante o resfriamento, a taxa constante de $2\text{K}/\text{min}$, para a amostra M1.

Vemos no destaque da Figura 47 que na região da transição para-antiferromagnética não temos anomalias na constante dielétrica que possam ser associadas a essa transição. Obtivemos resultados similares para a amostra M2, onde temos o pico na parte real da constante dielétrica que corresponde a transição para-ferroelétrica mais localizado, a $T \sim 379\text{K}$, enquanto o máximo na parte imaginária possui forma definida para as frequências altas, e não chegando a completar o pico para baixas frequências devido a influência da condutividade (Figura 48).

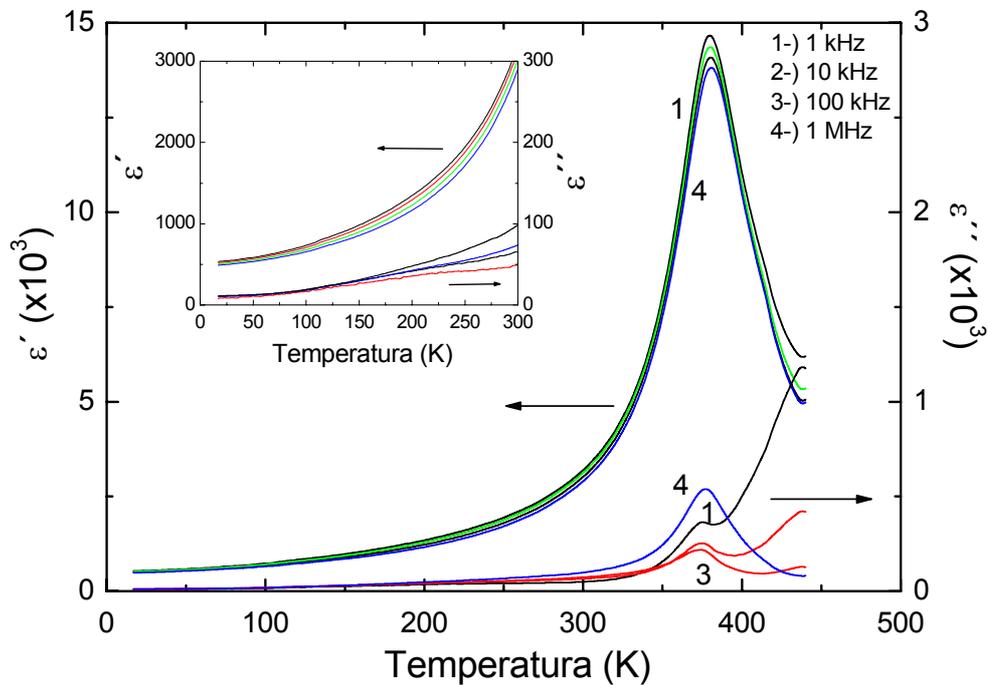


Figura 48 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ em função da frequência e da temperatura, medida durante o resfriamento, a taxa constante de $2\text{K}/\text{min}$, para a amostra M2.

Novamente em destaque observamos a região de ordenamento magnético sem a presença de anormalidades que possam sugerir a presença dessa transição.

Comparando os resultados dielétricos para ambas as amostras, temos a tendência indicada em [40]: temperatura de máximo da parte real indicando a temperatura de transição próximas entre si para ambas as amostras, com poucos graus de diferença, e valor de máximo de ϵ' e ϵ'' maiores para temperaturas de sinterização mais altas. Os valores desta diferença em nosso caso foram maiores que os da literatura: vemos dos gráficos anteriores que ϵ'_{max} é duas vezes maior para a amostra M1 e ϵ''_{max} é maior em duas ordens de grandeza em M1.

Para temperaturas superiores à temperatura de transição para-ferroelétrica, a parte imaginária da constante dielétrica apresenta um aumento com a temperatura, principalmente para baixas frequências. Isto se observa nas Figura 49 e Figura 50.

Este efeito é próprio de materiais com alta condutividade e será tratado com mais detalhe mais adiante.

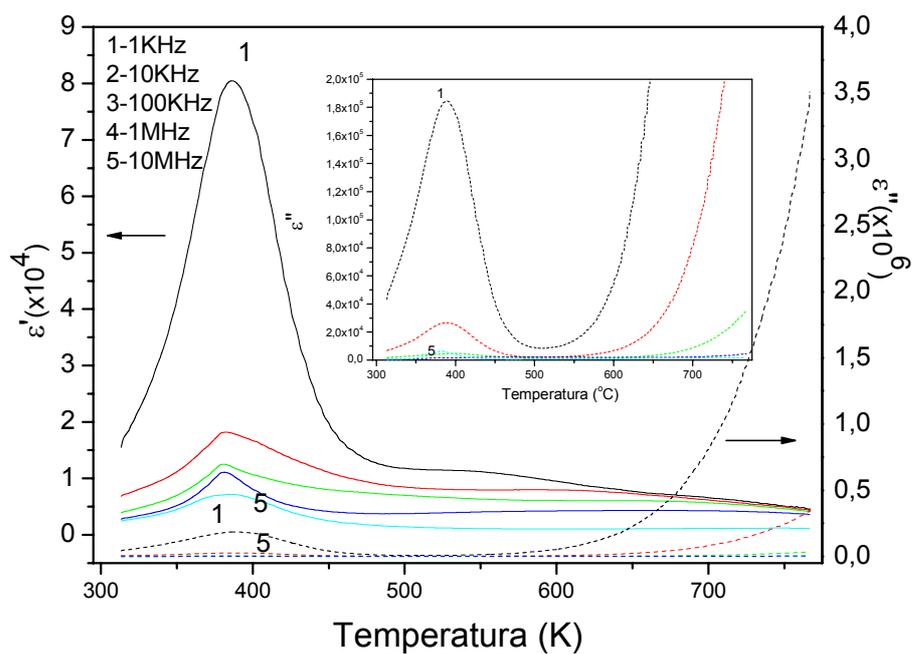


Figura 49 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ em função da frequência e da temperatura no aquecimento para a amostra M1. Destaque: parte imaginária (ampliação região de transição).

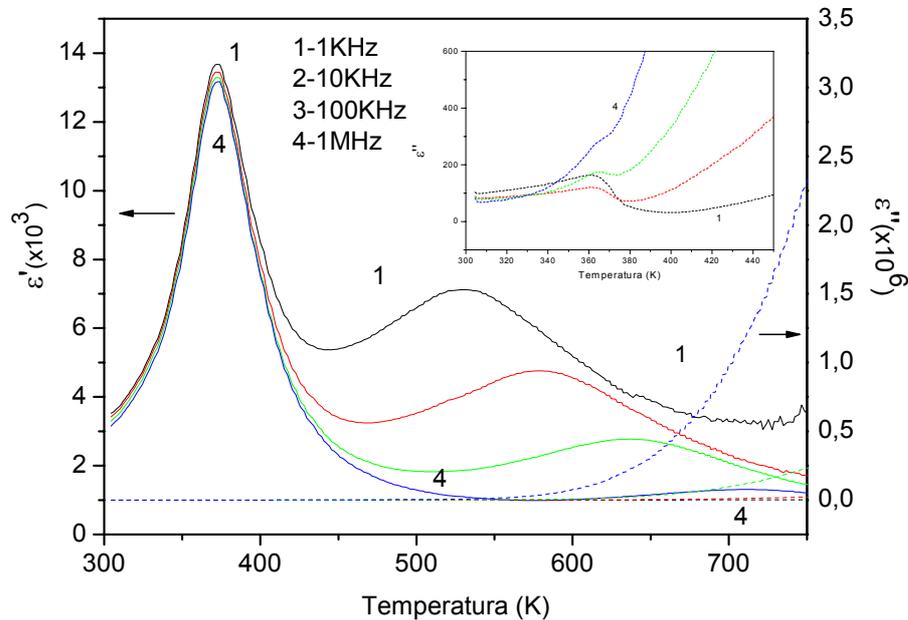


Figura 50 - Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da frequência e da temperatura no resfriamento e aquecimento, a taxa constante de 2K/min, destaque a altas temperaturas, na região da transição de fase para-ferroelétrica, para a amostra M2.

Advertimos na Figura 50 a presença de um segundo máximo na parte real da permissividade elétrica a temperaturas superiores à temperatura de transição para-ferroelétrica. Este segundo máximo depende da frequência: a amplitude do máximo diminui com a frequência e a temperatura em que ocorre aumenta com a frequência.

Em resumo, vimos que as medidas de constante dielétrica diferem para amostras densificadas por métodos diferentes. Estas medidas possuem alta influência da condutividade da amostra, especialmente para altas temperaturas, porém permitem determinar claramente a temperatura de transição para-ferromagnética. Em ambas as amostras para estas medidas não se observam anomalias que possam associar-se às transições entre fases ferroelétricas ou para-antiferromagnética.

3.4 - Caracterização Piroelétrica

Foram feitas medidas de coeficiente piroelétrico entre 15K e 400K, a taxas de 1K/min na região de ordenamento magnético (abaixo de 200K) e a 2K/min para temperaturas superiores. As medidas piroelétricas não foram feitas com o objetivo de calcular de forma exata o coeficiente piroelétrico, para o que teríamos que realizar as corridas de resfriamento e aquecimento a maiores taxas, e sim visando detectar possíveis anomalias na corrente de despolarização devido a possíveis mudanças de fase, tanto durante a transição paramagnética-antiferromagnética como durante a fase ferroelétrica.

Estas medidas puderam ser feitas unicamente com a amostra M2 devido a que a amostra M1 foi impossível de polarizar. Atribuímos isto á alta condutividade observada para esta amostra (quatro ordens de grandeza maior que a obtida para M2). A Figura 51 mostra os resultados obtidos para as medidas de coeficiente piroelétrico em função da temperatura. Destaca-se a presença de um pico a 371K, correspondente á transição ferroelétrica, ocorrendo uns graus abaixo da temperatura de máximo da permissividade dielétrica para a amostra M2.

Temos também na Figura 51 a presença de um pico claro entre 315K e 320K, na região da transição FF_1 durante o aquecimento.

Destacando o intervalo de temperatura entre 200K e 300K, vemos uma anomalia clara que aparece em aproximadamente $T \sim 272K$ no resfriamento e $T \sim 246K$ no aquecimento.

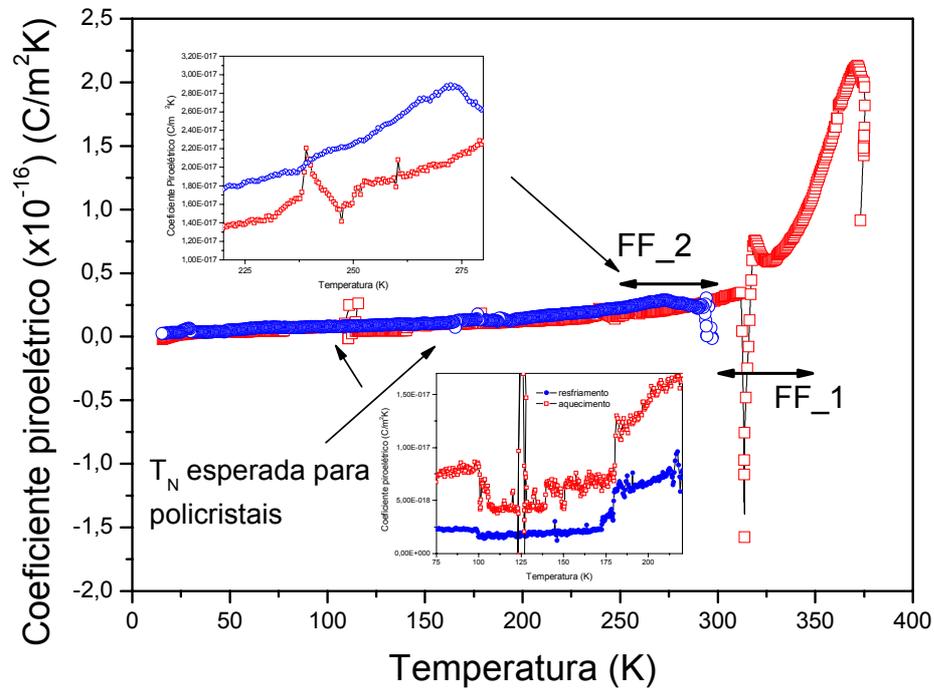


Figura 51 - Coeficiente Piroelétrico para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, durante o aquecimento e o resfriamento. Em destaque, Região de F-F₂ e P-AFM.

Destacando a região de ordenamento magnético temos um decréscimo da corrente piroelétrica a 172K durante o resfriamento e a 180K durante o aquecimento, associado à transição para-antiferromagnética, e a seguir um aumento a 101K durante o resfriamento e a 108K durante o aquecimento. Vemos a presença de um pico a temperatura de aproximadamente 123K, que foi reproduzido em varias medidas a diferentes taxas.

Ressaltamos que em medidas piroelétricas, igual que em medidas de ultra-som, foi possível observar quatro anomalias que podem associar-se às quatro transições de fase do PFN.

3.5 – Caracterização Elétrica

Realizaram-se medidas de resistência elétrica no intervalo de temperatura compreendido entre 15 K e 800 K. Para isto, como se explicou na seção 2.6 se aplicou-se pequenas voltagens na amostra e mediu-se a intensidade de corrente. O valor obtido com este método de medida representa a condutividade dc da amostra a menos de uma constante multiplicativa que depende das características geométricas da amostra. Medidas de condutividade elétrica geralmente apresentam comportamentos diferenciados nas regiões de transição ferroelétrica (e em todas as contribuições polimórficas em geral) e ferromagnética, se bem o “tipo” da curva condutividade versus temperatura varia de material para material [48].

Vários autores realizaram medidas de resistividade (inverso da condutividade) no PFN nas cercanias da temperatura de Curie, porém, não foram encontradas medidas de resistividade próximas a temperatura de Neél.

No entanto, se observou que na região medida as propriedades variam de acordo com a temperatura de sinterização do material [40, 49], obtendo-se comportamentos diferenciados para poucos graus de diferencia na sinterização: a curva de resistividade em função da temperatura para a amostra sinterizada a 1050°C possui um aumento da resistividade na zona da transição e a amostra sinterizada a 1150°C possui comportamento tipo PTCR (positive temperature coefficient of resistivity).

Em nossas medidas confirmamos esta peculiaridade: a amostra M1, sinterizada a 1050°C apresentou um máximo no ponto de Curie (Figura 52), associado com PTCR, enquanto que M2 apresenta um aumento na condutividade na temperatura de transição (Figura 53).

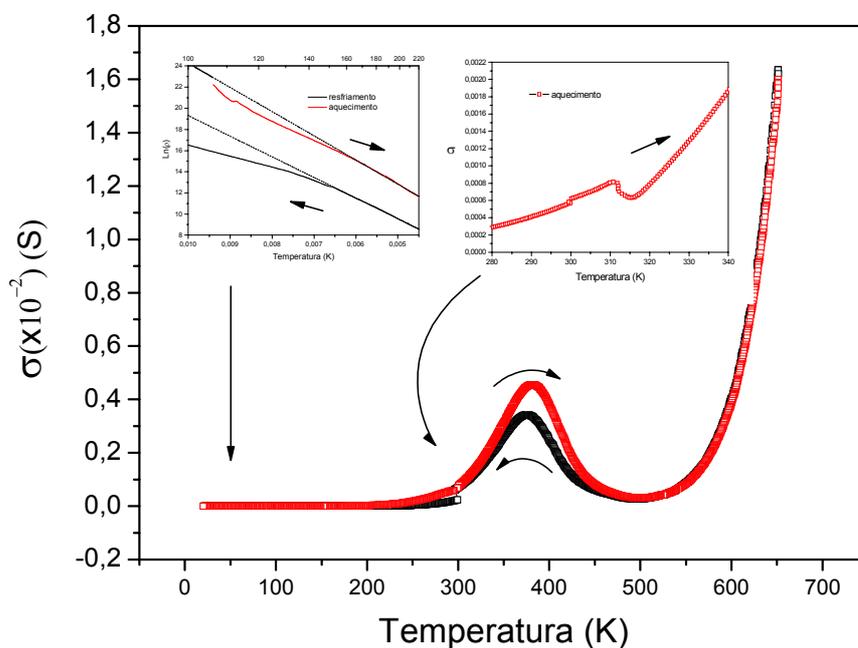


Figura 52 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento e resfriamento. Em destaque: Região da transição P_{AFM} e da transição FF_1 .

As medidas foram feitas até 370K no criostato de baixas temperaturas, e até 700K em um forno para altas temperaturas. Ao superpor os dados, vemos na Figura 52 certa diferença durante o aquecimento entre as medidas feitas em ambos equipamentos para a mostra M1. Esta medida foi repetida varias vezes, aplicando distintos potenciais e a taxas de 1K/min e 2K/min, e sempre tivemos diferenças entre os ciclos de aquecimento e resfriamento. Cabe agregar, que estas diferenças seguem até temperaturas abaixo de 50K.

Medidas de condutividade também identificaram anomalias na região da transição FF_1 no caso da amostra M1, e para FF_2 para a amostra M2 polarizada.

Isto será tratado com detalhe em seções posteriores.

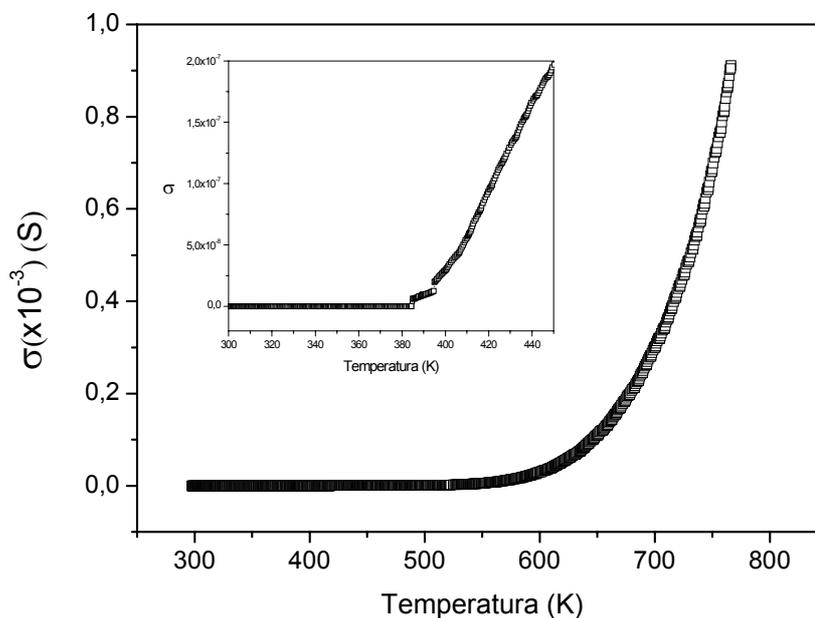


Figura 53 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento. Em destaque: Região P_F.

Por ser a condutividade uma propriedade intrínseca do material, estas medidas proporcionam informação sobre as diferenças entre as amostras usadas, confirmando o que já se observou em medidas dielétricas e durante a caracterização micro-estrutural (seções 3.1 e 3.3). Também adicionam dados para determinar a existência de possíveis processos físicos acontecendo na amostra, que podem ser próprios de transições. Através destas medidas, encontramos dados diretos de anomalias na condutividade durante os ordenamentos elétrico e magnético, e indícios de mudanças em regiões próximas as propostas para a transição ferroelétrica FF_1.

3.6 – Algumas considerações

Tendo presente as caracterizações anelásticas, dielétricas, elétricas e piroelétricas feitas na amostra, identificamos quatro anomalias em diferentes temperaturas para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. Identificamos a primeira delas, bem caracterizada em medidas dielétricas, piroelétricas, elétricas e anelásticas, com a transição de fase para-ferroelétrica. Pela amplitude desta anomalia registrada nas diferentes medidas, vemos que é a maior em ordens de grandeza para o PFN. SMOLENSKII e BOKOV foram os primeiros em sinterizar monocristais de PFN [50] e indicaram suas propriedades magnéticas como fracas, considerando-se inicialmente o material como pseudo-paramagnético. Atualmente está bem caracterizado o material como antiferromagnético abaixo de 143K e através de vários estudos se sabe que esta ordem magnética, ao contrário de uma ordem ferromagnética, causa pequenas modificações em algumas propriedades, o que torna os materiais antiferromagnéticos mais difíceis de caracterizar.

