

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MULTIFERRÓICOS MONOFÁSICOS A BASE DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$: ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO INTRÍNSECO

Bárbara Maraston Fraygola

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

São Carlos – SP

2010

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

F847mm

Fraygola, Bárbara Maraston.

Multiferríticos monofásicos a base de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -
 PbTiO_3 : acoplamento magnetoelétrico intrínseco / Bárbara
Maraston Fraygola. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
207 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2010.

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmicas
multiferríticas. 3. Magnetoelétricos. 4. Ferroelétricos. 5.
Ultra-som. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

BÁRBARA MARASTON FRAYGOLA

Tese de Doutorado 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
Doutor em Ciências.

Aprovada em 25 de novembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA



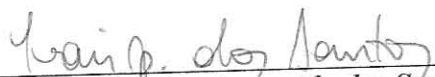
Prof. Dr. José Antonio Eiras (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Sérgio Gama
Universidade Federal de São Paulo - IF



Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará - DF



Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá - DF



Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se. Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo”

Albert Einstein

A mi Cosucho, que ahí vamos, juntos por la vida...

Prólogo

O desenvolvimento e estudo de materiais multiferróicos, em especial sua resposta magnetoelétrica, apesar de seu alto potencial de utilização em inúmeras aplicações tecnológicas, dos desafios em estudos fundamentais e do interesse que tem despertado na comunidade científica, tem sido muito pouco abordado no país. Por outro lado, a caracterização magnetoelétrica destes materiais assim como o modelamento destas propriedades tem despertado o interesse de toda a comunidade científica internacional, já que tem sido pouco estudado em multiferróicos monofásicos, em especial em aqueles em forma de bulk. Da mesma forma, na maioria das abordagens para o modelamento ou determinação do coeficiente magnetoelétrico em materiais multiferróicos monofásicos tem sido desconsiderada a contribuição elástica, e em nenhum caso, essa contribuição tem sido quantizada.

Este trabalho visou contribuir para um melhor entendimento desses fenômenos através da síntese e a caracterização de materiais multiferróicos monofásicos, buscando prioritariamente uma descrição (qualitativa e quantitativa) da resposta magnetoelétrica, através do modelamento de propriedades, a partir da proposição de novos modelos fenomenológicos assim como contribuições incrementais aos modelos correntes. O aprimoramento ou intensificação de suas propriedades magnetoelétricas foram alcançados através de uma abordagem a partir dos materiais ferroelétricos, no qual o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas tem larga experiência, chegando a amostras com excelentes propriedades físicas e elétricas. Espero com este trabalho não só termos contribuído a um melhor entendimento do acoplamento magnetoelétrico intrínseco, a partir da adição de novos elementos em sua dependência, senão aberto caminho para novos estudos no grupo.

Agradecimentos

Primeiramente e em especial ao prof. Dr. José Antônio Eiras, pela amizade, pela orientação, por todas as discussões e por toda a paciência nestes quase cinco anos no grupo, durante o mestrado e agora o doutorado. Sem tudo isso, este trabalho não teria nem começado. Muito obrigada pela confiança depositada em mim.

A meu esposo Diego, que desde que me conhece (e já faz quase 15 anos!) sempre me apoiou e me deu a iniciativa de seguir em frente, mesmo em momentos muito difíceis, deixando muitas vezes coisas para ele importantes de lado, e fazendo de meu sonho, o seu. Como já disse no mestrado, para mim, esta é uma conquista de ambos. Obrigada pelo carinho, pelo amor, e por pelo menos tentar ter a paciência que se precisa para me ter ao lado!

A professora Dra. Ducinei Garcia, pelas discussões e por todas as conversas amenas nestes anos. Espero ainda possamos acordar varias vezes às 5 da manhã para caminhar pela praia!

Aos técnicos e amigos do laboratório Picon e Natalia, pela amizade, por todas as conversas, capuchinos e cafezinhos. Obrigada por estar sempre dispostos a ajudar a resolver qualquer coisa, e em especial, ao Picon, nome mais repetido no laboratório, por tudo que me ensinou nestes anos, com muita paciência...!!! Também ao Luizão, por todas as vezes que solucionou os 1000 problemas do velho (e também querido) MATEC e a Suely, sempre presente, pelas caronas e conversas diárias.

Aos amigos e colegas do laboratório, aos que ainda estão: Fabio, Flávio, Delfin, Fernando, Wagner, William, Carol, Isabel, Roney, Matheus, Lauro, Whashington, e aos que passaram por aqui: Ériton, Danilo, Nayana, Claudia, Ricardo, Diego, Gustavo, Christian, Vitor, Érica e aos hoje professores Mané e Michel, que sempre estiveram ai para tudo o que eu precisei. Obrigada a todos pela ajuda, pelos ensinamentos e por todos os momentos destes anos.

Ao Instituto de cristalografia da USP, pelas medidas de DRX, em especial ao técnico Augusto, que sempre se prontificou a fazer tudo com urgência, y ao Dr. Adelino A. Coelho, do IFI da UNICAMP, pelas medidas magnéticas.

A toda minha família, principalmente ao meus pais Denice e Jorge, a minhas irmãs (Natacha, foi um incentivo todas as vezes que você me acordou as 3 da manhã para que te explicasse alguma coisinha de física ou matemática para aquela prova que você sempre esquecia!), aos meus sogros (saudades de você sogrinha!) e meus cunhados, Patricia e German, que sempre estiveram muito presentes e acreditaram em nós. Menção especial a la abuela Elvira (vó do meu marido, naquele então meu namorado), que quando tirei minha primeira nota vermelha, no último ano da escola, disse pro

bairro inteiro “pobre, ella quiere tanto estudiar, pero no le da la cabeza...”. Una pena abuela que no estés mas aquí y puedas ver que costó, pero llegué!