As medidas devem ser feitas com menores taxas de variações de temperatura, particularmente na região próxima à transição. No capítulo seguinte descreveremos as magnitudes esperadas para medidas elásticas durante a transição, porém, com fins comparativos podemos adiantar que as variações esperadas para a mudança relativa nas velocidades ultra-sônicas são até quatro ordens maiores em transições ferromagnéticas e ferroelétricas que em antiferromagnéticas.

Quanto às transições entre fases ferroelétricas, temos anomalias em medidas anelásticas, elétricas e piroelétricas em intervalos de temperaturas coincidentes com as transições de fase reportadas na literatura, porém estas não aparecem em medidas dielétricas.

Em medidas piroelétricas e anelásticas, principalmente em medidas de atenuação ultra-sônica se destaca a existência de mudanças no material a temperaturas apropriadas para serem associadas com FF_1 e FF_2. Contudo, ao não realizarmos medidas estruturais não podemos afirmar a existência destas mudanças de simetria.

No capítulo 4 nos dedicaremos a discutir estas transições: primeiramente consideraremos a transição paraelétrica ferroelétrica, tratando as medidas entre 300K e

750K, ou seja, considerando também temperaturas muito superiores à temperatura de transição, a fim de investigar o comportamento da condutividade elétrica da amostra. A seguir, consideraremos a região onde se propõe duas transições entre fases ferroelétricas, tomando dois intervalos menores, de 180K a 300K e de 280K a 340K e por último, a região de transição paramagnética-antiferromagnética, escolhendo o intervalo de temperatura de 100K a 200K.

Capítulo 4 – Discussão dos resultados

O PFN foi sinterizado por primeira vez como cerâmica por SMOLENSKII [³¹], que o encontrou ferroelétrico a temperatura ambiente. A simetria da fase ferroelétrica foi indicada à temperatura ambiente como romboédrica R3m, sendo seus parâmetros de rede medidos em 1970 e sua estrutura refinada em 1984 como romboédrica [¹⁰]².

Ao sinterizar o niobato de ferro e chumbo como monocristais, surgiram debates sobre novas transições: BRUNSKILL sugeriu uma nova fase entre 353K e 393K, que propôs como tetragonal e DARLINGTON apoiou a simetria tetragonal a T>350K, afirmando a existência de uma simetria romboédrica a temperatura ambiente.

As propostas mais recentes e com medidas mais completas estão dadas por LAMPIS (1999) [¹⁰] e BONNY (1997) [⁷].

Segundo BONNY as maiores contradições com respeito a estas transições está na proximidade das temperaturas destas transições, e da homogeneidade da amostra. Devido a que esta homogeneidade é difícil de conseguir para estes materiais e que a resistividade não se controla facilmente, dependendo diretamente da densidade do cristal, podem observar se ou não duas transições de fases.

Para o cristal de PFN, ele estudou as constantes de rede por raios X e radiação sincrotron, achando que a simetria mais provável a 293K é a monoclinica, porém que também poderia ter características trigonais. Já em cerâmicas de PFN, com contaminação de pirocloro inferiores a 1%, encontrou que os padrões podem indexar-se em células romboédricas a essa temperatura e que uma análise mais refinada de amostras não tão homogêneas indicaria que a simetria mais provável para as cerâmicas a essa temperatura é monoclinica. Porém, o diagrama obtido a temperatura

² Platonov G L, Tomashpol'skii Yu Ya, Venevtsev Yu N, Zhdanov VGS (1967) Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 31, 1108, citado por [¹⁰]

ambiente contém anomalias associadas a uma distorção romboédrica. Na Figura 23 mostramos a varredura obtida por este mesmo autor das constantes de rede do PFN. Destacamos também a LAMPIS [10] que indicou a existência de 3 fases cristalográficas presentes, a través de refinamento Rietveld. LAMPIS estudou o cristal de PFN a 523K, encontrando simetria cúbica, a 363K confirmando que a simetria más apropriada para descrever o Niobato de chumbo e ferro a essa temperatura é a tetragonal, e logo, a 250K e 80K, encontrando que a simetria mais provável para ambas as temperatura é a monoclinica.

A Figura 54 indica as distorções estruturais possíveis da célula cúbica para transformar-se em tetragonal e posteriormente em monoclinica.

Da célula tetragonal para a monoclinica, as maiores modificações propostas foram para os átomos de oxigênio: O_1 se desloca na direção $[\bar{3}]$ $[-1 -1 2]$, O_2 na $[-1 -2 -1]$, o deslocamento do chumbo é desprezível e Fe/Nb se desloca ao longo de $[-1 -1 -1]$.

A distorção monoclinica resultante é débil e a estrutura é pseudo-romboédrica.

Já S. IVANOV (2000) [5], investigou a estrutura de cerâmicas de PFN a 10K e a 300K, encontrando que a simetria a ambas as temperaturas é romboédrica, porém agregando que a simetria obtida depende da ordem dos íons Fe^{3+} e Nb^{5+} no sítio B, uma desordem no sítio estaria favorecendo a simetria romboédrica a temperatura ambiente, enquanto um ordem estequiométrico mais rigoroso, favoreceria a simetria monoclinica.

Por último, SINGH (2007) [34] através de difração de raios X, afirmou que não existiria transições entre 12K e 300K e que a única anomalia nos parâmetros de rede estaria identificada com a transição para-antiferromagnética. Agrega que a amostra usada para as análises estava totalmente livre de fase pirocloro e a estequiometria entre os íons de ferro e nióbio era 1:1.

Reunindo todos estes dados, teríamos quatro possíveis fases cristalográficas reunidas na Figura 54: Cúbica (não ferroelétrica) e Tetragonal; romboédrica e monoclinica (ferroelétricas).

³ As direções estão tomadas com respeito à célula tetragonal.

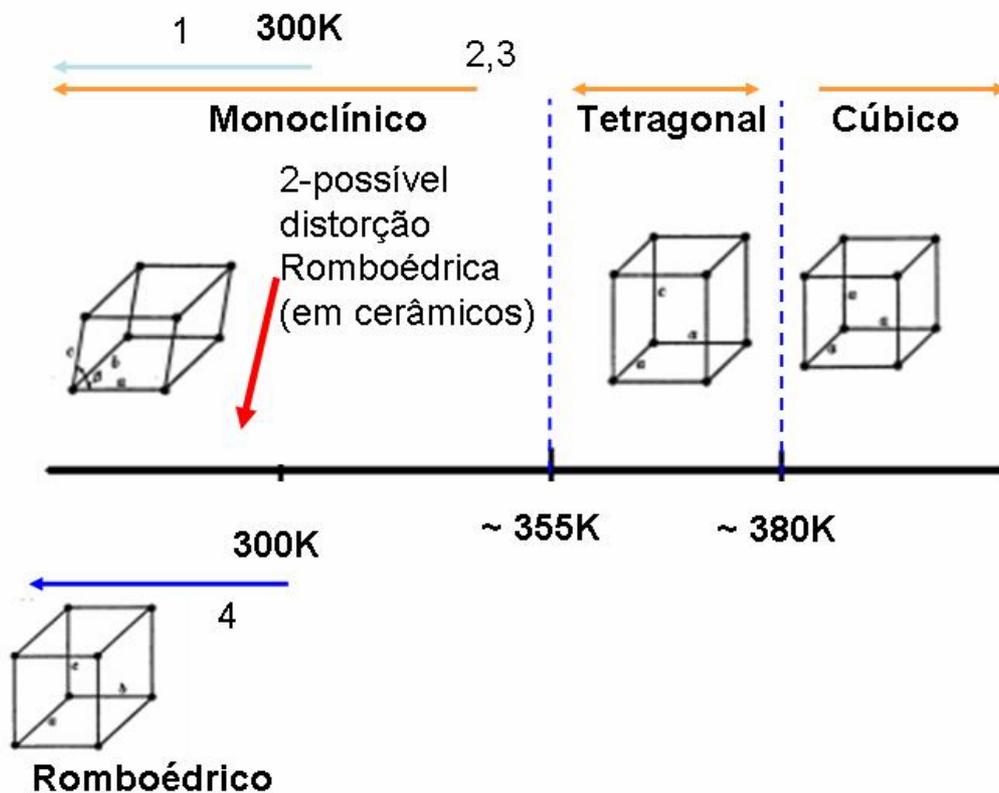


Figura 54 – Possíveis fases cristalógraficas propostas para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$
 1-S. Pal Singh [1], 2-V.Bonny [7], 3-N.Lampis [10], 4-S.Ivanov[6].

Ou seja, temos a transição entre a fase paraelétrica e a ferroelétrica, e duas possíveis transições entre fases ferroelétricas.

A única evidência destas transições em medidas não estruturais, foi encontrada por Bokov em 1962, em monocristais de PFN [50]. Ele observou um máximo na tangente de perda dielétrica á aproximadamente 261K, afirmando que a temperatura deste máximo varia ao variar a freqüência de medida, porém não explica a razão de sua existência.

No entanto, em medidas da parte real da constante dielétrica não se observou outro máximo que o esperado para a transição para-ferroelétrica.

Em nossos resultados, medidas elásticas, anelásticas, dielétricas e piroelétricas detectaram anomalias em intervalos de temperaturas coincidentes com as transições propostas, mais uma anomalia associada a transição para-antiferromagnética.

Neste capítulo buscaremos discutir e explicar os resultados experimentais obtidos, mostrados no capítulo anterior. Esta análise será feita em base á evidencia da presença das quatro transições propostas para o PFN e comentadas anteriormente.

4.1 - Transição Paraelétrica-Ferroelétrica

Como está bem evidenciado no capítulo anterior, a transição para-ferroelétrica encontra-se bem diferenciada em todas as medidas realizadas. Começando pelas medidas dielétricas, temos picos bem diferenciados em torno da temperatura de transição. A permissividade elétrica segue o comportamento típico de transições de segunda ordem. Materiais que apresentam um comportamento ferroelétrico que se conhece como normal, são descritos pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_C}. \quad (79)$$

Esta lei é válida somente para $T > T_C$, e não ajusta a região de dispersão dielétrica, em torno da temperatura de transição. Porém, a maioria dos materiais não segue um comportamento deste tipo. Em materiais que apresentam transição de fase difusa e comportamento relaxor, se admite a existência de flutuação composicional nas micro-regiões polares. Assim, micro-regiões com composições diferentes possuem diferentes temperaturas de Curie, que estariam distribuídas em torno de um valor médio dado por:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m'}{1 + \left(\frac{(T - T_C)^2}{2\delta^2} \right)}. \quad (80)$$

Nesta expressão, δ está relacionado com a largura da transição, e é o grau de difusividade da transição de fase difusa [51, 31].

Ambos os modelos apresentados são bastante genéricos,

Para descrever materiais com um comportamento mais real, intermediário entre os dois, trocamos o expoente 2 por um expoente γ variando entre 1 e 2. Desta forma, ajustamos as curvas de constantes dielétrica por [19]:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m'}{1 + \left(\frac{T - T_C}{\delta} \right)^\gamma} \quad (81)$$

Testamos esta equação para as duas amostras de PFN, M1 e M2, para a curva de 7MHz, já que a menores freqüências a contribuição da condutividade para o PFN altera a dependência da permissividade com a temperatura.

Este ajuste se foi feito com o objetivo único de determinar a largura da transição.

Vemos na Figura 55 o ajuste da parte real da permissividade elétrica (ε') pela expressão (81) para a amostra M1.

Ele mostra que a amostra M1 muda pouco suas características considerando os ciclos de aquecimento e resfriamento, verificando-se um valor de máximo maior durante o resfriamento. Este resultado foi decorrente para varias medidas, para todas as freqüências.

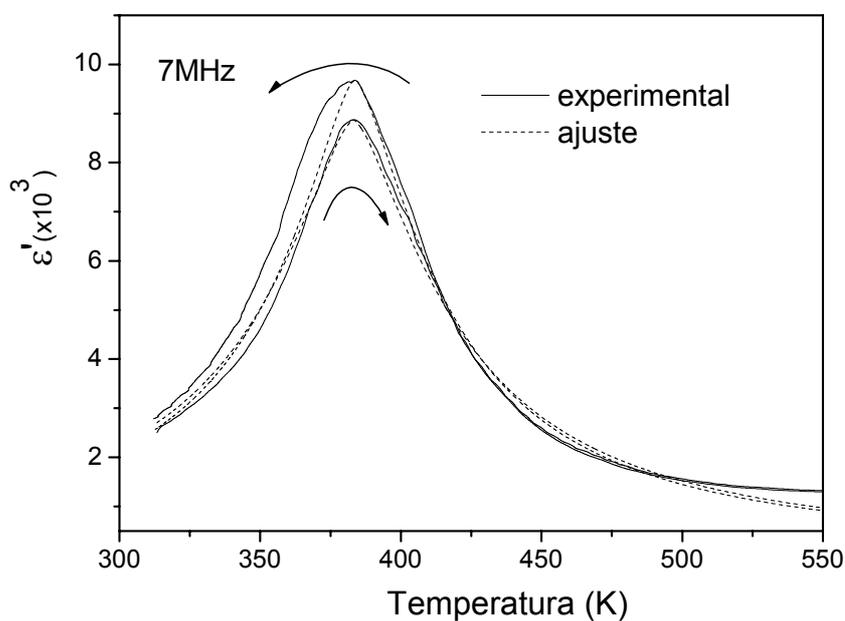


Figura 55 - Ajuste curva dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, amostra M1, pela expressão (81), durante o aquecimento e o resfriamento.

Para a amostra M2 observamos na Figura 56 que a temperatura de transição não é a mesma durante o aquecimento que durante o resfriamento, sendo a correspondente ao aquecimento 4K maior que a correspondente ao resfriamento. Esta diferença é reprodutível e aproximadamente igual para todas as frequências.

Para esta amostra também se verifica um maior valor de máximo na constante dielétrica durante o resfriamento. Quanto à largura das transições vemos que para ambas as amostras esta se mantém durante o ciclo de aquecimento e resfriamento, e que são próximas entre si, sendo de 39K para a amostra M1 e 31 K para a amostra M2. Estes resultados estão condensados na Tabela III.

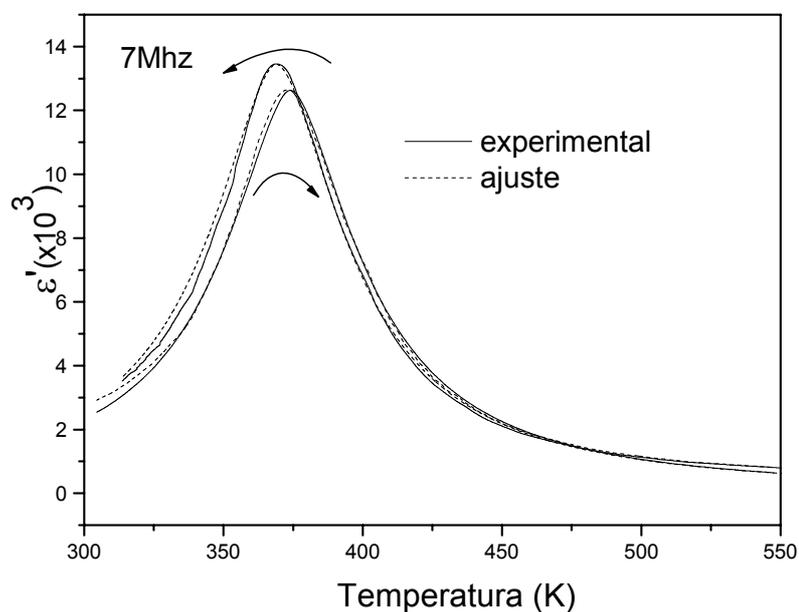


Figura 56 - Ajuste curva dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, amostra M2, pela expressão (81), durante o aquecimento e o resfriamento.

Tabela III- Valores de ajuste para o PFN, amostras M1 e M2.

PFN_M1 (7MHz)	$(\varepsilon'_{\max} \pm 1) \times 10^3$	$(T_m \pm 0,1)K$	$(\delta \pm 1)K$	$(\gamma \pm 0,01)$
Ciclo Aquecimento	8.8885	383.1	39	1,46
Ciclo Resfriamento	9.7021	383.7	35	1,46
PFN_M2 (7MHz)	$(\varepsilon'_{\max} \pm 1) \times 10^4$	$(T_m \pm 0,1)K$	$(\delta \pm 1)K$	$(\gamma \pm 0,01)$
Ciclo Aquecimento	1.2662	374	31	1,69
Ciclo Resfriamento	1.3468	369	31	1,71

Medidas de condutividade elétrica acusam um aumento na condutividade logo acima da temperatura de Curie para amostra M2, enquanto que para a amostra M1 temos um

máximo na temperatura de transição, associado com a formação dos domínios ferroelétricos (Figura 57).

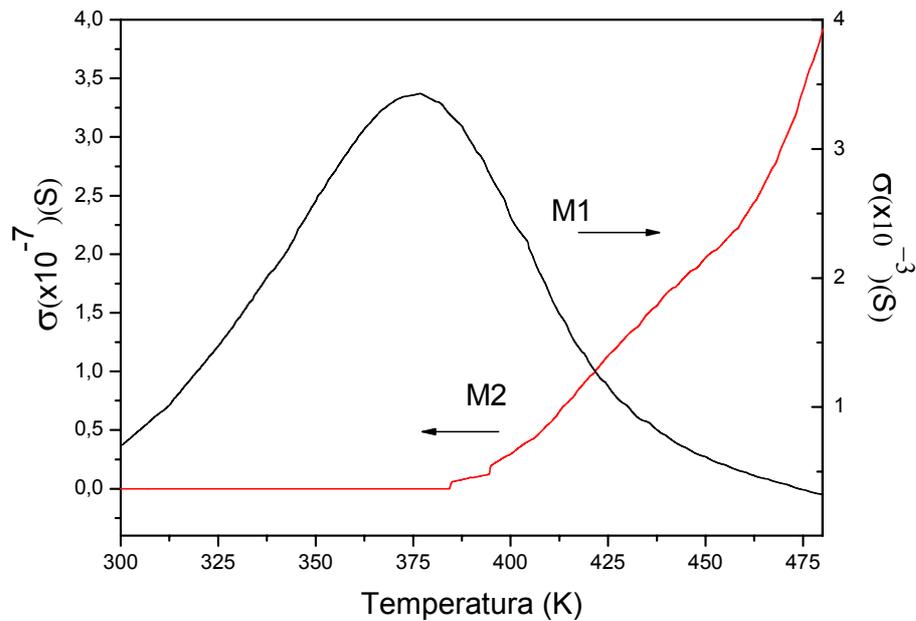


Figura 57 - Condutividade elétrica para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, para a amostra M1 durante o aquecimento na região de P_F.

O máximo obtido para a amostra M1 entorno da temperatura de transição para-ferroelétrica é característico de materiais que apresentam PTCR (positive temperature coefficient of resistivity).

Este efeito é próprio de materiais policristalinos, já que deriva diretamente de inhomogeneidades composicionais originadas no processo de fabricação do material cerâmico [52]. O efeito PTCR tem origem na resistência do contorno de grão, que aumenta exponencialmente com a temperatura acima da região de transição para-ferroelétrica e é atribuído a presença de barreiras de potencial na região do contorno de grão. Assim, o efeito PTCR depende da microestrutura do material.

O PTCR geralmente é caracterizado por um salto na resistividade de vários ordens de grandeza. No caso do PFN, em nossas medidas, este salto não é tão grande, porém, se destaca em temperatura, como se vê na Figura 58.

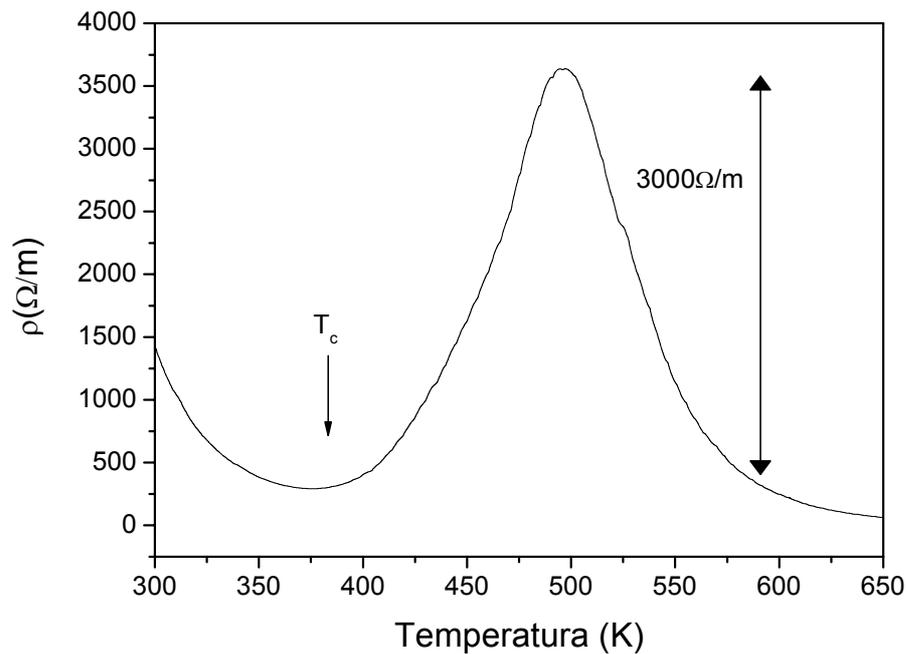


Figura 58 – Resistividade em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$

Diversos modelos teóricos foram desenvolvidos para explicar este efeito. A maioria deles está baseado no fato de que o contorno de grão apresenta propriedades especiais que diferem das propriedades do interior dos grãos [48].

Os modelos de Heywang [48]⁴ e Jonker [48]⁵ explicam o aumento da resistividade acima da transição ferroelétrica em materiais onde ocorre o efeito PTCR e o porque este na fase ferroelétrica o material tem baixa resistividade comparado com a fase paraelétrica logo da transição.

⁴ Heywang, Solid State Eletronics, (3), 1, 51, (1951) citado por [48]

⁵ Jonker, Solid State Eletronics, 7, 595-903 (1964) citado por [48]

O modelo de Heywang é baseado na formação de barreiras de potencial no contorno de grão. Estados aceitadores juntamente com defeitos ionizados formam uma barreira elétrica e em conseqüência, elétrons da banda de condução movendo-se do interior do grão para o contorno do grão, encontraram uma barreira de altura Φ . Pode demonstrar-se resolvendo a equação de Poisson que a altura dessa barreira pode escrever-se como:

$$\Phi = \frac{e^2 N_s^2}{8n\varepsilon}, \quad (82)$$

onde n é a densidade volumétrica de defeitos no grão, N_s é a densidade superficial dos estados aceptores próximos ao contorno do grão e ε é a permissividade elétrica do meio.

Á probabilidade de que os elétrons sejam capazes de ultrapassar a barreira é medida

pelo fator de Boltzmann $e^{-\frac{\Phi}{k_B T}}$, levando á proporcionalidade da resistência R_{cg} do contorno do grão [48]⁶, $R_{cg} \propto e^{\frac{\Phi}{k_B T}}$ e considerando a lei de Curie para materiais ferroelétricos acima da temperatura de Curie, temos que:

$$R_{cg} \propto e^{\left\{ \frac{e^2 N_s^2}{8nk_B C} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right) \right\}}. \quad (83)$$

De acordo com a equação (83) o efeito PTCR tem origem na resistência do contorno de grão, que aumenta exponencialmente acima da temperatura de transição para-ferroelétrica.

Vemos na Figura 59 que a resistividade elétrica aumenta logo depois da temperatura de Curie (máximo da permissividade elétrica) voltando a diminuir a temperaturas próximas a 500K.

⁶ Moulisaij, Herbert J.M., Eletroceraamics, Chapman and Hall (1990)

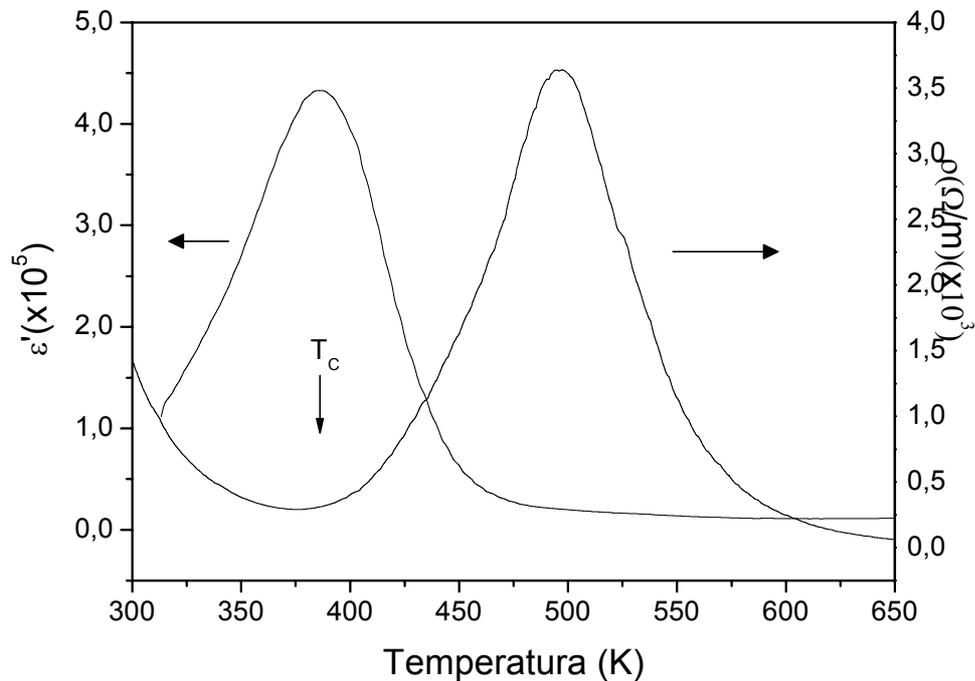


Figura 59 - Condutividade elétrica e parte real da constante dielétrica para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, para a amostra M1 na região de P_F .

O modelo de Jonker assume uma compensação de cargas na superfície devido à polarização espontânea na fase ferroelétrica para explicar a baixa resistividade das cerâmicas com PTCR abaixo de T_C .

S. Lee reportou o mesmo efeito para amostras de PFN sinterizadas convencionalmente a 1150K, porém o PTCR encontrado é de uma ordem de grandeza maior que o obtido em nossas medidas.

Tentamos ajustar a condutividade pela equação $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_\sigma}{k_B T}}$ (84), a fim de calcular a energia de ativação, porém os ajustes não resultaram muito bons para a amostra M1, e devimos selecionar para o ajuste temperaturas superiores a 520K, devido ao efeito PCTR.

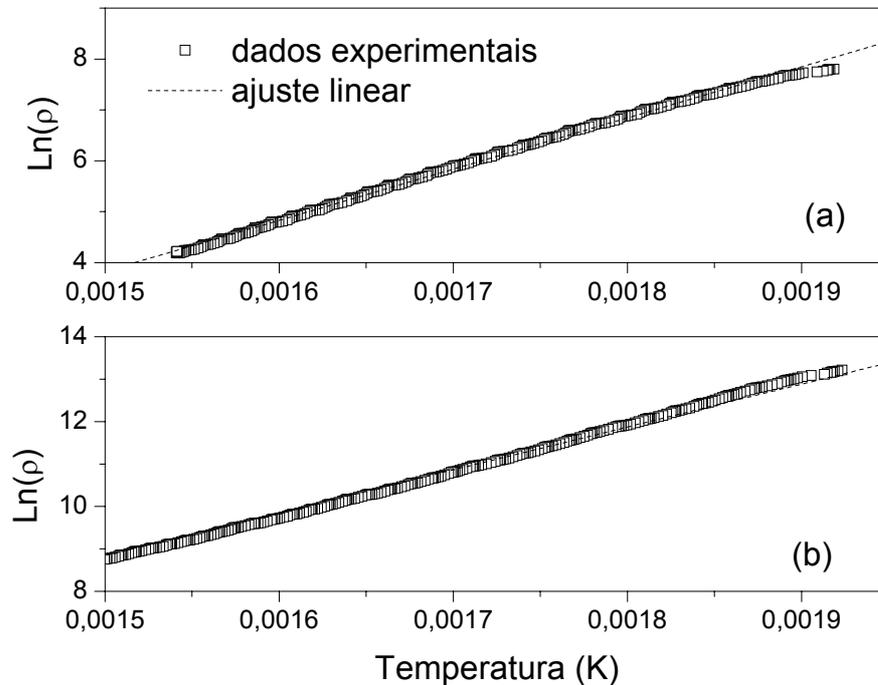


Figura 60 – Condutividade em função da temperatura para as amostras (a) M1 e (b) M2.

As energias de ativação obtidas a través da condutividade DC são próximas entre si para as duas amostras: 0.86eV para M1 e 0.82eV para M2.

Estes resultados se encontram comparados com os valores de resistividade AC na Tabela IV.

Buscamos tratar da parte condutiva da parte imaginaria da constante dielétrica, procurando obter uma medida AC da condutividade.

A parte devida a condutividade da constante dielétrica está dada por $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{C_0 \omega}$, onde

σ é a parte real da condutividade.

Ajustamos às curvas de constante dielétrica de frequências 100 hz, 200 hz, 300 hz e 1 kHz pela curva de Arrhenius, através da equação

$$k'' = \frac{\sigma_0}{\omega} e^{\frac{-E_\sigma}{K_B T}}, \quad (85)$$

que é apenas um re-arranjo da equação anterior para evidenciar a dependência da condutividade com a frequência, obtendo bons resultados (Ver Tabela IV).

Tabela IV- Valores de energia de ativação para as amostras M1 e M2 obtidos a través de ajustes pela expressão (84) (DC) e (85) (AC).

M1	100 Hz (AC)	1 kHz (AC)	(DC)
$\sigma_0 / \omega (\times 10^{13})$	14.15	1.40	7.60
E_σ (eV)	1.01	1.01	0.86
M2	100 Hz (AC)	1 kHz (AC)	(DC)
$\sigma_0 / \omega (\times 10^{12})$	7.10	0.70	0.02
E_σ (eV)	0.82	0.82	0.82

Olhando a tabela acima, vemos que a energia de ativação obtida a través de medidas de condutividade (DC) e a obtida ajustando a parte imaginária da constante dielétrica a altas temperaturas (AC) concordam para a amostra M2, para a amostra M1, a energia de ativação calculada para a amostra pela condutividade AC é maior do que a obtida a través da condutividade DC.

Contudo, estes resultados estão excelentes comparados com os mais completos da literatura: RAYMOND obteve a energia de ativação para o PFN sinterizado a diferentes temperaturas entre 900°C e 1000°C, achando que as energias de ativação obtidas a través da condutividade DC variavam entre 0.49eV e 0.66eV, e as obtidas pela condutividade AC variam entre 0.24eV e 0.26eV. Ou seja, a diferença em nossas amostras entre as energias obtidas pelas diferentes vias é bastante menor.

Também vemos que os valores absolutos diferem bastante dos nossos resultados, porém, em resultados obtidos por [39] a energia calculada pela resistividade DC

foi de 0.38eV. Ou seja, vemos que varia bastante de acordo com a condições de preparação.

Para a amostra M1, através do ajuste da condutividade AC subtraímos à parte correspondente a condutividade da parte imaginária da constante dielétrica (Figura 61 (a)), permitindo visualizar melhor os picos correspondentes á transição.

Para a amostra M2 isto não foi possível já que a forma dos picos aparece muito influenciada pela condutividade, como já dissemos anteriormente.

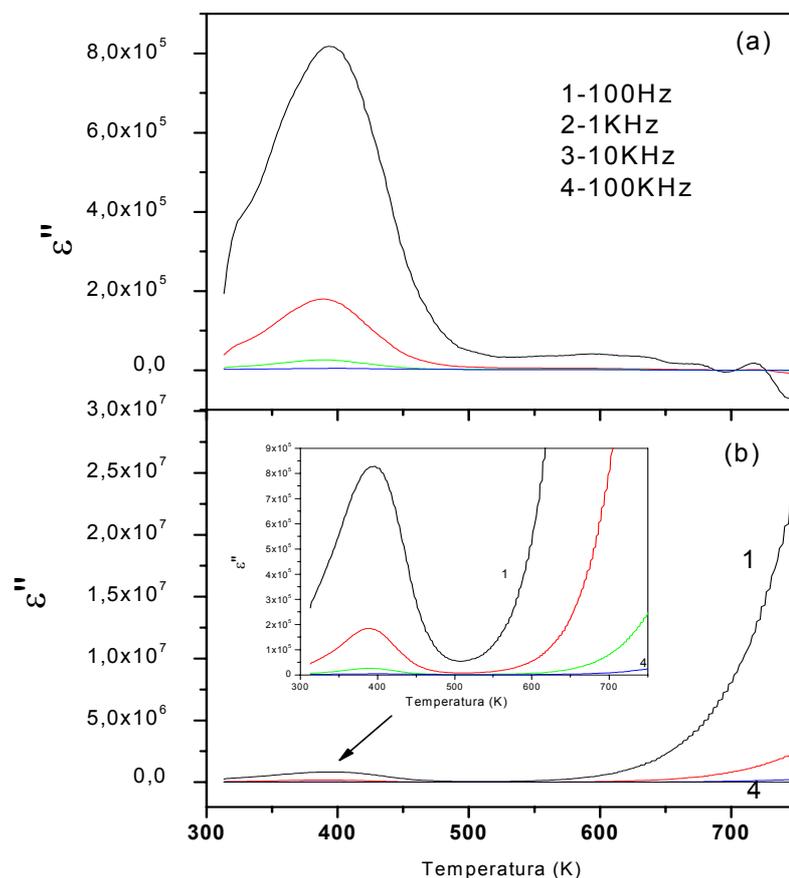


Figura 61 - Parte imaginária da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ a diferentes frequências entre 100 Hz e 100KHz (b), com a componente condutiva ajustada por (85) subtraída para a amostra M1 (a).

Medidas do coeficiente piroelétrico indicam a temperatura de transição como sendo $T_c \sim 371\text{K}$, identificada a través de um pico amplo na curva de coeficiente piroelétrico vs. temperatura que aparece na Figura 62. Lembramos novamente que estas medidas foram feitas com a amostra M2.

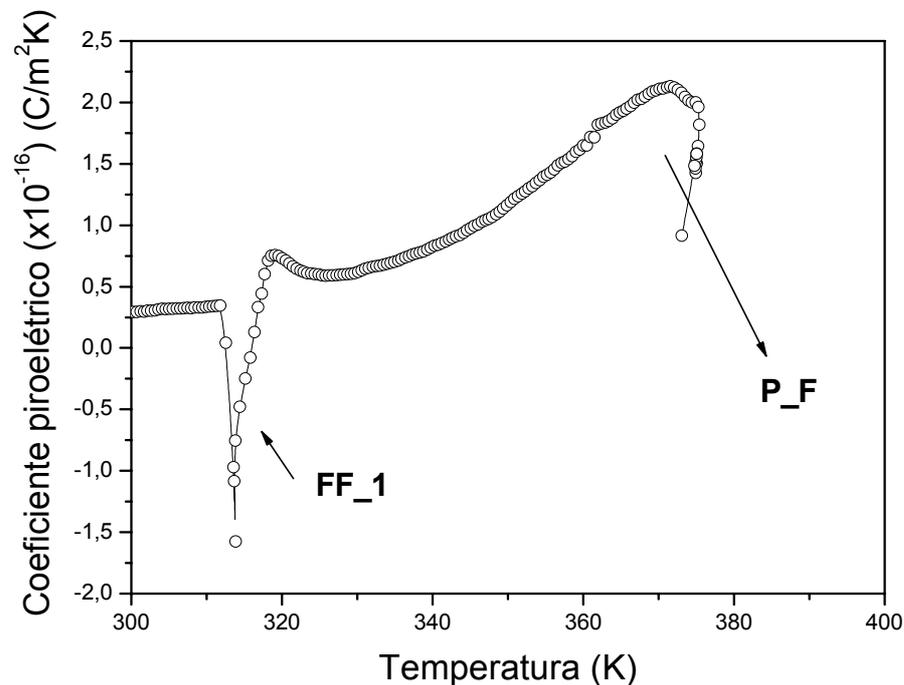


Figura 62 – Coeficiente piroelétrico para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, na região da transição P_F (Amostra M2).

Com relação às medidas anelásticas, a transição está identificada a través de um pico na atenuação e um mínimo na velocidade ultra-sônica.

A temperatura em que estes ocorrem varia um pouco de uma medida a outra, estando sempre o mínimo da velocidade ao redor dos 355K.

Vemos que existe uma pequena diferença entre os valores de atenuação e mínimo na velocidade. Este fenômeno já foi reportado anteriormente por [22] onde em medidas ultra-sônicas de velocidades e atenuação, achou um deslocamento de

aproximadamente 12K para o SBN. Porém, em medidas iguais feitas pelo mesmo autor para o SPT, esta diferença não está presente.

Da mesma forma, estes autores identificaram para os mesmos materiais diferenças entre as temperaturas da transição para-ferroelétrica obtidas a través destas medidas elásticas e de medidas dielétricas, sendo estes deslocamentos de 19K para o SPT e 7K para o SBN.

Ivanov [9] mediu o módulo de cisalhamento para o PFN na região de transição, a baixas frequências, obtendo um mínimo no módulo em 362K, o máximo na fricção interna não está do todo claro, já que apresenta um elevação com máximo em 350K, e logo um pequeno pico com máximo em 405K e o máximo na constante dielétrica em 383K. Ou seja, obteve uma diferença de 10K entre o máximo na atenuação e o mínimo na velocidade e de 21K entre o mínimo da velocidade e o máximo na constante dielétrica. O porquê desta diferenças entre as temperaturas de transição identificadas pelas diferentes técnicas não está clara. Resumimos os resultados na Tabela V.

Tabela V– Temperaturas obtidas para a transição P_F através das diferentes técnicas de caracterização.

Amostra	C.Anelástica: velocidade	C.Anelástica: Atenuação	C. dielétrica: p. elétrica	C. piroelétrica: Coef. Piroelétrico
M1	352K	Não alcançado	383K	-----
M2	-----	-----	379K	371K

Centrando-nos agora no estudo da interação entre o comportamento elástico e dielétrico, vemos que apesar da diferença de temperatura em que as anomalias ocorrem este é coerente com o reportado na literatura, e devido aos resultados podemos afirmar que existe um acoplamento eletromecânico na região de transição de fase.

Porém, como o acoplante não nos permite medir a velocidade ultra-sônica a temperaturas superiores a da transição, não podemos obter a constante elástica na

fase não polarizada, e portanto, não podemos afirmar de que tipo de acoplamento se trata.

4.2 - Transições de fases ferroelétricas

Nas medidas de atenuação em função da temperatura vemos claramente a presença de um pico a aproximadamente 318K (Figura 63), porém em medidas de velocidade ultra-sônica não temos uma anomalia individual correspondente a essa transição.

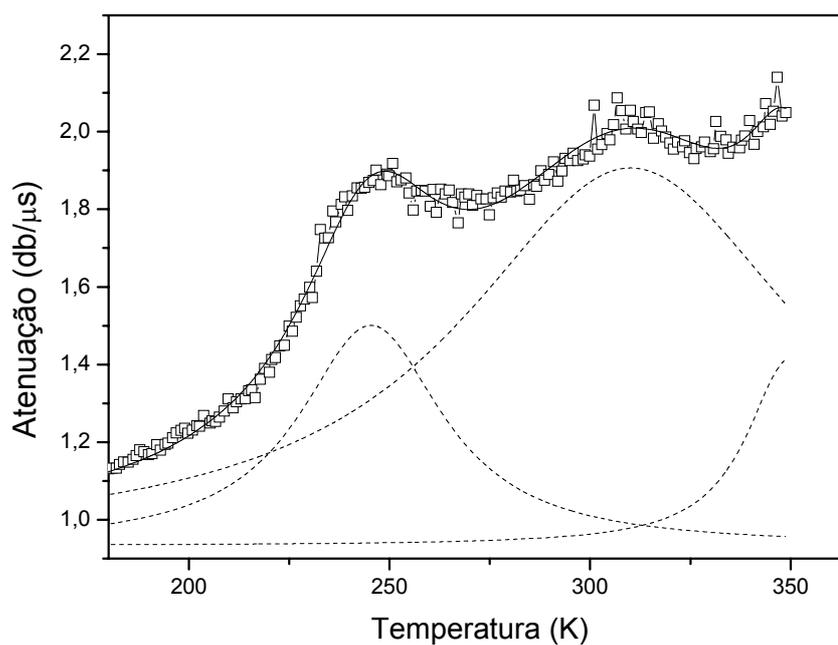


Figura 63 - Atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região de FF_1 e FF_2.