A minhas amigas da Federal: Driele, Pilar, Cecilia e Olivia (As “meninas superpoderosas”), Claudinha, e Alina, do DF, embora muitas delas já seguiram seu caminho, foram muito importantes para mim... saudades meninas! E as amigas da ginástica: Ana Maria, Sandra, Galia, Claudia e Estele, assim como as profes Thais e Alice, que souberam com as corridas, risadas, fofocas e saidinhas fazer mais ameno e divertido cada momento dos últimos anos.

A todos os professores que me ensinaram ao longo do caminho, em especial ao professor Marcos Langón, meu primeiro (e por mais de um ano) professor de física, a professora Renê Hernanes, de matemática A, que tanto me fez sofrer, mas que tão bem me preparou para enfrentar o que se vinha pela frente, e ao professor Dr. Carlos Negreira, que abriu as portas para meu retorno ao Brasil.

A nossos amigos do Uruguay, que “nos aguantaron la cabeza” todos estes anos. A Mirtha, Cristina, Natalia, Viviana e Lucia, pelas que tenho um carinho especial, assim como a todas que pelos anos me acompanharam em todos os anos de Liceo, colocando a primeira pedra deste caminho.

A todos os que direta, ou indiretamente, ao longo dos anos, contribuíram para este trabalho e que não agradei especificamente. Mencionar todos resultaria impossível, não só pela extensa lista, senão também pelo risco de esquecer alguém. Por isso, desculpas a aqueles que venham a ser esquecidos.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

A FAPESP, que me concedeu a bolsa.

A Deus, por iluminar sempre nosso caminho.

Muito Obrigada a todos!

Resumo

Cerâmicas multiferróicas da solução sólida entre o relaxor Pb (Fe_{2/3}W_{1/3}) O₃ (PFW) e o ferroelétrico normal PbTiO₃ (PT) [PFW-PT] foram sintetizadas pelo método do sitio B modificado e caracterizadas por difração de raios X, análise térmica diferencial, medidas dielétricas, elétricas, ferroelétricas, magnéticas e anelásticas.

Este método resultou adequado para a formação da fase “pura” das cerâmicas de PFW assim como da solução sólida com PT, com baixíssima porcentagem de fases espúrias, altas densidades, altas constantes dielétricas e altas resistividades. A adição de PT aumenta a temperatura de transição ferroelétrica do PFW “puro”, levando a amostra de uma transição com características relaxoras ($T_c \sim 180\text{K}$ para as amostras de PFW) para uma transição “normal” ($T_c \sim 320\text{K}$ para as amostras de PFW-30PT). Dois tipos de interações magnéticas (antiferromagnética e ferromagnética fraca) com temperaturas dependentes da composição foram encontrados na solução sólida. A temperatura de ordenamento antiferromagnético em T_{N1} ($\sim 350\text{K}$ para o PFW puro) desaparece com a adição PT, enquanto que a temperatura de transição a baixas temperaturas ($\sim 10\text{K}$ para o PFW puro) aumenta com a adição de PT ao sistema. Para 12-13% PT, as amostras são multiferróicas (com ordenamentos ferroelétrico e antiferromagnético) abaixo de 237K.

As relações entre a estrutura, composição, ordenamento magnético e propriedades dielétricas foram discutidas. Anomalias na dependência com a temperatura das constantes elásticas foram observadas em T_N e T_C para todas as amostras, indicando que o acoplamento magnetoelétrico ocorre “vai strain”. O valor do coeficiente magnetoelétrico intrínseco η foi estimado para todas as amostras, a partir dos valores medidos de susceptibilidade magnética, constantes dielétricas, coeficientes magnetoelásticos e eletroelásticos. Adicionalmente, uma interrelação entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas das amostras, assim como da influência da proximidade das temperaturas de estabelecimento de ambos os ordenamentos com o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico intrínseco foi estabelecida.

Abstract

Multiferroic ceramic solid solutions between the ferroelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) and “normal” ferroelectric PbTiO_3 (PT) [PFW-PT] has been synthesized by a modified B-site precursor method and characterized by X-ray diffraction, differential thermal analysis, dielectric, electric, magnetic and anelastic measurements. A two-stage solid-state reaction turned out to be appropriate for the formation of the majoritary PFW phase as well as PFW-PT solid solutions, with low percentage of spurious phases, high densities, dielectric constant and electric resistivities. Intrinsic relationship between structure, composition, magnetic ordering and dielectric proprieties was discussed.

Dielectric properties have been tailored by adding PbTiO_3 , bringing the ferroelectric transition toward the room temperature, transforming the phase transition from diffuse, typical for ferroelectric relaxors, to a sharp one, characteristic of “normal” ferroelectrics. Two types of superexchange magnetic interactions and a succession of magnetic transitions with Néel temperatures dependent on the composition were found in the solid solutions. The magnetic ordering at T_{N1} is expected to vanish with PT addition, for higher amounts of PT to 30 percent. For 12-13%PT, the samples are multiferroic (presenting ferroelectric and antiferromagnetic ordering) below 237K.

Anomalies in the temperature dependence of the elastic constants have been observed at T_N and T_C for all samples, indicating that the magnetoelectric coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders occurs “via strain”. The value of the magnetoelectric coefficients η were estimated for all samples, from the measured values of their magnetic susceptibility, dielectric constant, magnetoelastic and electroelastic coefficients.

Additionally, an interplay between ferroelectric and ferromagnetic properties of the samples, as well as the influence of the proximity of the temperatures of the establishment of both orderings with intrinsic magnetoelectric coupling coefficient was established.