Para comprovar melhor esta anomalia, representaremos o defeito no módulo elástico ($M = \rho v^2$, onde ρ é a densidade e v a velocidade ultra-sônica) dado por:

$$\Delta M = \frac{M_0 - M}{M_0}, \quad (86)$$

sendo $M(T)$ o módulo elástico na temperatura T e M_0 o módulo elástico na fase de mais alta temperatura, ou seja, M_0 é o módulo elástico na região de temperaturas acima da temperatura da transição em estudo, o que teríamos se nenhuma anomalia existisse. Se considerarmos que a densidade, ρ , não depende da temperatura, e as variações na velocidade são pequenas, como realmente são, podemos aproximar o defeito do módulo como:

$$\Delta M = \frac{v_0^2 - v^2}{v_0^2} = \frac{2(v_0 - v)}{v_0}. \quad (87)$$

Na Figura 64 vemos que temos uma variação no defeito do módulo de apenas 0.6% no intervalo selecionado, entre 280K e 340K. Não podemos tomar um intervalo maior devido à presença da segunda anomalia, porém este resulta suficiente para detectar uma mudança, principalmente nas medidas de aquecimento.

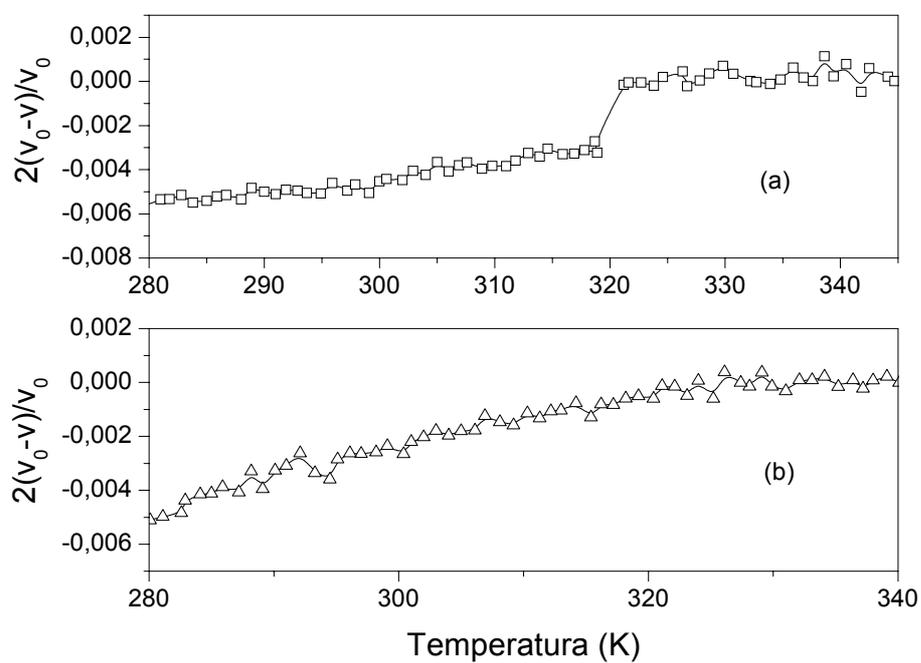


Figura 64 - Defeito do módulo no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para ondas longitudinais na região de FF_1 , durante o aquecimento (a) e resfriamento (b).

Na figura 65 temos uma representação do background (v_0) escolhido para o cálculo do defeito no módulo elástico.

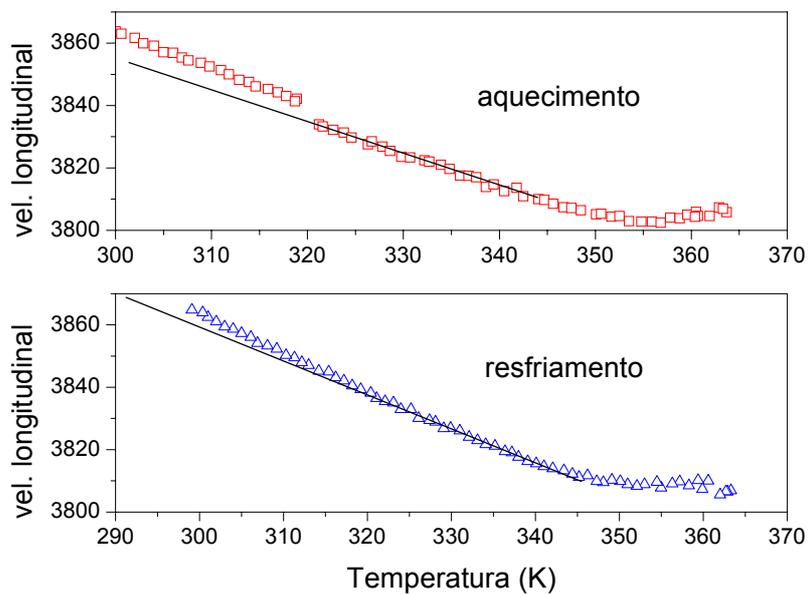


Figura 65 – Velocidade longitudinal em função da temperatura, para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, com o background escolhido para calcular o defeito no módulo elástico representado (linha pontilhada).

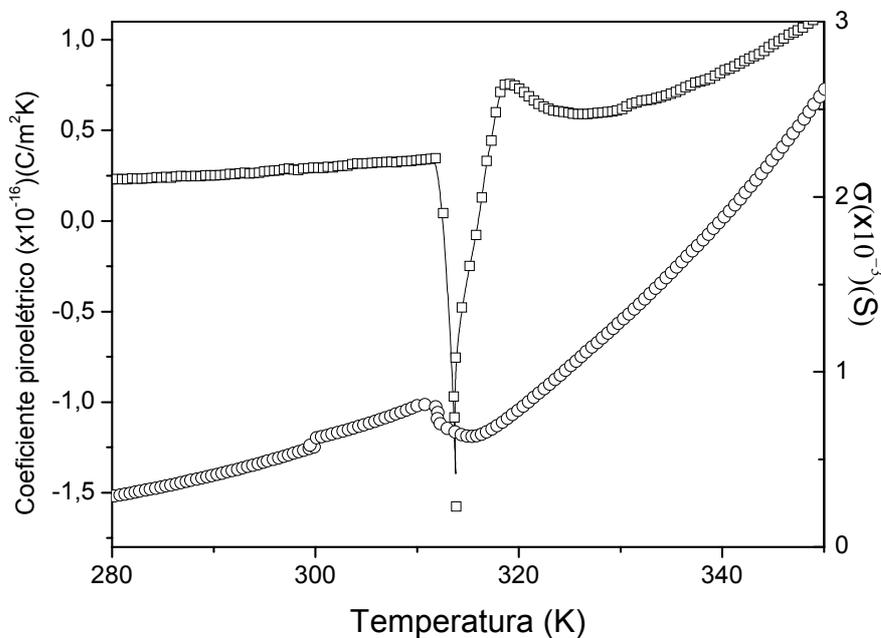


Figura 66 - Coeficiente piezoelétrico e condutividade no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, no intervalo da transição FF_1.

As medidas de corrente piroelétrica acusam um pico na corrente a temperatura de aproximadamente 314K, em quanto que medidas de condutividades mostram uma pequena anomalia á 311K (Figura 66).

A dependência da constante dielétrica com a temperatura para a amostra M2 polarizada (a temperatura ambiente com um campo de 3KV/mm) com a temperatura para diferentes freqüências entre 700MHz e 10MHz está representada na Figura 67. Observa-se a presença de um “ombro” na estrutura geral entre 310K e 322K, na região de transição FF_1.

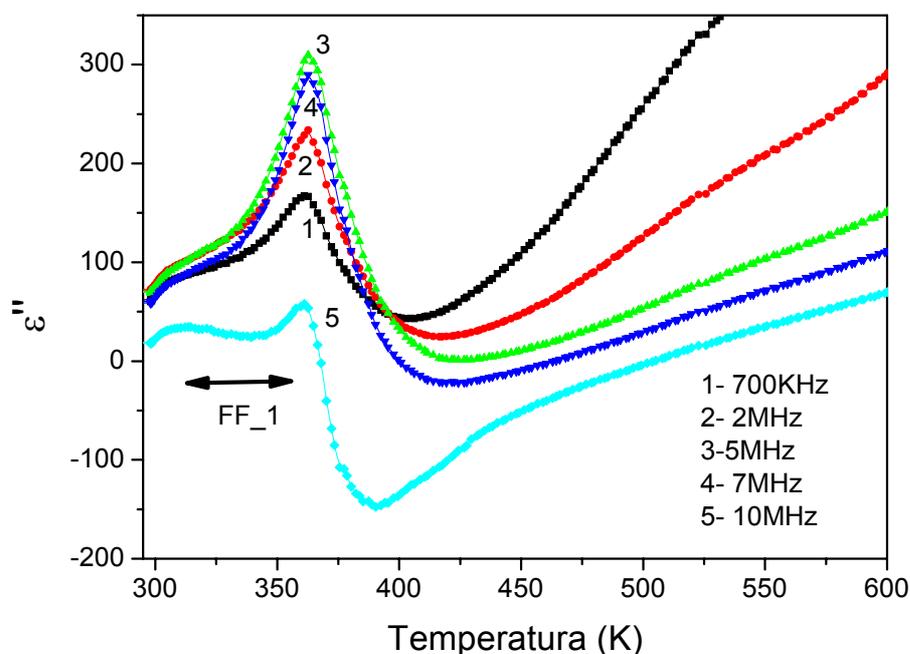


Figura 67 - Parte imaginária da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ em função da freqüência e da temperatura no resfriamento, para M2 polarizada.

Com relação à transição FF_2, primeiramente, cabe destacar, que as anomalias associadas estão claramente presentes em todas nossas medidas, porém em alguns casos, seu destaque é maior. Também não achamos uma reprodutibilidade com respeito à temperatura onde estas ocorrem. As medidas de atenuação longitudinal no

intervalo completo de temperatura mostram claramente um pico em 247K (Figura 42), porém ao repetir a medida em um intervalo mais localizado, com a mesma taxa de resfriamento, localizamos o pico 11 graus mais abaixo, sendo sua forma mais pronunciada (Figura 68). A velocidade longitudinal possui um mínimo para $T \sim 239\text{K}$, correspondendo-se com o máximo na atenuação, com dois graus de diferença entre ambos. Aqui chamamos a atenção novamente sobre a não reversibilidade das medidas, que será discutida na seção 4.5, onde se obteve até 30K de diferença entre as temperaturas onde se registraram anomalias na velocidade.

No entanto, a velocidade transversal mostra um endurecimento a 280K e na atenuação não temos um pico bem localizado como no caso da longitudinal (Figura 69).

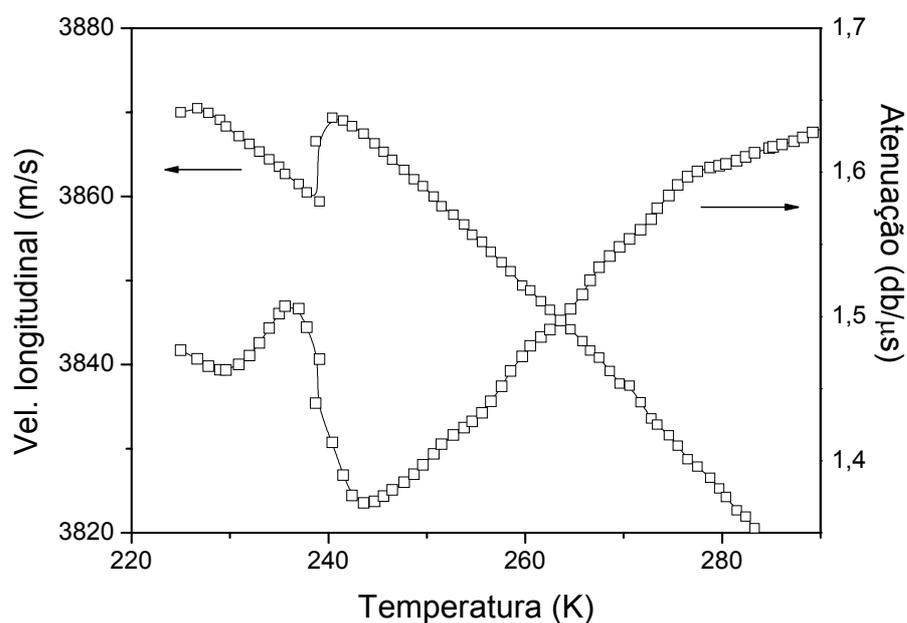


Figura 68 - Velocidade longitudinal e atenuação no $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ para FF_2, durante aquecimento.

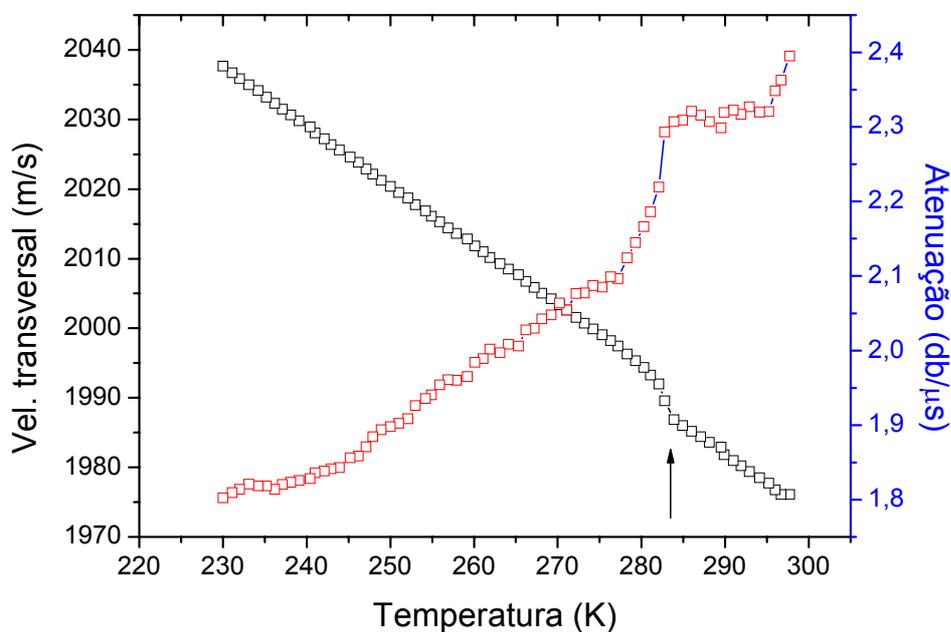


Figura 69 - Velocidade Transversal e atenuação no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para FF_2, durante o resfriamento.

As medidas piroelétricas nesta região estão ilustradas na Figura 70. Temos uma anomalia no coeficiente piroelétrico a aproximadamente 245K durante o aquecimento e 272K durante o resfriamento. Notamos uma diferença bastante grande entre as temperaturas em ambos ciclos, da mesma ordem que as encontradas para as medidas anelásticas.

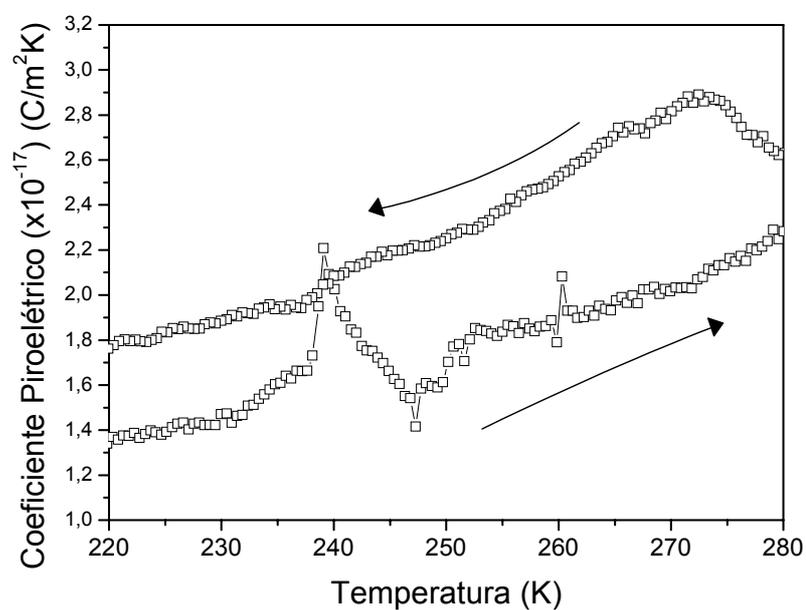


Figura 70 - Corrente piroelétrica no $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ medida durante o aquecimento e o resfriamento, para FF_2.

Nas medidas de resistividade, não se encontraram anomalias que pudessem estar associadas a esta transição, a não ser em medidas em amostras polarizadas. Para estas medidas, a amostra M2 foi polarizada com um campo de 3KV/mm. Os resultados se mostram na Figura 71 , onde se vê uma mudança na tangente a 243K.

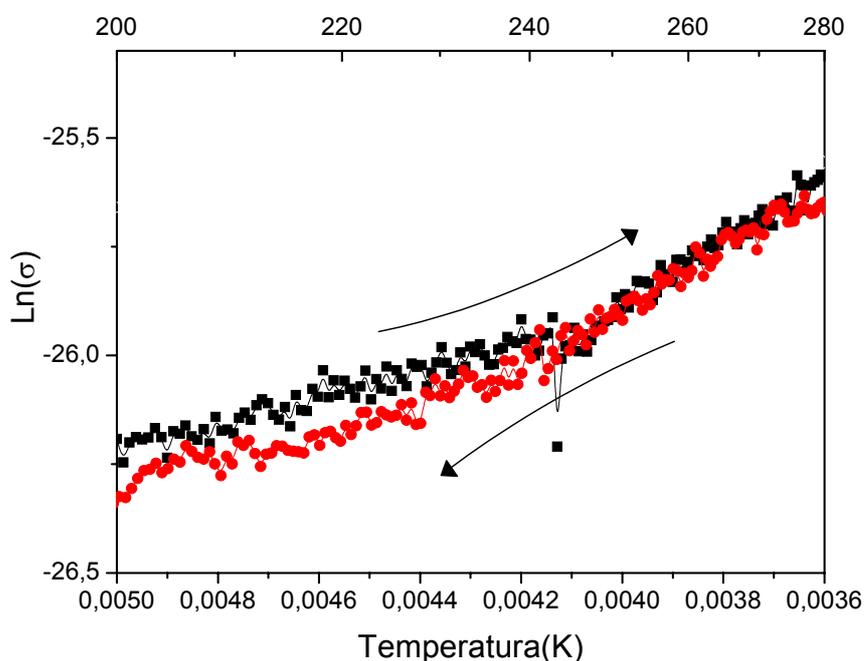


Figura 71 – Condutividade para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, - amostra M2 polarizada

Conforme os resultados apresentados neste item, visualizamos por varias técnicas (medidas elásticas, anelásticas, dielétricas e piroelétricas) a presença de anomalias a temperaturas aproximadas de 245K e 315K, que se encontram na região onde poderiam ocorrer duas transições entre fases ferroelétricas. No caso de medidas de velocidade e atenuação longitudinais, a anomalia associada à transição FF_2 se encontra uns graus abaixo da região onde discutimos no inicio do capítulo 4 poderia encontrar-se a transição FF_2. Entretanto, ao testar a reprodutibilidade das medidas, esta se deslocou a temperaturas superiores. No caso da velocidade e da atenuação transversal, as anomalias se encontram dentro do intervalo de temperatura (250K-300K) referido anteriormente.

Associamos a transição FF_1 a uma transição da fase tetragonal para uma fase romboédrica, e a transição FF_2, da fase romboédrica para uma fase com simetria monoclinica, ambas entre fases ferroelétricas.

Claro que ao não ser medidas estruturais as realizadas, não podemos afirmar a presença de tais simetrias, somente associar nossas anomalias a estas possíveis transições. Principalmente as medidas anelásticas, proporcionam boa informação, por serem medidas de forma precisas, e por poder detectar este tipo de transições, como foi o caso para o BST, onde se detectaram as três transições de fase previstas para esse material [24]. Para o Titanato de bário dopado com menor porcentagem de estrôncio (BST₃₀), as transições estão muito mais bem definidas e localizadas em temperatura, porém isto era de se esperar por possuir o BST₃₀ transições mais espaçadas em temperatura, de simetrias bem diferenciadas em cada fase, o que não acontece com o PFN.

Comparando nossos resultados (Figura 42 e

Figura 44) com as curvas do BST_{82.5} [24] vemos que analogamente ao PFN, o BST apresenta picos mais localizados na atenuação (Figura 13), porém em sua curva de velocidade vs. temperatura não observamos anomalias claras para cada uma das transições.

A diferença com as medidas no BST, onde as transições também se refletem nas medidas dielétricas, para o PFN as medidas dielétricas acusam anomalias somente com a amostra polarizada, ou seja, ao proporcionar um maior ordenamento ao material. Na Tabela VI vemos resumidas as temperaturas onde obtivemos anomalias para esta região.

Tabela VI – Temperaturas onde se registram anomalias na região das transições entre fases ferroelétricas para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, reportadas na literatura.

Amostra	Vl	Vt	α_l	α_t	ρ	Coef.piro.	ε pol.	ε
M1	318K	-----	319K	-----K	310K	-----	-----	Sem
FF_1	240K	282K	283K	282K				Anom.
M2	-----	-----	-----	-----	245K (amostras polarizadas)	313 272(resf). 245 aq.	320K	Sem Anom.

4.3- Transição de fase antiferromagnética

Os materiais magnetoelétricos são aqueles em que uma ordem elétrica e uma ordem magnética coexistem, a interação entre estes dois parâmetros de ordem é chamada de acoplamento magnetoelétrico. Materiais como o $BiFeO_3$ [53] e o $YMnO_3$ [17], apresentam acoplamento magnetoelétrico a baixas temperaturas, e tem como característica, o controle da polarização ferroelétrica através de um campo magnético e uma anomalia na constante dielétrica na temperatura de transição magnética. O PFN apresenta ordenamento elétrico (é ferroelétrico a baixas temperaturas ($T < 387K$)) e ordenamento magnético a temperaturas em princípio, menores que $T_N \sim 143K$.

Alguns autores estudaram o acoplamento magnetoelétrico existente no PFN a baixas temperaturas [32, 54, 6], em monocristais e em cerâmicas.

Em monocristais está bem caracterizado o comportamento dielétrico em [33], onde aparece uma anomalia a baixas temperaturas na constante dielétrica. Já em cerâmicas, Gao et al [32] propõe que deve existir algum efeito magnetostrictivo causado pela transição antiferromagnética que modifica a polarização e por conseqüência, aparece uma anomalia na constante dielétrica. Apesar disto, o único a investigar este acoplamento desde suas características elásticas foi IVANOV [6], a baixas freqüências, através do método do pêndulo de torção (freqüência 10 Hz). Mediu unicamente o módulo de cisalhamento e o atrito interno, encontrando evidências de uma contribuição elástica a baixas temperaturas. Porém, os estudos neste artigo se baseiam na transição para-ferroelétrica, indicando apenas um endurecimento do material a baixas temperaturas (140K), evidenciado através de uma pequena mudança da tangente do módulo de cisalhamento e mostrando a existência de um pico no atrito interno, com máximo em 120K. Cabe adicionar que os pontos obtidos na medida possuem uma dispersão muito grande.

Como já reiteramos em seções anteriores, as propriedades do PFN dependem em alto grau das condições de preparação da amostra, principalmente de suas condições de sinterização. Isto já se manifestou em nossas medidas anteriores, já que as amostras M1 e M2, com diferentes condições de sinterização, não tiveram o mesmo comportamento a altas temperaturas. É de se esperar por tanto, que abaixas temperaturas se confirme este comportamento diferenciado.

MAJUMDER [55] mediu a susceptibilidade magnética de amostras de PFN sinterizadas á temperaturas diferentes (de 700°C a 1100°C), obtendo a anomalia esperada para materiais antiferromagnéticos a diferentes temperaturas em cada uma delas, identificando portanto diferentes temperaturas de transição paramagnética - antiferromagnética (149K-171K). Estas temperaturas não parecem seguir algum padrão de crescimento, já que não possuem uma ordem com respeito à temperatura de sinterização.

Por outro lado, BATH [56] dopou o PFN com diversos cátions, entre eles estrôncio, lantânio e potássio, verificando que a temperatura de transição magnética não dependia somente do dopante, senão também da quantidade de ferro com respeito ao nióbio existente, aumentando até em 52°C a transição adicionando 6% de lantânio no sitio do chumbo, em 53% de ferro e 47% de nióbio.

SKINNER também estudou o comportamento do PFN em função da quantidade de ferro na sub-rede [57], chegando à mesma conclusão.

Por tanto, pequenas influências na estequiometria estariam também influenciando a temperatura de transição.

Até aqui as caracterizações elétricas foram feitas representando a condutividade. Para esta região, representaremos a resistividade por tratar-se historicamente da variável que caracteriza mudanças de ordem em materiais magnéticos. As mudanças na resistividade são abruptas em materiais com C.O. (charge ordering), como supercondutores, materiais que conjuntamente com transições magnéticas tem transições entre estados eletrônicos. Porém em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos se registram mudanças tanto abruptas (presença de máximos e mínimos) como leves mudanças de comportamento, como crescimentos ou decréscimos na curva de resistividade na região de transição [58, 70].

Em nosso caso, temos na Figura 72 o comportamento da resistividade em função da temperatura para a região de transição magnética.

Temos uma mudança no comportamento da resistividade à aproximadamente 156K durante o resfriamento e 163K durante o aquecimento, que se manifesta como uma mudança de tangente na curva de logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura. Isto nos mostra que ocorreu uma mudança em sua energia de ativação. Para o aquecimento também vemos uma anomalia a 112K aproximadamente.

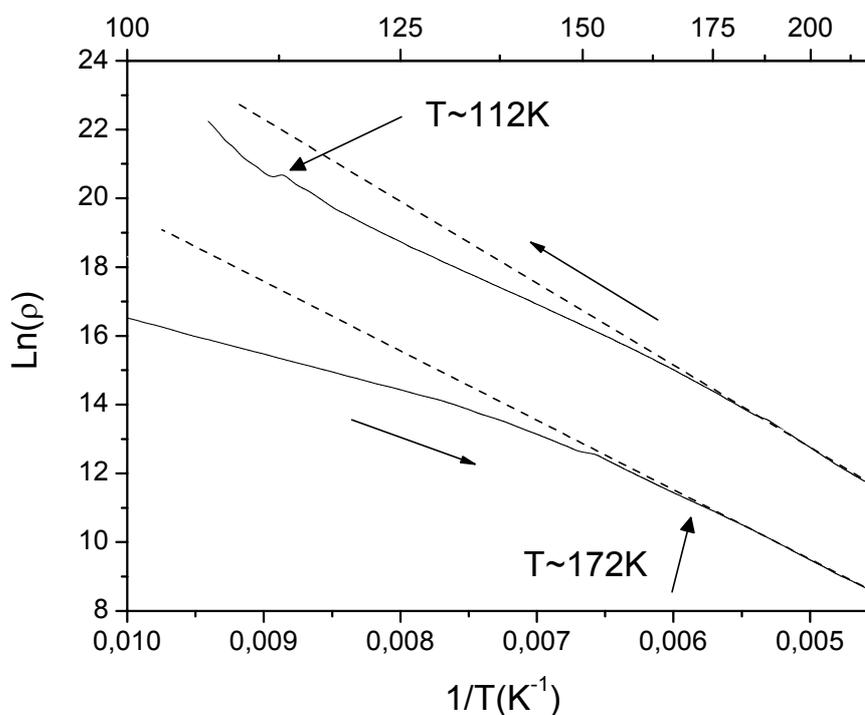


Figura 72 – Resistividade em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, durante o resfriamento e o aquecimento, na região de transição P_AFM para a amostra M1.

As medidas de resistividade foram feitas somente com a amostra M1 para baixas temperaturas devido a que a corrente elétrica a baixas temperaturas (menores de 250K) é de menor ordem que a medida pelo eletrômetro.

Tentaremos nesta seção explicar o tipo de acoplamento entre as variáveis elétricas e magnéticas, ou seja, buscar indícios de como estão acopladas a polarização e a magnetização.

A dependência das partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade elétrica em função da temperatura, para várias frequências, na região de transição P_AFM. se encontra na Figura 73.

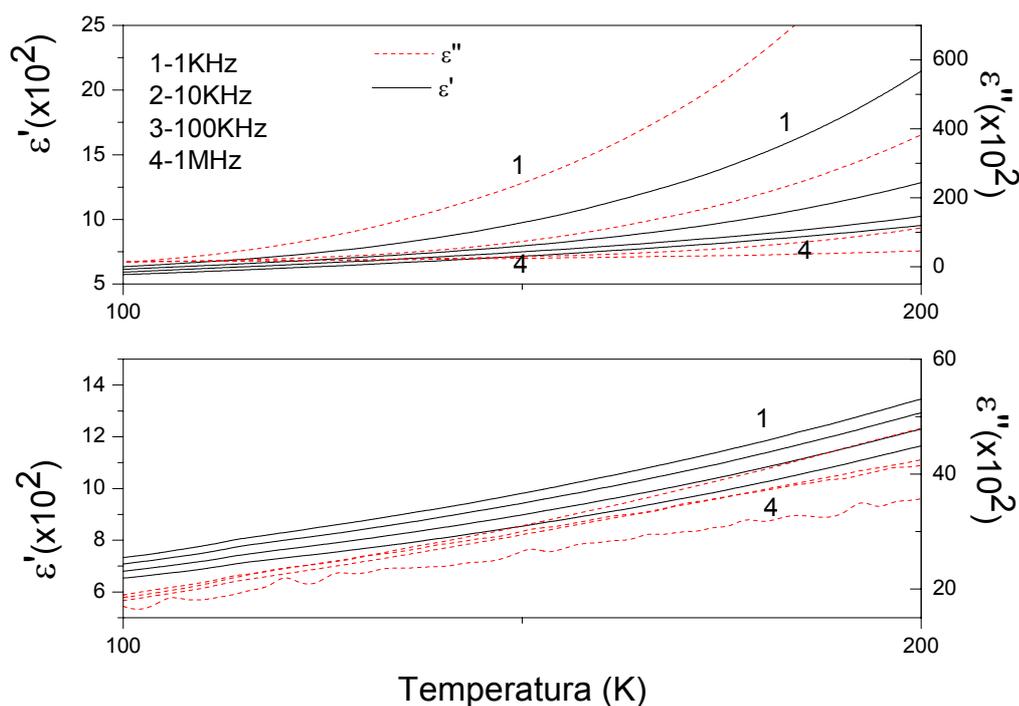


Figura 73 – Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ para a amostra M1 (a) e M2 (b) na região de P_AFM.

Inicialmente, a baixas temperaturas (temperaturas menores que 200K), não identificamos nenhuma anomalia na constante dielétrica que possa estar associada a um acoplamento da polarização com a magnetização, ao mudar a ordem magnética do material para ambas as amostras M1 e M2. Isto pareceria indicar que não temos um acoplamento direto entre as variáveis elétricas e magnéticas.

SMOLENSKII afirma que em transições de segunda ordem em magnetoelétricos, na ausência de campos externos, a suscetibilidade elétrica (magnética) possui uma anomalia (analogamente ao calor específico ou aos módulos elásticos em materiais com transições de segunda ordem) na temperatura de transição magnética (elétrica), e uma mudança de tangente. Como consequência, os valores da susceptibilidade abaixo da temperatura de Curie ou de Néel não se correspondem com os obtidos por extrapolação dos dados da fase paramagnética (paraelétrica) [16]. Esta $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\chi$) gerada estaria diretamente relacionada com a ordem da magnetização espontânea (polarização espontânea) à temperatura de Néel ou de Curie (de Curie ferroelétrica):

$$\Delta\varepsilon \approx M^2(T) \text{ para } T < T_N, T_C, \quad (88)$$

$$\Delta\chi^M \approx P^2(T) \text{ para } T < T_C, T_N. \quad (89)$$

Destacamos que por depender a polarização e a magnetização com a temperatura, esta diferença também depende, geralmente aumentando a variação ao diminuir a temperatura.

Na Figura 73 vemos que tanto para a amostra M1 como para a amostra M2 as curvas de constante dielétricas são contínuas e não mostram a dependência mencionada nas equações (78) e (79).

Já para a amostra M2 polarizada com um campo de 3KV/mm, temos uma anomalia clara a $T \sim 147\text{K}$, na parte imaginária da constante dielétrica, e uma mudança de tangente na curva da parte real da constante dielétrica (Figura 74).

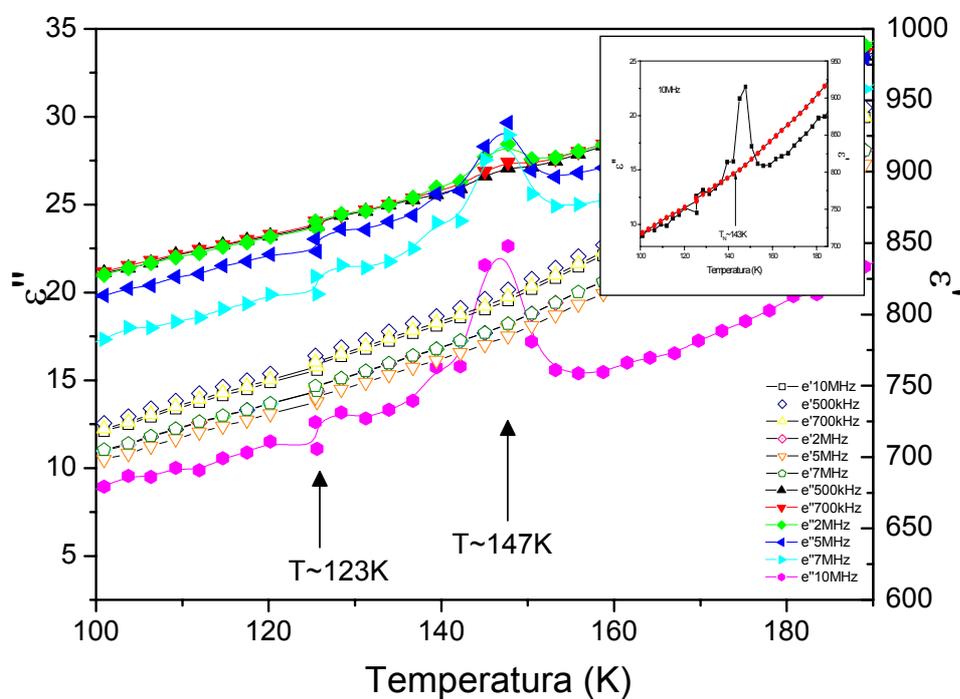


Figura 74 - Parte real e imaginária da constante dielétrica do $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ para frequências superiores a 500 kHz, com destaque para 10MHz.

Analisando de acordo com as equações propostas acima, vemos que neste caso temos a anomalia e a quebra esperada na temperatura de transição, identificando-se esta a $T \sim 147K$ (Figura 75).

A 123K a amostra apresenta uma anomalia da qual trataremos mais adiante.

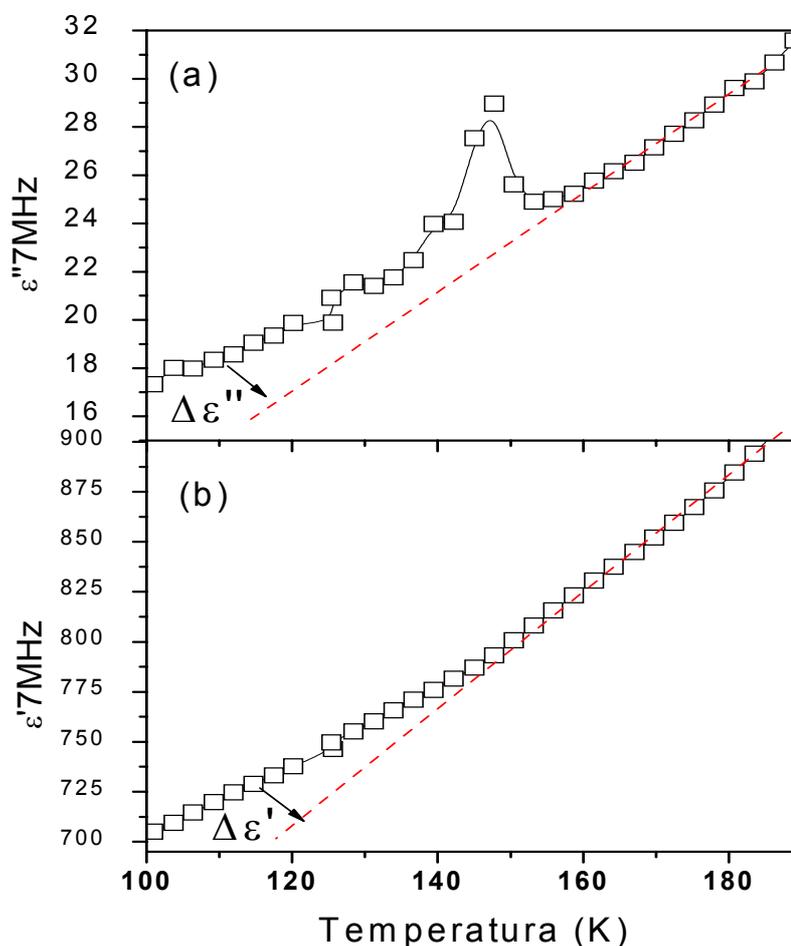


Figura 75 – Parte real (b) e imaginária (a) da constante dielétrica do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ a 7MHz (amostra M2)

Devemos deter-nos nas medidas elásticas, já que estes resultados requerem mais análise, devido à não reprodutibilidade total das medidas. Inicialmente, cabe destacar que devido às baixas temperaturas em que trabalhamos, o acoplante acústico entre a amostra e o transdutor já se solidificou, e por tanto, pode gerar pequenas tensões no material, que podem levar a pequenas variações de uma medida para outra. Em materiais magnetoelétricos como o BiMnO_3 e o DyMn_2O_5 , obteve-se que a temperaturas próximas a da transição onde se reportaram anomalias na constante

dielétrica e na magnetização do material também se detectaram mudanças nos parâmetros de rede [59,60].

Para o PFN todos os parâmetros de rede decaem com a temperatura entre 300K e 150K, para tornar a aumentar a temperaturas menores de 150K, o que o autor, a través de outras referências, citando casos como os anteriores, indica como possível temperatura de transição de fase [34].

Devido à expansão térmica abaixo de T_N , os dados foram corrigidos a fim de calcular a velocidade pela equação (60). Obtivemos o coeficiente de dilatação térmica através das medidas de parâmetro de rede feitas por [34] (ver (Figura 76)), onde usamos a variação volumétrica para o cálculo. Encontramos mais conveniente transladar o gráfico em temperatura, a fim de que a temperatura de mínima variação de volume no intervalo coincidissem com a temperatura de mínimo na velocidade em nossas medidas.

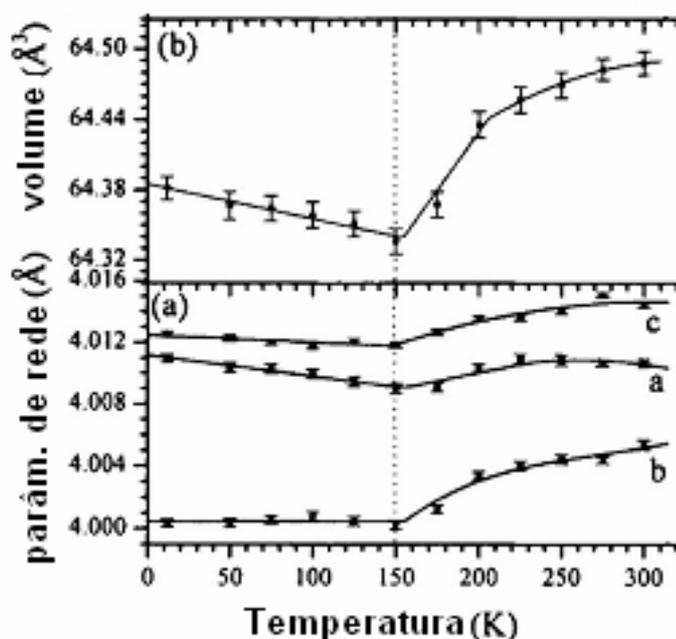


Figura 76 – Parâmetro de rede (a) e volume da célula unitária (b) em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [34]

Observamos também que nas medidas dos parâmetros de rede em função da temperatura não existem anomalias que pudessem estar associadas às transições entre fases ferroelétricas propostas. Também não vemos nenhuma mudança em torno de 115K.

Na Figura 77 e na Figura 78, vemos o comportamento das velocidades e atenuação longitudinais e transversais. A velocidade longitudinal apresenta um mínimo local em aproximadamente 174K e a atenuação longitudinal um máximo em 171K durante o resfriamento, enquanto que a velocidade transversal apresenta um mínimo local em 169K e um máximo na atenuação em 167K.

Nos referimos a “um mínimo local” devido a que não é um mínimo absoluto nos valores da velocidade. Resultados similares foram obtidos por LEISURE e MOSS em MnF_2 [61], também antiferromagnético.