Resumen

Cerámicas multiferróicas de la solución sólida entre o relaxor Pb ($\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}$) O_3 (PFW) e o ferroeléctrico normal PbTiO_3 (PT) [PFW-PT] fueran sintetizadas por el método del precursor del sitio B modificado y caracterizadas por difracción de rayos X, análisis térmica diferencial, medidas dieléctricas, eléctricas, ferroeléctricas, magnéticas e anelásticas.

Este método resultó adecuado para la formación da fase pura en cerámicas de PFW asi como de su solución sólida con PT, con baja porcentaje de fases espurias, altas densidades, altas constantes dieléctricas e altas resistividades. La adición de PT aumenta la temperatura de transición ferroeléctrica del PFW, llevando de una transición ferroeléctrica ($T_c \sim 180\text{K}$ para las muestras de PFW puro) con características relaxoras para una transición “normal” ($T_c \sim 320\text{K}$ para las muestras de PFW-30PT). Dos tipos de interacciones magnéticas (antiferromagnética e ferromagnética) dependientes de la composición fueran encontradas en la solución sólida. El ordenamiento antiferromagnético en T_{N1} ($\sim 350\text{K}$ para el PFW puro) desaparece con la adición de PT al sistema para amuestras con mas de 30% de PT, en cuanto que la transición a bajas temperaturas aumenta en temperatura con la cantidad de PT adicionada al sistema. Para 12-13% PT, las muestras son multiferróicas abajo de 237K. Las relaciones entre estructura, composición, ordenamiento magnético e propiedades dieléctricas fueran discutidas. Una anomalía en la dependencia con la temperatura das constantes elásticas fue observado en T_N e T_C para todas las muestras de la composición, indicando que o acoplamiento magnetoeléctrico envuelve strain. El valor do coeficiente magnetoeléctrico intrínseco η fue estimado a partir de los valores medidos de susceptibilidad magnética, constantes dieléctricas, coeficientes magnetoelásticos y electroelásticos. Adicionalmente, una relación entre las propiedades ferroeléctricas e ferromagnéticas de las muestras, así como de la proximidad del establecimiento de ambos los ordenamientos con el coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico intrínseco fue establecida.

Índice

Prólogo	ii
Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vi
Resumen.....	vii
Índice	viii
Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas.....	xviii
Símbolos e abreviações	xviii
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Introdução: Multiferróicos Magnetoelétricos	5
1.1– Materiais Multiferróicos.....	5
1.2- Como combinar ferroeletricidade e magnetismo: diferentes tipos de Multiferróicos	10
1.2.1 – Multiferróicos tipo I.....	10
1.2.2 – Multiferróicos tipo II.....	13
1.3- Acoplamento Magnetoelétrico	16
1.3.1 – Natureza do acoplamento magnetoelétrico intrínseco	18
Acoplamento magnetoelétrico devido à presença de campos (extrínseco).....	21
1.4 – Transições de fase	23
1.6– Referências	24
Capítulo 2 - Síntese, estrutura e propriedades da solução sólida PFW-PT	27
2.1 – Introdução	27
2.2 - Procedimento Experimental	30
2.2. 1 – Preparação das amostras	30
2.2.2 – Caracterização estrutural e microestrutural: Difração de raios X, caracterização física (medidas de densidade) e microscopia eletrônica de varredura.....	34
2.3 – Análises térmicas e estrutural	35
2.4 – Caracterização estrutural, física e microestrutural	40
2.5 – Conclusões do capítulo.....	43
2.6 – Referências	44

Capítulo 3 - Propriedades Dielétricas, Elétricas e Ferroelétricas	48
3.1 – Introdução	48
3.2 – Procedimento Experimental.....	50
3.2.1 – Caracterização Dielétrica.....	50
3.2.2 – Caracterização Elétrica	52
3.2.3 – Caracterização Ferroelétrica	53
3.3 – Propriedades Dielétricas	54
3.4 – Caracterização Elétrica	64
3.5 – Caracterização Ferroelétrica	66
3.6 – Conclusões do Capítulo	68
3.7 – Referências	69
Capítulo 4 – Propriedades Magnéticas	71
4.1 – Introdução	71
4.2 – Procedimento Experimental.....	73
4.3 – Propriedades magnéticas de cerâmicas de PFW.....	73
4.4 – Propriedades magnéticas das cerâmicas da solução sólida PFW-PT	79
4.6 – Conclusões do capítulo.....	82
4.7 - Referências.....	84
Capítulo 5 – Caracterização Anelástica	87
5.1 – Introdução	87
5.2 – Procedimento experimental.....	88
<i>Método do pulso-eco</i>	91
5.3 – Caracterização anelástica das amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	96
5.4 – Caracterização anelástica das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$	97
5.5 – Conclusões do capítulo.....	101
5.6 – Referências	102
Capítulo 6 - Dispersão dielétrica na região de microondas	104
6.1- Introdução.....	104
6. 2- Procedimento experimental	106
6.3 - Princípios da análise da dispersão dielétrica na região de microondas pela técnica de reflectometria	109
6.4 – Resposta dielétrica em função da temperatura e da frequência para amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	110