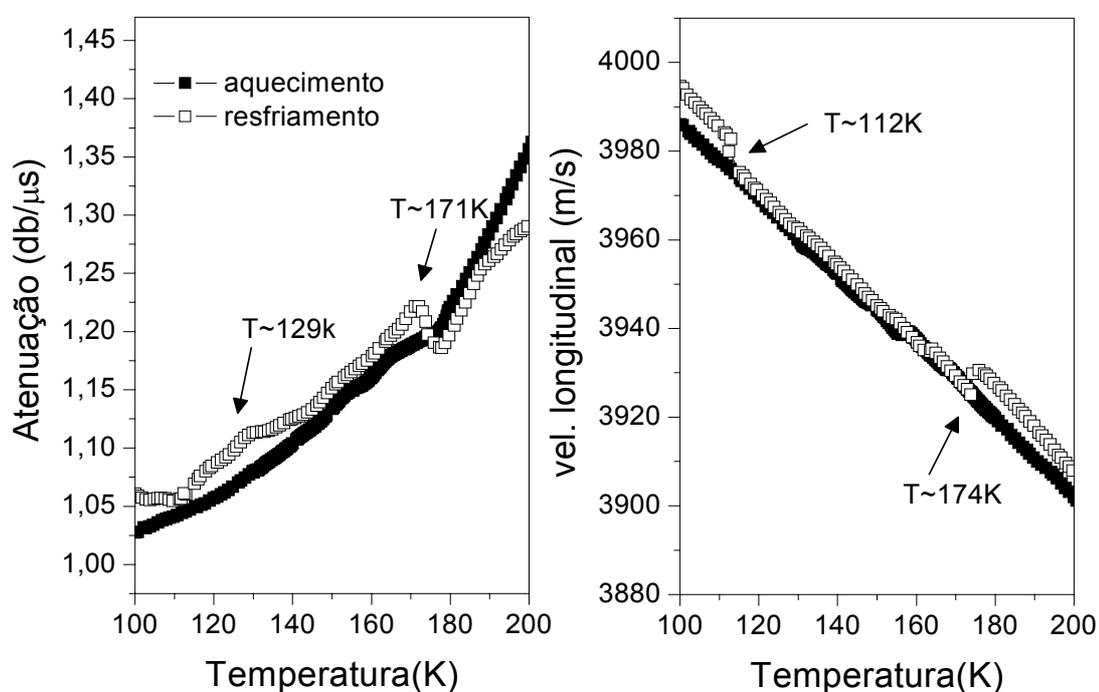


Figura 77 - Velocidade y atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento na zona de P_{AFM} .

Vemos nesta figura anomalias adicionais, a 112K na velocidade longitudinal, e ao redor de 130K na atenuação longitudinal e na velocidade e atenuação transversal.

Como vimos anteriormente, existem anomalias em outras medidas como as de resistividade e de permissividade dielétrica em temperaturas aproximadas. Trataremos disto na seção 4.4.

Na Figura 78 vemos uma zona marcada com um círculo, onde a velocidade sobe, correspondendo-se com um endurecimento e logo volta a descer, a aproximadamente 128K. Este comportamento também se reflete na atenuação, onde temos um “ombro” a 154K. Este comportamento mostra-se neste ciclo somente para o resfriamento, porém é reincidente em varias medidas a diferentes taxas, ocorrendo indistintamente durante o resfriamento ou durante o aquecimento. Entretanto, á forma da curva não sempre é a mesma. Abordaremos novamente o tema na seção 4.5.

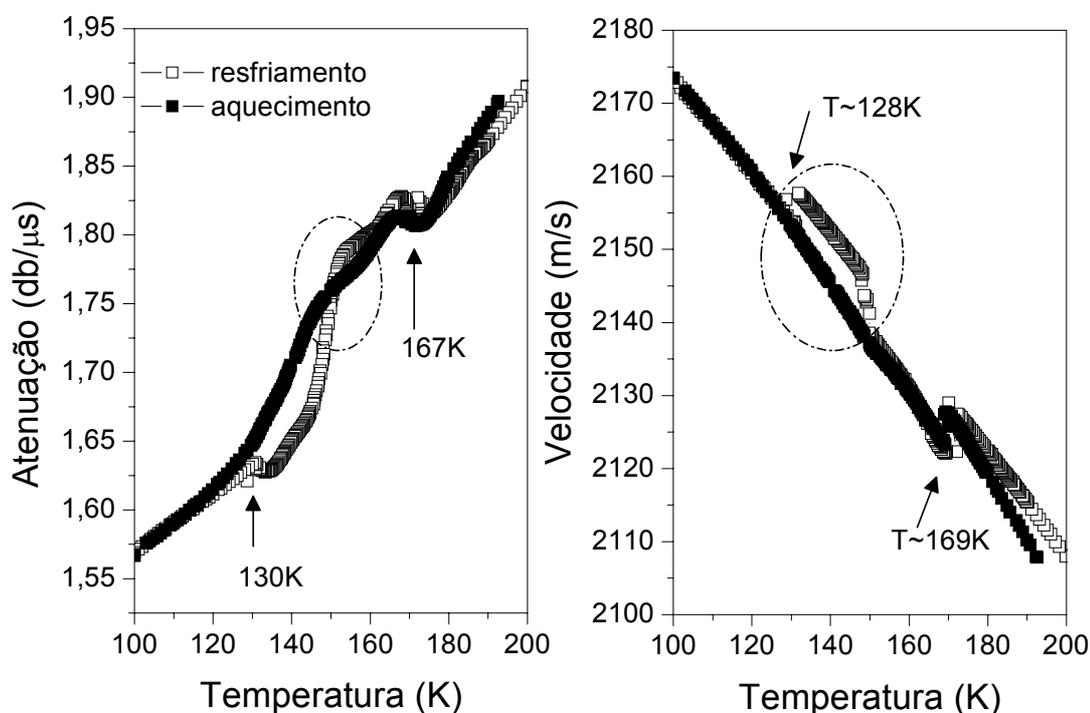


Figura 78 - Velocidade e atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ durante o aquecimento e o resfriamento na zona de P_{AFM} .

Na Figura 79 vemos o comportamento das velocidades longitudinais e transversais em função da temperatura, perto da zona de mínimo.

As medidas de velocidade conforme verificado na literatura foram feitas a taxas lentas, 0.2K/min, com “paradas” de um minuto cada 5K. Estas paradas são feitas com o objetivo de que a temperatura na amostra se estabilize uniformemente.

Tomamos pontos de tempo de trânsito do pulso ultra-sônico pela amostra cada 1K em alguns casos e cada 0.2K em outros, tentando obter mais pontos durante a mudança na curva, para completar na zona da “transição”. Isto melhorou um pouco nossas medidas porém não conseguimos pontos suficientes para completar a curva

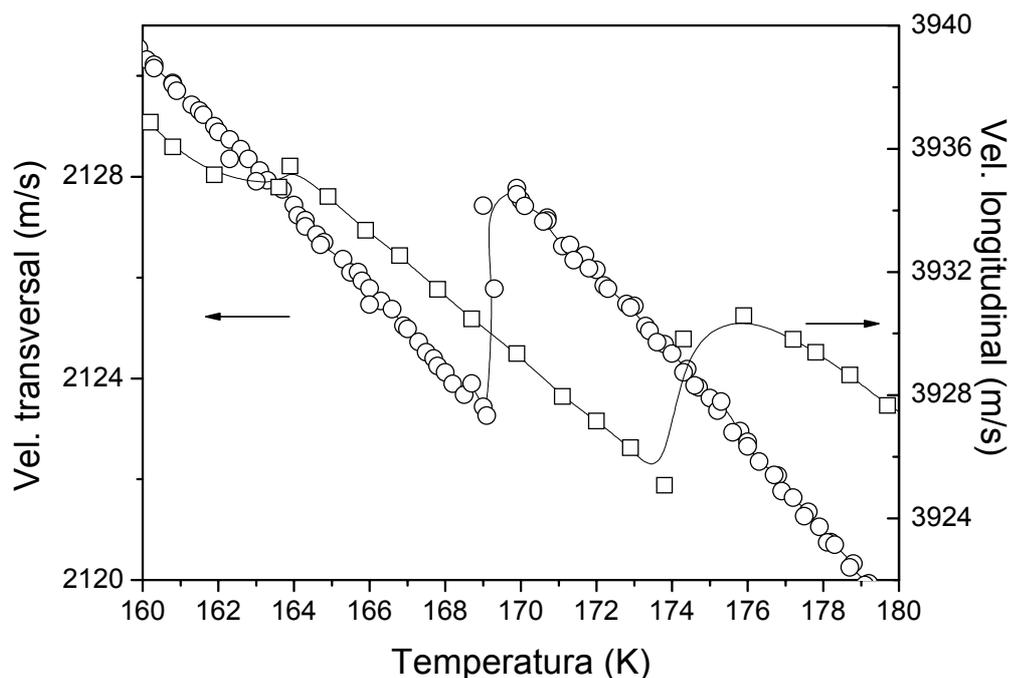


Figura 79 – Velocidade longitudinal e transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ na zona de P_{AFM} – Destaque na zona de mínimos.

nessa zona. Em outras medidas na literatura, vemos que são tomados pontos cada 0.01K, precisão que nossos equipamentos não possuem.

Apesar de que a posição no mínimo das velocidades tanto em medidas longitudinais como em transversais coincidam para medidas de aquecimento e resfriamento, assim como os máximos na atenuação, vemos que as curvas de atenuação não são reversíveis. Isto já foi evidenciado por outros autores em medidas ultra-sônicas em antiferromagnéticos e será tratado com detalhe mais adiante.

LEISURE e MOSS [61] e GOLDING [62] obtiveram resultados teóricos para a atenuação e a velocidade em antiferromagnéticos, que conjuntamente com dados experimentais os leva a afirmar que para materiais com transições antiferromagnéticas puras (não existe nenhum outro efeito que o da própria transição) a variação relativa na velocidade,

$\frac{\Delta v}{v} = \frac{v_0 - v}{v_0}$, é sempre menor que 0.1%, ou seja, $\frac{\Delta v}{v} < 0.1\%$. Nesta equação, v_0 é o

background que representaria a velocidade antes da transição, e v é a velocidade medida. MASON [28] reuniu dados experimentais que confirmam esta teoria, onde vemos que geralmente esta mudança relativa é da ordem de 0.01% e; mais atualmente, tem sido usada para justificar muitos trabalhos onde se estudaram propriedades elásticas através da técnica do pulso eco de materiais com CO (charge ordering), geralmente em manganitas, onde devido a acoplamentos eletrônicos existentes, aparece uma contribuição adicional ao defeito no módulo [63, 64].

É importante ressaltar que esta condição se dá para materiais puramente magnéticos, isto é, não encontramos reportes de medidas elásticas em materiais multiferróicos sem ser o de Ivanov no PFN [6], que já comentamos anteriormente.

No PFN a variação relativa na velocidade representa uma mudança na ordem de 0.28% para ondas transversais e 0.22% para ondas longitudinais na região de transição P_AFM (Figura 80).

Vemos que a curva não retorna a seu valor inicial logo da anomalia senão que prossegue com uma pendente menor na curva de velocidade apartando-se cada vez mais de seu valor “normal”, voltando a subir um pouco a 115K .

Para calcular esta variação relativa, teve-se em conta os backgrounds apresentados na Figura 81.

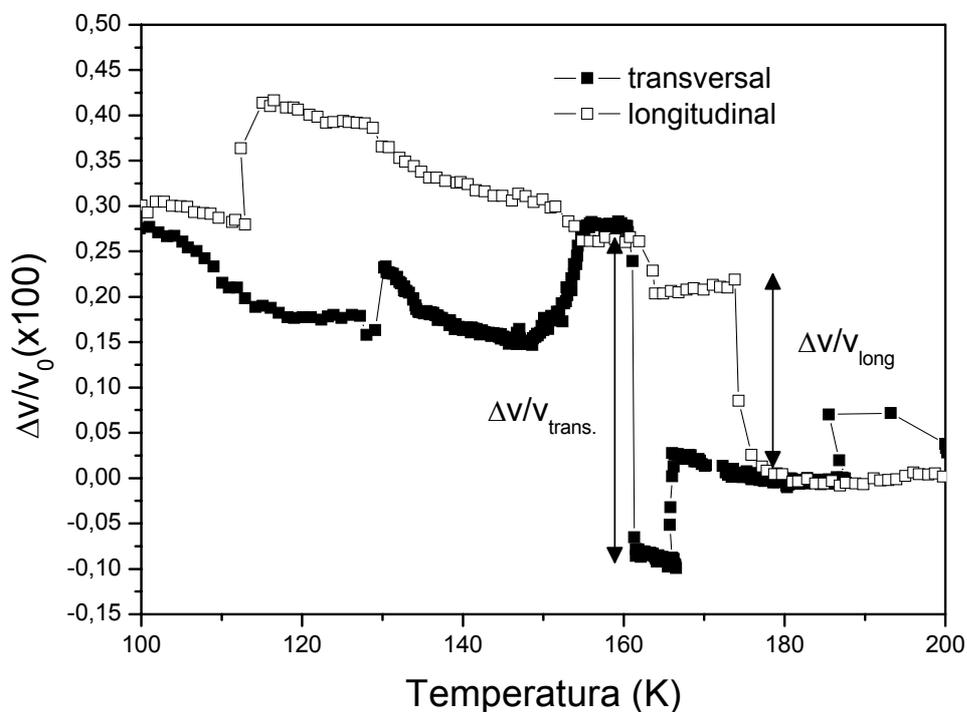


Figura 80– Variação relativa na velocidade na região P_{AFM} do $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ para ondas longitudinais e transversais.

Os valores das variações relativas de velocidade são um pouco maiores que os esperados, porém, não podemos afirmar que a diferença se deve ao acoplamento magnetoelétrico devido principalmente ao fato de que a variação relativa na velocidade depende do background escolhido. Este background, como já se disse antes, supõe representar a velocidade que teria a onda ultra-sônica no material se não existisse nenhuma transição. Especialmente no PFN, é difícil determinar-los devido à proximidade das temperaturas das transições propostas, o que leva a não ter uma região totalmente independente.

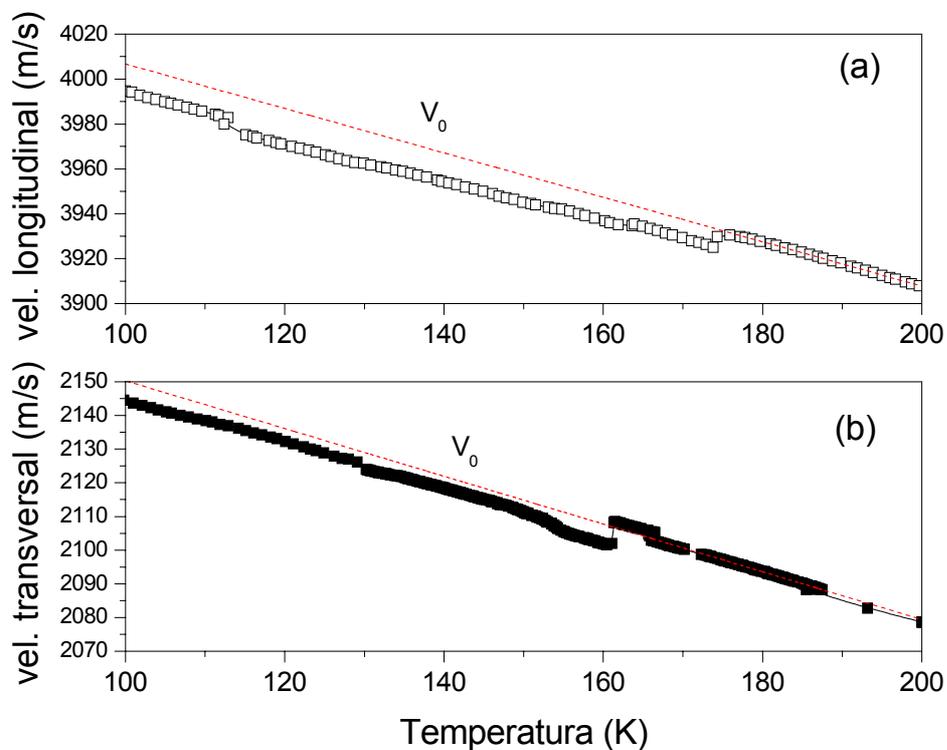


Figura 81 – Velocidade longitudinal e transversal, com seus respectivos backgrounds (velocidade na região acima da transição) para o cálculo da variação relativa da velocidade.

Nas Figura 82 e Figura 83 vemos o comportamento das constantes elásticas em função da temperatura, conjuntamente com a atenuação ultra-sônica.

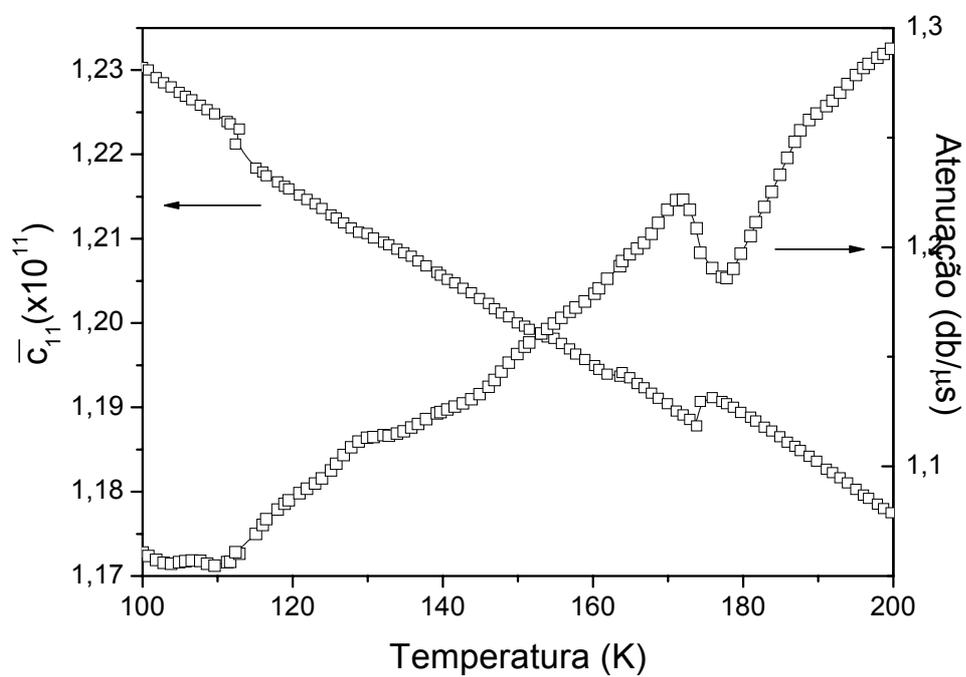


Figura 82 – Constante elástica c_{11} e atenuação para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, na região de P_{AFM} .

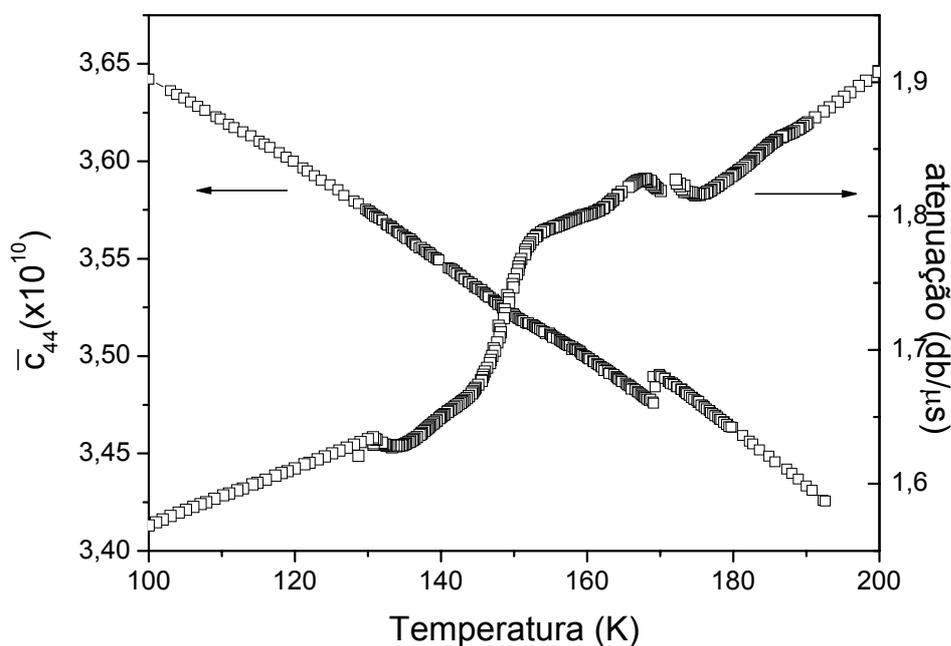


Figura 83 – Constante elástica c_{44} e atenuação para o $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, na região de P_{AFM} .

Podemos também através dos valores experimentais das velocidades calcular os módulos elásticos do material.

Nas Figura 84 e Figura 85 aparece o comportamento do módulo de Young, do módulo de cisalhamento, do modulo de bulk e do coeficiente de Poisson em função da temperatura.

A partir destes gráficos, vemos que as variações no módulo de Young são maiores que no módulo de cisalhamento. Também observamos que todas as deformações são menores abaixo da transição, isto é, os valores dos módulos apresentam valores menores dos que apresentariam se não existisse transição nenhuma. Com relação ao módulo de compressibilidade e a razão de Poisson, vemos que o primeiro apresenta uma variação abrupta em 172K. A razão de Poisson sofre uma queda acentuada a 174K e volta a ter um comportamento quase linear a temperaturas próximas a 160K.

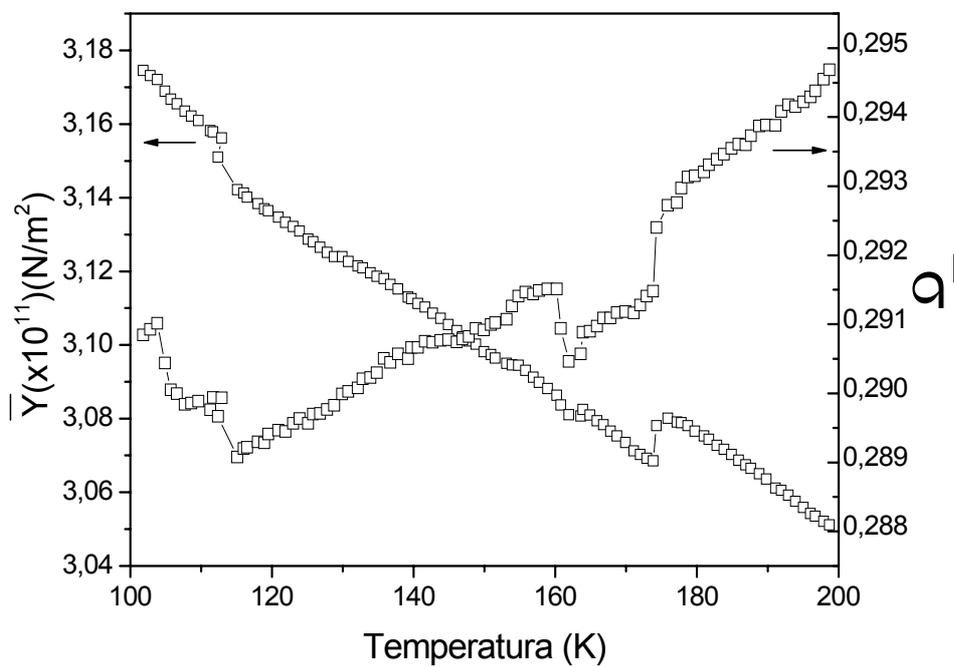


Figura 84 - Módulo de Young (\bar{Y}) e razão de Poisson ($\bar{\sigma}$) para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$. Região de P_{AFM} .

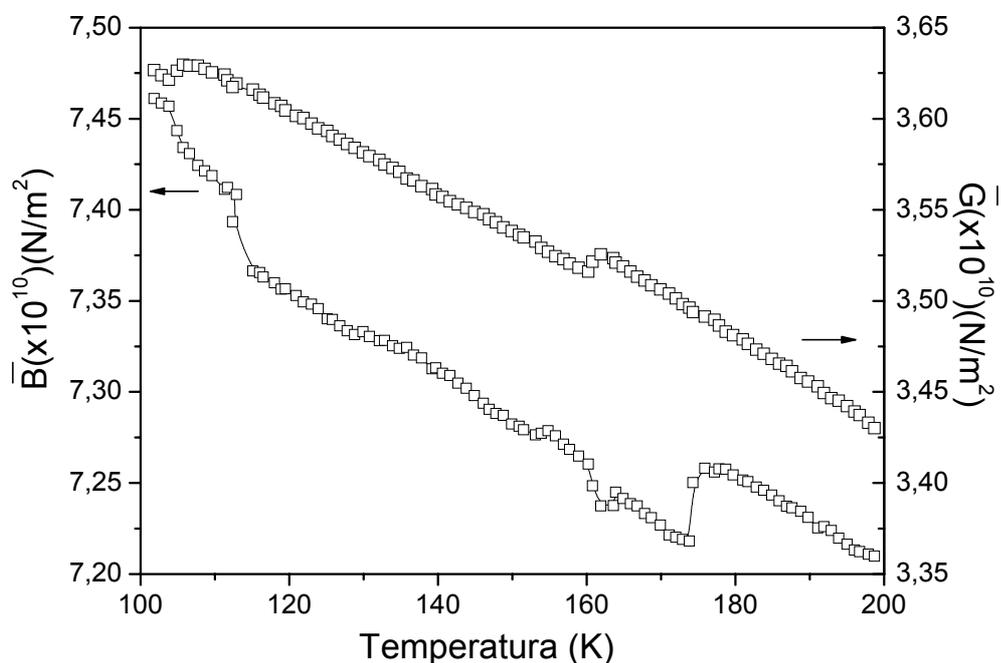


Figura 85 - Módulo de cisalhamento (\bar{G}) e módulo de Bulk (\bar{B}) para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Região de P_{AFM} .

As medidas piroelétricas a baixas temperaturas se vem na Figura 86.

O coeficiente piroelétrico decresce com a temperatura, sendo que durante o resfriamento apresenta uma quebra a 172K e logo aumenta novamente a 101K e seguindo o mesmo comportamento durante o aquecimento, com mudanças a 178K e 108K.

Anomalias neste coeficiente na região de transição para-antiferromagnética, indicariam em uma primeira aproximação, algum tipo de acoplamento entre a magnetização espontânea e a polarização elétrica.

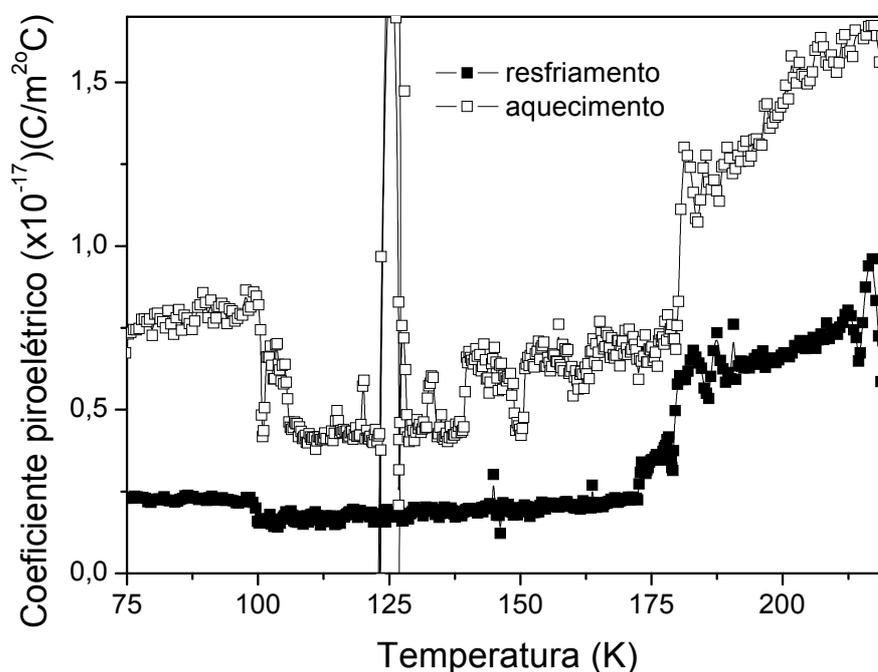


Figura 86 – Coeficiente piroelétrico para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ na região de P_{AFM} .

Porém, o coeficiente piroelétrico nos dá a variação da polarização elétrica com a temperatura como efeito das contribuições da variação da polarização espontânea com a temperatura mais a contribuição piezoelétrica, devida principalmente à dilatação na amostra, e da contribuição devida a mudanças nas constantes elásticas.

Como já vimos anteriormente existem mudanças nas constantes elásticas associadas à transição, e, devido a que a maior contribuição ao coeficiente piroelétrico provém do efeito piroelétrico secundário, atribuímos as variações observadas a este efeito.

Resumindo, primeiramente, através de medidas elétricas, identificamos a transição para-antiferromagnética próxima a 172K. As medidas dielétricas na região da transição não apresentam anomalias que possam associar-se a um acoplamento direto entre a magnetização e a polarização para nossas amostras.

Através das medidas anelásticas e piroelétricas, vemos a presença clara de um acoplamento magneto-elástico na região de transição, a aproximadamente 172K.

Esta temperatura seria superior à esperada para o PFN em materiais policristalinos [36], porém, trabalhos indicam que a temperatura de ordenamento magnético neste material está altamente influenciada pela temperatura de sinterização e pela desordem dos íons no sítio B, estando nossos valores dentro da margem esperada. Isto é confirmado ao mudar a temperatura ao realizar tratamentos térmicos na amostra tratada em atmosfera oxidante.

Esta temperatura (172K) está em concordância com a obtida para as medidas ultrassônicas, tanto em medidas de atenuação como de velocidade para a amostra M1.

As temperaturas onde identificamos anomalias que se correspondem com a transição para-antiferromagnética por diferentes técnicas podem visualizar-se na Tabela VII.

Tabela VII – Temperaturas onde se registram anomalias na região de transição de fase para-antiferromagnética para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$.

Amostra	Vl	Vt	α_l	α_t	ρ	Coef.piro.	ϵ pol.	ϵ
M1	174K	169K	171K	167K	172K	-----	-----	Sem Anom.
M2	-----	-----	-----	-----	-----	172K	147K	Sem Anom.
M1-O ₂	-----	-----	-----	-----	189K	-----	-----	-----

Vemos que as temperaturas correspondentes as anomalias concordam para a amostra M1, para as diferentes técnicas. Na tabela, α_l e α_t correspondem à atenuação ultrassônica e vl e vt às velocidades.

O acoplamento entre a magnetização espontânea e o strain está evidenciado em medidas elásticas. O fenômeno magnetoelástico pode dividir-se em dois fenômenos principais:

1- a magnetostricção, onde a deformação elástica é simétrica em relação à magnetização, $u_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta\gamma\delta} M_\gamma M_\delta$, onde $u_{\alpha\beta}$ é o tensor de deformação elástica, e $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$ é

um tensor com coeficientes de proporcionalidade, e 2- o efeito piezomagnético, que não é simétrico com respeito a magnetização $u_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta\gamma} M_{\gamma}$, onde $B_{\alpha\beta\gamma}$ um tensor com coeficientes de proporcionalidade.

Em contraste com a magnetostricção, o efeito piezomagnético somente aparece em materiais com estrutura complexa, já que sua existência requer a presença de duas ou mais sub-redes magnéticas e em particular, é altamente provável para materiais antiferromagnéticos [65]. Na literatura comumente se associa um acoplamento linear ao observar-se experimentalmente anomalias nas velocidades e atenuação longitudinais e transversais, e quadrático ao observar-se anomalias somente em medidas longitudinais [29]. Isto também se acostuma aplicar quando se obtém variações muito maiores para as quantidades longitudinais.

Em princípio, pelos nossos resultados e tendo isto acima em conta, seria de esperar-se a presença de um acoplamento linear. No entanto devemos ter em conta que estas previsões são para materiais magnéticos puros, ou seja, sem uma possível contribuição elétrica no acoplamento.

As variações relativas nas velocidades longitudinais e transversais neste trabalho são um pouco maiores que as esperadas para antiferromagnéticos sugerindo fortemente a influência de um acoplamento eletro-mecânico. As possíveis causas de incerteza estariam relacionadas com a eleição do background. Outro ponto a favor para considerar-se este excesso proveniente de um possível acoplamento eletromecânico na região, é que em todas as medidas encontradas na literatura para materiais antiferromagnéticos “puros” possuem uma mudança relativa duas ordens de grandeza menores.

As medidas mostram claramente a presença de um acoplamento magneto-mecânico na região de transição de fase para-antiferromagnética, como era de esperar-se pela equação (42). Ou seja, temos anomalias na constante elástica na zona da transição de fase, onde devem existir anomalias na susceptibilidade.

Porém, entre outras coisas devido à presença de uma polarização elétrica na região e a suspeita de outros acoplamentos eletromecânicos e magnetoelétricos durante a transição, não podemos prever por este caminho se trata de um acoplamento linear ou quadrático.

4.4 - Transição adicional

Em aproximadamente 115K temos uma anomalia, mudando novamente a tangente da curva de velocidade ultra-sônica porém não levando a que a velocidade volte a seu valor original antes da primeira mudança de tangente. Esta anomalia está presente também em medidas de atenuação, resistividade, coeficiente piroelétrico e permissividade dielétrica polarizada. Em medidas de atenuação e velocidade transversal se encontra uns graus acima, a aproximadamente 129K. Esta anomalia está presente também como já vimos antes em medidas de constante dielétricas polarizadas a aproximadamente 123K, em medidas de corrente piroelétrica a 108K, e resistividade a 112K durante o aquecimento. Ao ser tratada termicamente como já se descreveu na seção anterior esta temperatura muda para 100K aproximadamente em medidas de resistividade para a amostra M1. BOKOV [50] e YANG [33] reportaram um crescimento anormal na susceptibilidade magnética entre 110 e 130K. Este crescimento também foi predito por LIU [36] através de simulações do comportamento do PFN pelo método de Monte Carlo, onde uma simulação do comportamento da magnetização em função da temperatura (Figura 25) indica um aumento maior da magnetização uns graus abaixo da transição, a aproximadamente 110K. YANG atribui este efeito de aumento da susceptibilidade do PFN ao acoplamento magnetoelétrico, que leva a que o PFN sofra uma nova transição a uma fase ferromagnética-fracas [66].

Já SMOLENSKII reportou em 1982 que a interação magnetoelétrica poderia induzir transições adicionais nos subsistemas ferroelétricos e magnéticos de um multiferróico. As variações dos módulos elásticos na fase magnetizada e não magnetizada (Δc) está também relacionada com a susceptibilidade magnética, e portanto, é de se esperar que as mudanças nesta propriedade magnética também sejam detectadas através de medidas elásticas. Podemos afirmar por nossos resultados, que o strain também está envolvido nesta transição.

4.5- Reprodutibilidade das medidas

A reprodutibilidade das medidas foi testada em todo o intervalo de temperatura medido, porém, nos concentramos especialmente em dois intervalos: de 225K a 350K para evitar o intervalo de temperatura de solidificação do acoplante (220K), o que poderia gerar algumas tensões extras (a uma taxa de 0.5K/min) e de 100K a 200K (a taxas de 0.2K por minuto). Também foram feitas medidas de 0.1K/min, mais não apresentaram diferenças significantes com as medidas à taxa constante de 0.2K/min.

Para as medidas de mais alta temperatura, vemos que o ponto crítico é reproduzir a anomalia a 250K aproximadamente nas medidas de velocidade e atenuação ultrassônica.

Em alguns ciclos, ela aparece claramente, porém em outros apenas notamos uma pequena mudança na tangente na curva velocidade em função da temperatura. A isto se soma que estas ocorrem a temperaturas diferentes, oscilando entre 247K e 272K, ou seja, em um intervalo de quase 30K.

Para observar estas diferenças, ampliamos a região de 245K a 280K na Figura 87.

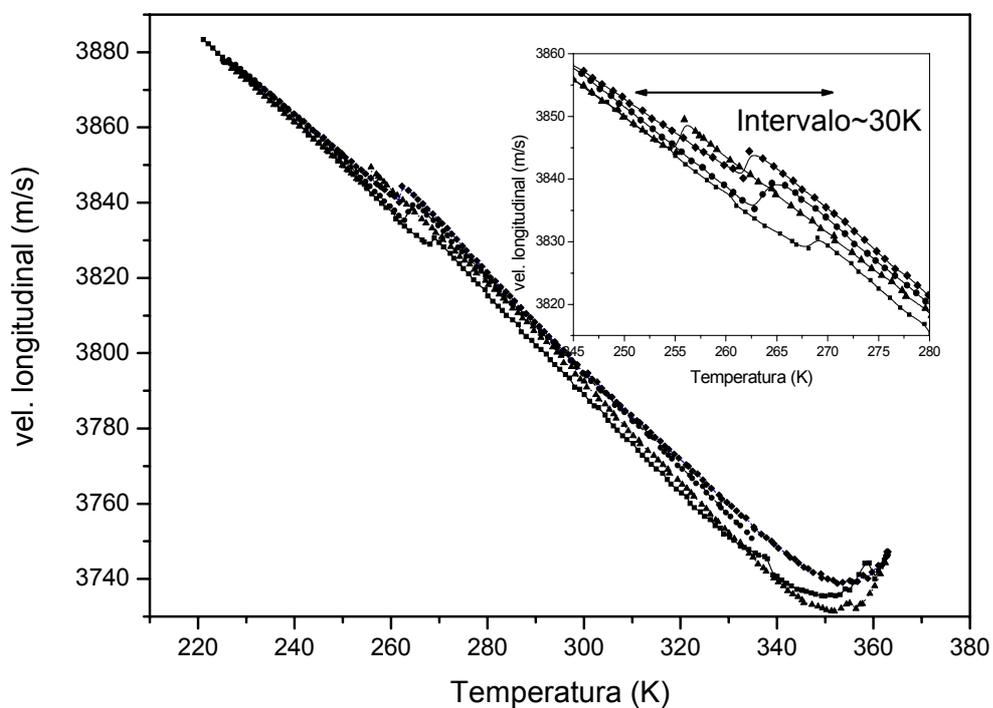


Figura 87 - Velocidade longitudinal em função da temperatura.

Vemos que as medidas de atenuação também não são reproduzíveis, sendo que apesar de todas evidenciarem a transição através de um “ombro” em temperaturas que oscilam entre os 257K e os 285K, todas elas diferem entre si, e temos comportamento de histereses entre o aquecimento e o resfriamento. Vemos na Figura 88 os três ciclos de aquecimento e resfriamento, primeiramente todos em um só quadro e logo cada um por separado.

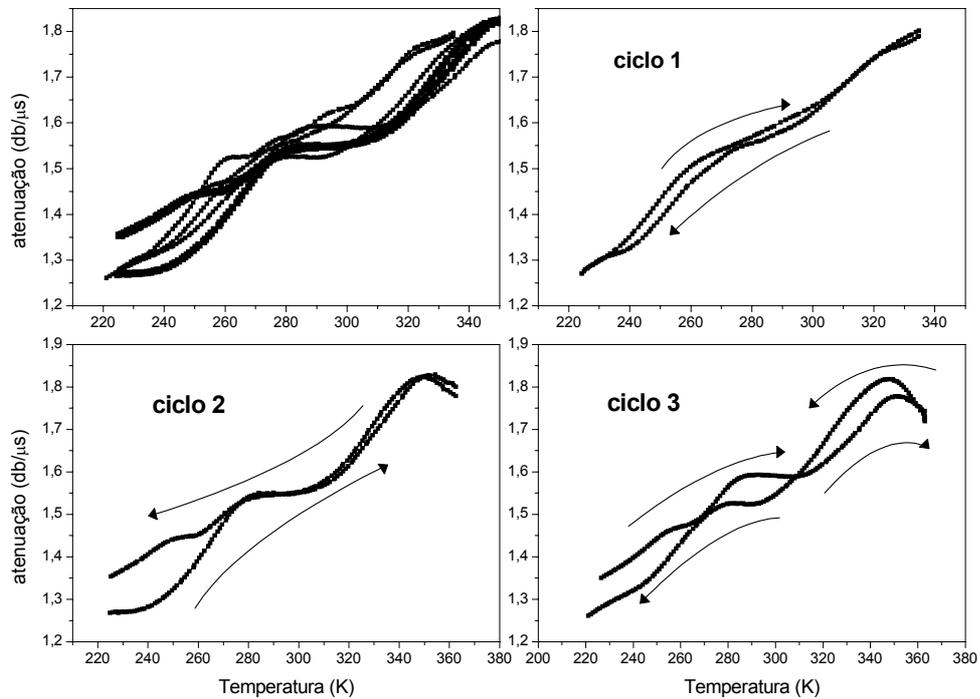


Figura 88 - Atenuação longitudinal em função da temperatura para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$

Antes da medida a amostra foi tratada termicamente á 500K, a temperaturas superiores á temperatura de transição paraelétrica-ferroelétrica, para liberar possíveis tensões devidas aos ciclos anteriores feitos na amostra. Em outras medidas onde este tratamento não foi feito, a histerese nas medidas de atenuação foi maior logo de vários ciclos.