6.5– Resposta dielétrica em função da temperatura e da frequência para amostras da solução sólida $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$	115
6.6 – Conclusões do capítulo.....	119
6.7 – Referências	120
Capítulo 7 – Acoplamento Magnetoelétrico	121
7.1 – Introdução	121
7.2 – Acoplamento Magnetoelétrico Intrínseco	128
7.2.1 - Influência do ordenamento ferroelétrico nas propriedades magnéticas.....	128
7.2.2 – Influência da ordem magnética nas propriedades dielétricas	130
7.2.3 - Coeficiente Magnetoelétrico intrínseco	135
7.3 – Acoplamento magnetoelétrico com campos externos aplicados, na região de transição de fase.....	138
7.3.1 – Efeito de um campo magnético DC aplicado na susceptibilidade magnética, na região de ordenamento ferroelétrico	139
7.3.2 – Efeito de um campo elétrico DC aplicado na constante dielétrica na região de ordenamento antiferromagnético	143
7.3.3 – Coeficiente Magnetoelétrico.....	147
7.4 – Contribuição magneto-eleto-elástica ao acoplamento magnetoelétrico.....	148
7.4.1 – Variações na constante elástica na região de transições de fase	148
7.4.2 – Influência do acoplamento magnetoelétrico no acoplamento magnetoelástico na região de transição AFM	154
7.4.3 – Influência do acoplamento magnetoelétrico no acoplamento eletroelástico na região de ordenamento ferroelétrico	160
7.7.4 – Coeficiente Magnetoelétrico Intrínseco.....	166
7.5 –Influência das propriedades ferroelétricas e magnéticas da solução sólida no acoplamento magnetoelétrico.....	168
7.6– Anomalias adicionais	172
7.7– Conclusões do capítulo.....	174
7.8 – Referências	175
Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	182
Publicações.....	187
Apêndice A – Ordenamentos e transições de fase em ferroelétricos e ferromagnéticos	189
A.1 – Ordenamentos magnéticos.....	190
A2 – Ordenamentos ferroelétricos	193

A3- Transições de fase.....	196
A3.1 - Ferroelétricos.....	196
A3.2 – Materiais Magnéticos	198
Apêndice B – Acoplamento entre o strain e o parâmetro de ordem	199
B1 - Acoplamento eletromecânico na região de transição de fase para-ferroelétrica.....	199
B2 - Acoplamento magneto-mecânico na região de ordenamento magnético em materiais antiferromagnéticos.....	203
Referências.....	207

Índice de Figuras

FIGURA 1. 1 – PARÂMETROS DE ORDEM E ACOPLAMENTO ENTRE ELES EM UM MATERIAL MULTIFERRÓICO.....	6
FIGURA 1. 2 – MATERIAIS FERRÓICOS. ADAPTADA DE [5].....	7
FIGURA 1. 3 – TIPOS DE FERROELETRICIDADE: (A) DISPLACIVOS, (B) LONE PAIR (C) ORDENAMENTO DE CARGAS, (D) FERROELETRICIDADE GEOMÉTRICA [13].....	12
FIGURA 1. 4 – A FERROELETRICIDADE NOS MATERIAIS MULTIFERRÓICOS DO TIPO II DE ESTRUTURA ESPIRAL RESULTA DE UMA ESTRUTURA EM ESPIRAL MAGNÉTICA QUE QUEBRA A SIMETRIA DE INVERSÃO E CRIA UM EIXO POLAR.	15
FIGURA 1. 5 – POLARIZAÇÃO GERADA POR “EXCHANGE-STRICTÇÃO”, OU MAGNETOELASTICIDADE, EM MATERIAIS MULTIFERRÓICOS DO TIPO II COM ESTRUTURA COLINEAR.	16
FIGURA 1. 6 – (A) EFEITO MAGNETOELÉTRICO EM PRESENÇA DE CAMPOS (B) EFEITO MAGNETOELÉTRICO ESPONTÂNEO.	17
FIGURA 1. 7 – DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DA (A) SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA SEGUNDO O ORDENAMENTO MAGNÉTICO: PARALÉTRICO, FERROMAGNÉTICO, ANTIFERROMAGNÉTICO, FERRIMAGNÉTICO E DIAMAGNÉTICO; (B) POLARIZAÇÃO E CONSTANTE DIELETRICA EM UM MATERIAL FERROELÉTRICO.	24
FIGURA 2. 1 - $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$: PEROVSKITA COMPLEXA.....	28
FIGURA 2. 2– ROTA PARA O PROCESSO DE DOIS ESTÁGIOS MODIFICADO PARA A PREPARAÇÃO DOS PÓS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - PbTiO_3$ E DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - PbTiO_3$ DOPADO COM ÓXIDO DE MANGANÊS.	33
FIGURA 2. 3– (A) ANÁLISE TÉRMICA ATD PARA A MISTURA DOS ÓXIDOS DE Fe_2O_3 E WO_3 (B) PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X, À TEMPERATURA AMBIENTE, DO PÓ DE $Fe_2WO_6 - FW$	36
FIGURA 2. 4– ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) PARA AS MISTURAS: $PbO+Fe_2WO_6$ E $PbO+Fe_2WO_6+TiO_2$	37
FIGURA 2. 5- CURVA DE DILATOMETRIA (DERIVADA) PARA UMA AMOSTRA A VERDE DE (A-D) (1- x) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, x=0, 0.10, 0.20 E 0.30 (TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN) DIREITA: ESQUEMA ADAPTADO DE [22] PARA O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DO PFW.	38
FIGURA 2. 6- PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X, À TEMPERATURA AMBIENTE, DAS AMOSTRAS PARA AS AMOSTRAS DE (1-x) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, COM x=0.0 (A), 0.05 (B), 0.10 (C), 0.15 (D), 0.17 (E), 0.20(F), 0.30 (G) E PARA AS CERÂMICAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA (1-x) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3 -$ %MnO ₂ , x=0.0 (H), x=0.10 (I), 0.20 (J) E 0.30 (K).....	41
FIGURA 2. 7 – PARÂMETRO DE REDE (A), DENSIDADE RELATIVA E DENSIDADE TEÓRICA (B) A TEMPERATURA AMBIENTE, DAS AMOSTRAS DE (1-x) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, COM x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.30.....	42
FIGURA 2. 8- MICROGRAFIA DE FRATURA E SUPERFÍCIE DA AMOSTRAS $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 -$ $20PbTiO_3$ SINTERIZADAS.	43
FIGURA 3. 1 - CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE A UM MATERIAL DIELETRICO REAL	50
FIGURA 3. 2- (A) 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, (B) ESQUEMA DA MONTAGEM PARA MEDIDAS ELÉTRICAS 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.	53