O espalhamento de ondas elásticas em um sólido acontece devido às diferenças nos módulos elásticos ou na densidade em diferentes pontos do meio. Estas diferenças podem ser provocadas pela presença de defeitos devido a inhomogeneidades na composição da amostra, contornos de grão, poros, domínios ferromagnéticos e ferroelétricos entre outros^[67]. PAPADAKIS ^[68] analisou o scattering de ondas elásticas em policristais devido ao efeito dos grãos, considerando distintos modelos dependendo da forma, tamanho e distribuição destes grãos. Quando se estudam materiais policristalinos, se os grãos estão orientados ao azar, o meio pode considerar-se

isotrópico, ainda que cada grão seja anisotrópico. As histereses em medidas de atenuação e velocidade ultra-sônicas estão relacionadas com a microestrutura da amostra, tanto com a densidade como com a porosidade e a distribuição de grãos [69]. Em perovskitas com tamanhos de grãos grandes e densidades menores que 92% se reporta inclusive aparecimentos de novas anomalias devido à microestrutura da amostra. Supomos que esta irreversibilidade das medidas pode estar associada à microestrutura.

Para as medidas a menores temperaturas, realizamos 2 ciclos completos: no primeiro ciclo, as medidas foram feitas a 0.2K/min, adquirindo pontos cada 1K. No segundo ciclo, a taxa também foi de 0.2K, tomando pontos cada 0.2K, na região de 100K a 200K.

As medidas repetiram o comportamento anterior, mostrando anomalias mais localizadas na velocidade e na atenuação, especialmente durante o resfriamento.

O comportamento da atenuação ultra-sônica e das velocidades transversais e longitudinais se encontram nas Figura 89 e Figura 90.

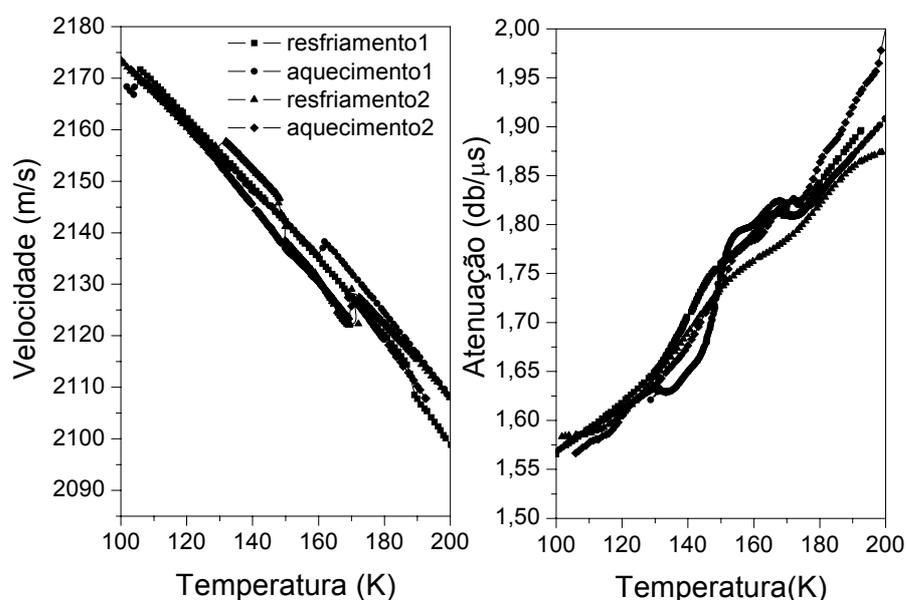


Figura 89 – Velocidade e atenuação transversal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Ciclos de aquecimento e resfriamento.

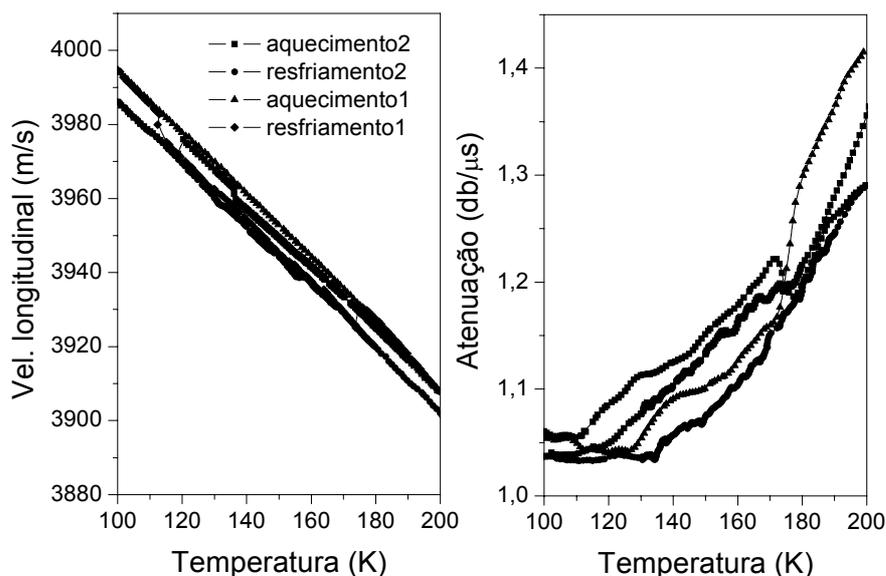


Figura 90 – Velocidade e atenuação longitudinal para o $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. Ciclos de aquecimento e resfriamento.

Vemos que em diferentes ciclos as formas das curvas não são iguais, variando um pouco a temperatura em onde ocorrem os máximos na atenuação e os mínimos locais na velocidade.

Esta não reprodutibilidade das medidas já foi reportada em antiferromagnéticos por [70], e a atribuiu a formações de domínios magnéticos com polarização dos spins e volumes diferentes para cada ciclo.

Em antiferromagnéticos, a formação de domínios é relacionada com a presença de defeitos no cristal, a presença de inhomogeneidades e a presença de stress (tensões). Ao aproximar-nos à temperatura de Néel começam a aparecer centros de nucleação em torno dos quais a ordem antiferromagnética começa a ocorrer. Estes domínios tem no entanto, uma existência transiente em alguns casos, e desaparecem ao menos que

sejam “presos” de alguma forma, geralmente por vacâncias ou deslocamentos [71]. Pode ocorrer por tanto, que durante um ciclo de resfriamento ou aquecimento distintos se formem domínios diferentes, que interajam de forma diferente com a onda ultra-sônica. Ainda assim, como estes domínios são móveis, podem aparecer novas anomalias nas velocidades ultra-sônicas.

Para escolher as temperaturas para as discussões, se consideraram aquelas mais representativas, ou seja, aquelas que apareceram uma maior quantidade de vezes.

Conclusões

Ambas as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ analisadas apresentaram propriedades estruturais e micro-estruturais satisfatórias quando comparadas com as da literatura.

A amostra M2 apresenta densidade mais próxima da ideal, menor tamanho de grão, menos porosidade e menor condutividade que a amostra M1.

A amostra M1 apresentou condutividade maior que M2 em quatro ordens de grandeza, com a presença de efeito PTC na região de transição ferroelétrica. Esta condutividade influenciou nos valores de permissividade dielétrica.

Em função dos resultados experimentais obtidos podemos concluir que:

- Identificamos anomalias entre 200K e 400K que levam a pensar que o PFN possui uma seqüência de transições de fase similar ao BaTiO_3 : cúbica, tetragonal, romboédrica e monoclinica. A transição a 245K é a mais discutida na literatura, estando as outras aceitas. Esta seqüência seria esperada por simetria, porém não possuímos medidas estruturais para afirmar sua existência. Está mais claramente presente em medidas anelásticas.
- A região de transição para-antiferromagnética demonstrou ser fortemente dependente das condições de preparo da amostra, detectando a transição a aproximadamente 172K por diversas técnicas para M1 e a 147K para M2. A coincidência com a temperatura da temperatura de transição obtida na amostra M2 sugere um maior ordenamento magnético para esta amostra.
- Medidas anelásticas na região de transição para-antiferromagnética indicam a presença de um acoplamento magneto-mecânico na região da transição. Em função dos resultados experimentais e das predições da literatura, sugerimos um acoplamento do tipo piezomagnético entre o strain e a magnetização.

- O acoplamento magnetoelétrico envolve necessariamente o strain.
- Identificamos com varias técnicas anomalias que podem associar-se a uma possível nova transição, imposta pelo acoplamento magnetoelétrico a baixas temperaturas. Novamente, nesta transição, estaria presente o strain elástico.

REFERÊNCIAS

-
- [¹] HILL N., Why are there so few magnetic ferroelectrics?. **J.Phys.Chem.B**, v.104, n. 29, p.6694-6709, (2000).
- [²] BINEK CH. , DOUDIN B., Magnetolectronics with magnetolectrics , **J. Phys. Condens. Matter**, v.17,n.2, p. 39-44, (2005).
- [³] LEDBETTER H, Sound velocities, elastic constants: Temperature dependence. **Materials Science And Engineering A-Structural Materials Proprieties Microstructure And Processing**, v.442, n. 1-2, 31–34, (2006).
- [⁴] SCOTT J.F.; LEDBETTER H., Interpretation of elastic anomalies in SrTiO₃ at 37 K, **Z. Phys. B**, v.104, n.4, p. 635-639, (1997).
- [⁵] IVANOV S.A., TELLGREN R., Investigation of the structure of the relaxer ferroelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O-3 by neutron powder diffraction. **J. Phys.Condens. Matter**,v.12, n.11, p. 2393-2400, (2000).
- [⁶] IVANOV O.N., SKRIPTCHENKO E. A., PRYAKHINA, ME., Low-frequency elastic and anelastic properties of the ferroelectric-ferroelastic PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics with magnetic ordering. **Ferroelectrics**, v. 298, p. 141-151, (2004).
- [⁷] BONNY V. et al, Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments. **Solid State Commun.**, v.102, n. 5, p.347-352 , (1997).
- [⁸] BLINC R. et al. Electron paramagnetic resonance of magnetolectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O-3, **J. of App. Phys.** , v.101, n. 3, a.n.033901 (2007).
- [⁹] YANG Y. et al. Magnetolectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O-3 single crystals. **Phys.Rev. B**, v.70, n.13, a.n.132101, (2004).
- [¹⁰] LAMPIS N. et al, Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. **Phys. Condens. Matter**, v.11, n. 17, p. 3489-3500, (1999).
- [¹¹] SINGH S.P. et al. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O-3. **App. Phys. Lett.**, v.90, n.a. 242915, (2007).

-
- [¹²] YANG Y. et al. Additional transition induced by magnetoelectric interaction in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. **Trans. Non Ferrous Met. Soc. China**, v.16, n. 1, p. 117-121 (2006)
- [¹³] EERENSTEIN W., MATHUR N.D., SCOTT J.F., Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v.05023, a.n.44217, (2006)
- [¹⁴] CHEONG S., MOSTOVOY M., Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, v.6, n. 1, p. 13-20,(2007)
- [¹⁵] TOKURA Y., Multiferroics - toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid . **J. of Mag. and Mag. Mat.**, v.310, p.1145-1150 (2007).
- [¹⁶] SMOLENSKII G. A., CHUPIS I. E., Ferroelectromagnets. **Usp. Fiz. Nauk.** v.137, p.415-448, (1982).
- [¹⁷] CHUPIS I.E., On the dielectric constant anomaly in the antiferromagnetic phase of YMnO_3 . **Low Temperature Physics**, v.24, n.8, p. 606-608,(1998).
- [¹⁸] HERBERT J.M., “**Ferroelectric transducers and sensors**”, Electrocomponent science monographs, vol3, Gordon and Breach science publishers.
- [¹⁹] SANTOS, I.A. “**Comportamento Relaxor e Transição de Fase Difusa**”. Sao Carlos: UFSCar, 2001. 140 p. Doutorado-UFSCAR
- [²⁰] DEVONSHIRE A., Theory Of Barium Titanate .2. **Phil. Mag.** v.42, n. 333, p. 1065-1079, (1951).
- [²¹] REHWALD W., Study Of Structural Phase-Transitions By Means Of Ultrasonic Experiments **Adv. Phys.**,v. 22, n.6, p.721-755 (1973).
- [²²] FARIA T. T. A., “**Caracterização Anelástica de Transição de fase em cerâmicas ferroelétricas (SPT/SBN)**” Dissertação Mestrado, (2006), São Carlos: UFSCar, Departamento de Física, em fase de publicação.
- [²³] F. JONA AND G. SHIRANE, “**Ferroelectric Crystals**”, Dover Publications, INC. – New York, (1993).
- [²⁴] MORENO-GOBBI A. O. et al. Study by ultrasonic techniques of the phase diagram of BST ceramic family mainly for high Sr concentrations. **Ferroelectrics**, v. 337, p.1369-1378,(2006).

-
- [²⁵] BELOV K.P. KATAYEV, G.I.; LEVITIN, R.Z., Internal Friction Anomalies In Ferromagnets And Antiferromagnets Near The Curie Point. **J. App. Phys.**, v.31,n.5, p.153-156, (1960).
- [²⁶] GONZAÇES-COMA A.; et al, **Phys. Rev. B** , 60, 10 (1999)
- [²⁷] CANKURTARAM M. et al, **Phys. Rev. B**, 47,6,(1993)
- [²⁸] MASON P. E THURSTON R.N., **Physical Acoustics**, Vol. 7, Academy Press, (1971)
- [²⁹] BENNETT H.S., PYTTE E., Ultrasonic Attenuation in the Heisenberg Paramagnet, **Phys. Rev.**, v.155, n.1, p. 553-562, (1967)
- [³⁰] KONG H., ZHU C., Ultrasonic anomalies in La_{1/3}Sr_{2/3}MO₃ (M=Fe, Mn), **Appl. Phys. Lett.**, ,v.88, a.n.041920, (2006)
- [³¹] SMOLENSKI G. A., et al, “**Ferroelectrics and Related Materials**”, vol.3, Gordon Breach Science Pubhischers, New York, London, Paris, Montreux, Tokyo, (1984).
- [³²] GAO X. S. et al, Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics and thin films, **J. Material Science**, v.35, p.5421-5425 (2000).
- [³³] YANG Y. et al, Magnetolectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ single crystals,**Phys. Rev. B**, v. 70, a.n.132101, (2004).
- [³⁴] SINGH S.P., PANDEY D., Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, **App. Phys. Lett.**, v.90,n. 24, n.a.242915 (2007)
- [³⁵] YING Y., HUANG H., Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 16, 117-121, (2006).
- [³⁶] LIU M., Order coupling in ferroelectromagnets as simulated by a Monte Carlo method, **Phys. Rev. B**, v.66, n. 5, n.a.054416 (2002) .
- [³⁸] BHATTACHARYYA S., et al, , **Phys. Rev. Lett.**, 60, 12, (1988).
- [³⁹] LEE S.B., YOON S.H., KIM H., **Journal of European Ceramic Society**, 24 ,2465-2470 (2004).

[⁴⁰] RAYMOND O. et al, Effects of two kinds of FeNbO₄ precursors in the obtainment and dielectric properties of PFN ceramics , **Ferroelectrics**, v.294, p. 141–154, (2003)

[⁴¹] VON HIPPEL A. R., “**Dielectric Materials and Applications**”, technology Press, Cambridge, Mass and New York, Ed. John Wiley & Sons, (1954).

[⁴²] IKEDA T., “**Fundamental of Piezoelectricity**”, Oxford University Press (1990).

[⁴³] MASON W.P., “**Physical Acoustic and the Proprieties of Solids**”, Bell Telephone laboratories Incorporates, Princeton, New Jersey, (1958)

[⁴⁴] IEEE Transations in Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control, 42, 4, 1995

[⁴⁵] NYE J.F., “**Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices**”. Oxford: At The Clarendon Press, 1972. 322 p.

[⁴⁶] YUHUAN X., 1938-. “**Ferroelectric materials and their applications**”. Amsterdam: North-Holland, 1991. 391 p. ISBN 0-444-88354-1.

[⁴⁷] LEDBETTER H., Sound velocities, elastic constants: Temperature dependence, **Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing**,442, 31–34, (2006)

[⁴⁸] VARGAS, B.F. “**Efeitos das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades elétricas de cerâmicas do tipo PTC para uso em circuito de partida de motores**”. São Carlos: UFSCar, 1998. 108 p.

[⁴⁹] LEE S., YOON S.H., KIM H., **Journal of the European Ceramic Society** ,24, 2465-2470, (2004).

[⁵⁰] BOKOV V.A., MYL'NIKOVA I.E., SMOLENSKII G.A., **J.E.T.P.**, 42, 643-646, (1962)

[⁵¹] KIRILOV V. V. AND ISUPOV V.A., Relaxation Polarization Of PBMG1-3NB2-3O3(PMN) - Ferroelectric With A Diffused Phase-Transition, **Ferroelectrics**, v.5, n.1-2, p. 3-9 (1973).

[⁵²] “**Ceramic Materials for eletronics. Processing, Proprieties e Aplications**”, Relva C. Buchanan.

[⁵³] KIMURA T. et al, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃, **Phys. Rev. B**, v. 67, n.a.180401 (2003).

[⁵⁴] ALVAREZ G., **Physica B**, v.384, n. 1-2, p. 322-325, (2006).

[⁵⁵] MAJUMDER S.B., BHATTACHARYYA S., KATIYAR R.S., Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics, **J. of Appl. Phys.**, v. 99, n.2, n. a. 024108 (2006) .

[⁵⁶] V.V. BATH et. Al. , Tuning the multiferroic properties of Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O-3 by cationic substitution ,**J. of Mag. and Mag. Mat.**, v.280, n. 2-3, p.221-226, (2004).

[⁵⁷] SKINNER S., **IEEE Transations on Parts, Materials and Packaging**, PMP-6, 2, (1970).

[⁵⁸] GAUTAME U. et al, Magnetic and transport properties, and electronic structure of the layered chalcogenide AgCrSe₂ ,**Solid State Communications**,v. 122, n. 11, 607–612 (2002).

[⁵⁹] DELACRUZ C.R. et al, Magnetoelastic effects and the magnetic phase diagram of multiferroic DyMn₂O₅,**Phys. Rev. B**, v.74, n.a. 180402(R), (2006).

[⁶⁰] KIMURA T. et al, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃, **Phys. Rev. B**, v.67, n.a.180401(R), (2003).

[⁶¹] LEISURE R. G. , Moss R.W., Ultrasonic Measurements In MnF₂ Near Neel Temperature, **Phys. Rev.**, v.188, n.2, p.840-844, (1969).

[⁶²] GOLDING B., Ultrasonic Propagation In RbMnF₃ Near Magnetic Critical Point , **Phys. Rev. Lett.**, v.20, n.1, p. 5-7, (1968).

[⁶³] KONG H., ZHU C., Ultrasonic anomalies in La_{1/3}Sr_{2/3}MO₃ (M=Fe, Mn) , **App. Phys. Lett.**, v.88, n. 4, a.n. 041920 (2006).

[⁶⁴] LI X. et al., Ultrasonic study on charge ordering, magnetic, and structural changes in La_{0.25}Ca_{0.75}Mn_{0.93}Cr_{0.07}O₃ , **Appl. Phys. Lett.**, v.76, n.9, p. 1173-1175, (2000).

[⁶⁵] MITSEK A.I., SHAVROV V.G., Piezomagnetism In Antiferromagnets And Ferromagnets , **Soviet Physics-Solid State** , 6, 1, 167, (1964)

-
- [⁶⁶] YANG Y. et al, **Trans. Non Ferrous Met. Soc. China**, 117-121 (2006)
- [⁶⁷] TRUDEL, R., ELBAUM, C.; CHICK, B, **Ultrasonic methods in solid state physics**. New York: Academic Press, 1969. 464 p.
- [⁶⁸] PAPADAKIS E.P., **J . A cou; .l S. Am.** 70(3), Sept. 1981
- [⁶⁹] VENOGUPAL P., REDDY I., Elastic behavior of HTSC materials – a review, **Physica C**, v. 364-365, p. 232-234, (2001).
- [⁷⁰] REDDY L., ALBERTS H.L., A.R.E. PRINSLOO, **J. of Alloys and Compounds**, v.426, p.83-92, (2006).
- [⁷¹] BARBETA V.B., “**Efeito da introdução de desordem nos sistemas antiferromagnéticos $A_2Fe_{1-x}In_xCl_5H_2O$ e $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_4$** ”, 1995, 197, Tese de Doutorado em Física, Instituto de Física, USP, São Paulo, 1995.