FIGURA 3. 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO CIRCUITO SAWYER-TOWER E DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA.	54
FIGURA 3. 4 -(A) PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA FREQUÊNCIA PARA AS CERÂMICAS DE PFW E DE (B) $(1-x)PFW-xPT$, COM $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.17, 0.2, 0.3$ A 100KHZ,(C) PERMISSIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA FREQUÊNCIA PARA AS CERÂMICAS DE PFW 1%MNO ₂ , (D) PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA A 100 KHZ PARA AS CERÂMICAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3-y \%MNO_2$, $x=0.1, 0.2$ E 0.3 , E $y=0.5$ PARA A AMOSTRA DE PFW PURO E $y=1\%$ PARA AS OUTRAS COMPOSIÇÕES.	55
FIGURA 3. 5- DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE DIELÉTRICA REAL COM A TEMPERATURA, PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ (A) $x=0.0$, (B), $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-1\%MNO_2$, (C) $x=0.10$, (D)= 0.20 , (D)= 0.30 AJUSTADA PELA EXPRESSÃO (3.13), DURANTE O RESFRIAMENTO (LINHA QUEBRADA).	59
FIGURA 3. 6 – HOPPING ENTRE ESTADOS LOCALIZADOS.	61
FIGURA 3. 7 - PERMISSIVIDADE ELÉTRICA IMAGINÁRIA (A), AJUSTE DAS LINHAS DE BASE EXPONENCIAIS (B), CONTRIBUIÇÕES DIELÉTRICA NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO DE FASE FE E PAT, QUANDO O BACKGROUND É EXTRAÍDO(C), PARA AS AMOSTRAS DE PFW COM 1%MNO ₂	63
FIGURA 3. 8 - PERMISSIVIDADE RELATIVA IMAGINÁRIA COM A CONTRIBUIÇÃO CONDUTIVA SUBTRAÍDA E O JUSTE DOS PICOS PAT PELA LEI DE ARRHENIUS SUPERPOSTO AO SEGUNDO CONJUNTO DE PICOS. INSERT: LOGARITMO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA, PARA TODAS AS AMOSTRAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA PFW-PT E PARA A AMOSTRA DE PFW-1MNO ₂	64
FIGURA 3. 9 – (A) RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ E (B) PARA AS CERÂMICAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3-y \%MNO_2$, $x=0.1, 0.2$ E 0.3 , E $y=0.5$ PARA A AMOSTRA DE PFW PURO E $y=1\%$ PARA AS OUTRAS COMPOSIÇÕES.	65
FIGURA 3. 10 - P-E CICLOS DE HISTERESES PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ COM (A) $x=0$, (B) 0.1 , (C) 0.2 E (D) 0.3	67
FIGURA 3. 11 – DIAGRAMA DE FASES FERROELÉTRICO PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)PFW-xPT$, $x=0,0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.30$	68
FIGURA 4. 1 - REPRESENTAÇÃO DOS ÁTOMOS QUE PARTICIPAM NAS INTERAÇÕES MAGNÉTICAS NO $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})$ (A) ABAIXO DE TN ₂ , A 20K, E (B) ABAIXO DE TN ₁ A 350K.	72
FIGURA 4. 2 – (A) MAGNETIZAÇÃO DC E (B) PARTE REAL DA MAGNETIZAÇÃO AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	75
FIGURA 4. 3 – CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO A 10, 150, 300 E 500K PARA AS AMOSTRAS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	77
FIGURA 4. 4 – CÉLULA UNITÁRIA DISTORCIDA DA ESTRUTURA PEROVSKITA PARA O $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ E REPRESENTAÇÃO DA INCLINAÇÃO DOS SPINS, QUE OCASIONA O FERROMAGNETISMO FRACO.	77
FIGURA 4. 5– MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE E CAMPO COERCITIVO PARA AS AMOSTRAS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	78
FIGURA 4. 6– SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA MEDIDAS EM PRESENÇA (FC) E AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO APLICADO (2000e) PARA AS AMOSTRAS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ COM $x=10$ (A), 20 (B) 30 (C). INSERT: DIFERENÇA DAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE COM E SEM CAMPO APLICADO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	80
FIGURA 4. 7– (A) DEPENDÊNCIA DA MAGNETIZAÇÃO (M) COM O CAMPO MAGNÉTICO, (B) DEPENDÊNCIA DA MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE (M _R) E DO CAMPO COERCITIVO (H _C) PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ COM $x=0.10, 0.20$ E 0.30 A 300 E 10K.	82
FIGURA 4. 8– DIAGRAMA DE FASES MAGNÉTICO PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3-xPbTiO_3$ COM $x=0, 0.10, 0.20, 0.30$	83

FIGURA 5. 1- TIPOS DE VIBRAÇÃO EM ONDAS ACÚSTICAS: LONGITUDINAL E TRANSVERSAL.....	89
FIGURA 5. 2 - ESQUEMA BÁSICO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA MEDIR VELOCIDADE E ATENUAÇÃO DE ONDAS ULTRA-SÔNICAS EM UMA AMOSTRA ATRAVÉS DO MÉTODO DO PULSO ECO (B) ECOGRAMA OBTIDO AO PROPAGAR-SE O ULTRA-SOM PELA AMOSTRA, ONDE SE INDICA O TEMPO ENTRE DUAS REFLEXÕES SUCESSIVAS.	92
FIGURA 5. 3– (A) DOIS ECOS CONSECUTIVOS SELECIONADOS NA TELA DE UM OSCILOSCÓPIO PARA O CÁLCULO DO TEMPO DE TRÂNSITO(B), DOIS ECOS CONSECUTIVOS PARA O CÁLCULO DA ATENUAÇÃO, APÓS SEREM RETIFICADOS.	93
FIGURA 5. 4- DIAGRAMA DE BLOCOS SIMPLIFICADO PARA A MEDIDA DA VELOCIDADE E ATENUAÇÃO 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.	94
FIGURA 5. 5 – (A) ATENUAÇÃO LONGITUDINAL E (B) CONSTANTE ELÁSTICA C_{11} OBTIDA A PARTIR DA VELOCIDADE LONGITUDINAL PARA O $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ DURANTE O AQUECIMENTO.....	96
FIGURA 5. 6 – VARIAÇÃO RELATIVA NA CONSTANTE ELÁSTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ($T-T_{MÍNIMO}$) PARA AS AMOSTRAS DE PFW-PT.	98
FIGURA 5. 7 – ATENUAÇÃO ULTRA-SÔNICA LONGITUDINAL PARA AS AMOSTRAS DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ DURANTE O AQUECIMENTO.	99
FIGURA 5. 8 - DEPENDÊNCIA COM A PROXIMIDADE ENTRE AS TRANSIÇÕES FERROELÉTRICA E ANTIFERROMAGNÉTICA DAS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ DA VARIAÇÃO RELATIVA DA CONSTANTE ELÁSTICA NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO FE.....	100
FIGURA 6. 1 - DISPERSÃO DIELÉTRICA EM MICROONDAS PARA O SISTEMA FERROELÉTRICO $BaTiO_3$, À TEMPERATURA AMBIENTE [5].	105
FIGURA 6. 2 - MONTAGEM EXPERIMENTAL USADA NAS MEDIDAS DIELÉTRICAS DE ALTAS FREQUÊNCIAS EM MATERIAIS DIELÉTRICOS.	107
FIGURA 6. 3 - DISPERSÃO DIELÉTRICA A VARIAS TEMPERATURAS PARA A CERÂMICA $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ EM ALTAS FREQUÊNCIAS.	111
FIGURA 6. 4 – (A) INTENSIDADE DIELÉTRICA ($\Delta\epsilon$) E FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA (f_R) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A CERÂMICA $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (B) COEFICIENTE DE AMORTECIMENTO E CONSTANTE DIELÉTRICA A ALTAS FREQUÊNCIAS ϵ_{INF}	112
FIGURA 6. 5 – (A) SUSCEPTIBILIDADE DIELÉTRICA A 80MHZ E (B) VARIAÇÃO NA FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA (f_R) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A CERÂMICA $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	114
FIGURA 6. 6- INTENSIDADE DIELÉTRICA ($\Delta\epsilon$) E FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA (f_R) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.10, 0.15, 0.20$ E 0.30 EM ALTAS FREQUÊNCIAS.	116
FIGURA 6. 7 – CONSTANTE DIELÉTRICA MEDIDA A 100MHZ E NO INFINITO, PARA AS AMOSTRAS DE (A) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $15PbTiO_3$ (B) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $30PbTiO_3$	117
FIGURA 6. 8– TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO ANTIFERROMAGNÉTICA (T_{N1}) E FERROELÉTRICA (T_C) OBTIDAS A PARTIR DE MEDIDAS DIELÉTRICAS NA REGIÃO DE FREQUÊNCIA DE MICROONDAS PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.10, 0.15, 0.20$ E 0.30 EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE PT (x).....	118
FIGURA 7. 1 – MECANISMOS DE MAGNETOSTRICÇÃO [11]	125
FIGURA 7. 2 – MAGNETOSTRICÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DE Fe^{+2} COMBINADOS COM OUTROS ÍONS [13].	126

FIGURA 7. 3 – TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO FERROELÉTRICA E ANTIFERROMAGNÉTICA PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ E 0.30 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PT (x).	128
FIGURA 7. 4 – VARIACÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O (A) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ E O (B) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$ NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA.....	129
FIGURA 7. 5 – VARIACÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ENTRE AS TRANSIÇÕES DE FASE FERROELÉTRICAS E ANTIFERROMAGNÉTICAS PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ E O (B) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$ NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA.	130
FIGURA 7. 6 – PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA REAL E IMAGINÁRIA PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -15\text{PbTiO}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -17\text{PbTiO}_3$	131
FIGURA 7. 7 – PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA REAL E IMAGINÁRIA PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$ A 1MHZ.....	132
FIGURA 7. 8 – PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA REAL MEDIDA A 100KHZ PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -15\text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -17\text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -20\text{PbTiO}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -30\text{PbTiO}_3$	134
FIGURA 7. 9 – DIFERENÇA RELATIVA DE VALORES DA SUSCEPTIBILIDADE ELÉTRICA ACIMA E ABAIXO DE T_N PARA AS AMOSTRAS $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -x\text{PbTiO}_3$, $x=15, 17$ E 20 INSERT: DIFERENÇA RELATIVA ABSOLUTA. .	134
FIGURA 7. 10 - COMPORTAMENTO ESPERADO PARA A SUSCEPTIBILIDADE (ELÉTRICA OU MAGNÉTICA) NO CASO DE CADA SINAL PARA O ACOPLAMENTO MAGNETOELÉTRICO (A) POSITIVO, (B) NEGATIVO.	136
FIGURA 7. 11 - VARIACÃO RELATIVA NA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E NA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA ENTRE AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO FE E AFM PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	137
FIGURA 7. 12 – INVERSO DA DERIVADA DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -20\text{PbTiO}_3$ E $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -30\text{PbTiO}_3$, MEDIDAS COM UM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO (DC) DE 200Oe.	140
FIGURA 7. 13 – VARIACÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ENTRE AS TRANSIÇÕES DE FASE FERROELÉTRICAS E ANTIFERROMAGNÉTICAS PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ E O (B) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -10\text{PbTiO}_3$ NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA.....	141
FIGURA 7. 14 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO FERROELÉTRICA, COM E SEM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	142
FIGURA 7. 15 – CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA COM UM CAMPO ELÉTRICO BIAS DE 600V/MM PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -17\text{PbTiO}_3$	144
FIGURA 7. 16 – CONSTANTE DIELÉTRICA SEM CAMPO ELÉTRICO APLICADO (A) COM UM CAMPO ELÉTRICO BIAS DE 500V/MM (B) PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -20\text{PbTiO}_3$	145
FIGURA 7. 17 – CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (A)SEM CAMPO APLICADO (B) COM UM CAMPO ELÉTRICO BIAS DE 300V/MM , (C) 600V, (D) VARIACÃO DA PERMISSIVIDADE RELATIVA NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO AFM E TEMPERATURA DE NEÉL EM FUNÇÃO DO CAMPO BIAS APLICADO, PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 -17\text{PbTiO}_3$	146
FIGURA 7. 18 - VARIACÃO RELATIVA ABSOLUTA NA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E NA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA DIFERENÇA ENTRE AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO FE E AFM PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	148

FIGURA 7. 19 - DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE ELÁSTICA COM A TEMPERATURA, PARA O CASO DE UM ACOPLAMENTO LINEAR ENTRE A POLARIZAÇÃO E O STRAIN (A), DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE ELÁSTICA COM A TEMPERATURA, PARA O CASO DE UM ACOPLAMENTO QUADRÁTICO ENTRE A POLARIZAÇÃO E O STRAIN. A CURVA SÓLIDA CORRESPONDE A VARIAÇÃO SUPONDO A4 INDEPENDENTE DA TEMPERATURA, A LINHA TRACEJADA CORRESPONDE À FORMA DA CURVA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE [28].	152
FIGURA 7. 20 - DEPENDÊNCIA DO MÓDULO ELÁSTICO COM A TEMPERATURA PARA UM ACOPLAMENTO DO TIPO QUADRÁTICO (A) E LINEAR (B) ENTRE A MAGNETIZAÇÃO E O STRAIN.....	153
FIGURA 7. 21 - VARIAÇÃO RELATIVA NA CONSTANTE ELÁSTICA (C_{11}) NA REGIÃO PM_AFM DO $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ [26,28].	155
FIGURA 7. 22 - VARIAÇÃO RELATIVA DAS CONSTANTES ELÁSTICAS NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO AFM PARA AS AMOSTRAS DE (A) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 10PbTiO_3$ E (B) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 20PbTiO_3$	157
FIGURA 7. 23 - VARIAÇÃO RELATIVA DAS CONSTANTES ELÁSTICAS NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO AFM PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	159
FIGURA 7. 24 – (A) DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA PARA A CONSTANTE ELÁSTICA C_{11} PARA A AMOSTRA DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$. LINHA CONTINUA: AJUSTE PELA EQUAÇÃO 7.24. LINHA TRACEJADA: AJUSTE EQUAÇÃO 7.22, (B) SUSCEPTIBILIDADE DIELÉTRICA A 80MHZ E (C) VARIAÇÃO NA FREQUÊNCIA CARACTERÍSTICA (f_R) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A CERÂMICA $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	163
FIGURA 7. 25 – (A) DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA PARA A CONSTANTE ELÁSTICA C_{11} PARA A AMOSTRA DE $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 10PbTiO_3$ E (B) $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 20PbTiO_3$. LINHA CHEIA: AJUSTE PELA EQUAÇÃO 7.24. LINHA TRACEJADA: AJUSTE EQUAÇÃO 7.22.....	164
FIGURA 7. 26 - DEPENDÊNCIA COM A PROXIMIDADE ENTRE AS TRANSIÇÕES FERROELÉTRICA E ANTIFERROMAGNÉTICA DAS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ DO COEFICIENTE DE ACOPLAMENTO ELETROMECAÂNICO “EFETIVO”	166
FIGURA 7. 27 – DEPENDÊNCIA DO COEFICIENTE MAGNETOELÉTRICO INTRÍNSECO COM A PROXIMIDADE ENTRE AS TRANSIÇÕES FERROELÉTRICA E ANTIFERROMAGNÉTICA DAS AMOSTRAS DE $(1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$. ESQUERDA: ESTIMATIVA DOS VALORES DO COEFICIENTE MAGNETOELÉTRICO INTRÍNSECO OBTIDO A PARTIR DE MEDIDAS ELÁSTICAS.....	167
FIGURA A. 1 – CURVA DE HISTERESE TÍPICA PARA MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS. H_C – CAMPO COERCITIVO, M_S – MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E M_R – MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE.	191
FIGURA A. 2 – VÁRIOS ORDENAMENTOS DE SPIN EM SISTEMAS MAGNÉTICOS ORDENADOS: (A) FERROMAGNETISMO, (B) ANTIFERROMAGNETISMO, (C) SPIN GLASS, (D) ESTRUTURA HELICOIDAL E (E) ESTRUTURA ESPIRAL.	191
FIGURA A. 3 – QUATRO TIPOS POSSÍVEIS DE ORDEM ANTIFERROMAGNÉTICA EM UMA CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA SIMPLES. OS DOIS POSSÍVEIS ESTADOS DE SPIN ESTÃO MARCADOS COM OS SÍMBOLOS + E -.	192
FIGURA A. 4 - CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS COMO SUBGRUPO DOS DIELÉTRICOS POLARES.	193
FIGURA A. 5 - CURVA DE HISTERESE TÍPICA PARA MATERIAIS FERROELÉTRICOS. E_C – CAMPO COERCITIVO, P_S – POLARIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E P_R – POLARIZAÇÃO REMANESCENTE.	194
FIGURA A. 6 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL HIPOTÉTICA DA POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA DOS DIPOLOS EM CRISTAIS NÃO POLAR, POLAR E ANTIPOLAR E CURVAS DE POLARIZAÇÃO VERSUS CAMPO ELÉTRICO PARA MATERIAIS PARAELÉTRICOS (A), FERROELÉTRICOS (B) E ANTIFERROELÉTRICOS (C).	195
FIGURA A. 7 - TRANSIÇÕES DE FASE DO TITANATO DE BÁRIO.....	196
FIGURA A. 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.....	197

FIGURA A. 9 - SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA E INVERSO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DOS MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS, ANTIFERROMAGNÉTICO E PARAMAGNÉTICO.	199
FIGURA B. 1 - DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE ELÁSTICA COM A TEMPERATURA, PARA O CASO DE UM ACOPLAMENTO LÍNEAR ENTRE A POLARIZAÇÃO E O STRAIN [4].....	201
FIGURA B. 2 - DEPENDÊNCIA DA CONSTANTE ELÁSTICA COM A TEMPERATURA, PARA O CASO DE UM ACOPLAMENTO QUADRÁTICO ENTRE A POLARIZAÇÃO E O STRAIN [4]. A CURVA SÓLIDA CORRESPONDE A VARIAÇÃO SUPONDO A_4 INDEPENDENTE DA TEMPERATURA, A LINHA TRACEJADA CORRESPONDE À FORMA DA CURVA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE.	202
FIGURA B. 3 - CONSTANTES ELÁSTICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O SPT CERÂMICO [6].	203
FIGURA B. 4 - MUDANÇA RELATIVA NA CONSTANTE C44 DO Ni2MnGa (FERROMAGNÉTICO) A DIFERENTES STRESSES: 0GPa (●), 1MPa (■) E 4.5MPa (▲)	206
FIGURA B. 5 - CONSTANTE ELÁSTICA DO Fe60Mn40 (ANTIFERROMAGNÉTICO): A LINHA PONTILHADA REPRESENTA O COMPORTAMENTO NORMAL ESPERADO SE NÃO EXISTISSE TRANSIÇÃO	206

Índice de Tabelas

TABELA 2. 1 – PORCENTAGEM DE FASE PEROVSKITA E DENSIDADE RELATIVA PARA O $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PFW-PT) COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE PT E MANGANÊS.	41
TABELA 3. 1 - PROPRIEDADES DIELETRICAS: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO FE (T_C), MÁXIMO NA PERMISSIVIDADE RELATIVA A T_C , MÁXIMO NA PERMISSIVIDADE DIELETRICA RELATIVA E TEMPERATURA DE MÁXIMO PARA OS PICOS DE ALTA TEMPERATURA (PAT), A 1KHZ-1MHZ, PARA AS CERÂMICAS DE PFW-PT.	58
TABELA 3. 2 – VALORES DE AJUSTE PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.17, 0.2$ E 0.3) E $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\% \text{MnO}_2$, $x=0.1, 0.2$ E 0.3 , E $y=0.5$ PARA A AMOSTRA DE PFW PURO E $y=1\%$ PARA AS OUTRAS COMPOSIÇÕES EM PELA EXPRESSÃO (3.13), DURANTE O RESFRIAMENTO.	60
TABELA 3. 3 – RESISTIVIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS AMOSTRAS $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PFW-PT) COM VARIAS PORCENTAGENS DE PT E MnO_2	65
TABELA 7. 1– VALORES OBTIDOS PARA O COEFICIENTE MAGNETO-ELÁSTICO A PARTIR DO AJUSTE DAS CONSTANTES ELÁSTICAS COM A EQUAÇÃO 7.18 PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	158
TABELA 7. 2 – VALORES OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DAS CONSTANTES ELÁSTICAS COM A EQUAÇÃO 8.11 PARA AS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$	165
TABELA 7. 3 – PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS, DIELETRICAS E MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS DE $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, COM $x=0.0, 0.10, 0.20, 0.30$	170

Símbolos e abreviações

σ_{AC} condutividade elétrica AC

σ_C condutividade

ρ resistividade elétrica

ϵ permissividade elétrica

ϵ_0 permissividade elétrica do vácuo

Y admitância

Z impedância

C capacitância

d espessura

A área

ω frequência angular

τ tempo de relaxação

k_B constante de Boltzmann

G condutância

B susceptância

R resistência

T_N Temperatura de Neel

T_C Temperatura de Curie

c constante elástica

σ Tensão (stress)

S deformação (strain)

P polarização elétrica

M magnetização

E campo elétrico aplicado

M campo magnético aplicado

m susceptibilidade magnética AC

χ^E susceptibilidade elétrica

χ^M susceptibilidade magnética

γ coeficiente de difusividade da transição ferroelétrica

δ coeficiente de difusividade da transição ferroelétrica

τ tempo de relaxação

ζ expansão térmica

d^p coeficiente piezoelétrico

p coeficiente piroelétrico

c constante elástica

α_{ab} coeficiente de absorção

β coeficientes eletro-elásticos

g coeficientes magnetoelásticos

η coeficiente magnetoelétrico intrínseco

α coeficiente magnetoelétrico linear

ζ coeficiente magnetoelétrico quadrático

λ coeficiente magnetoelétrico quadrático

abreviações

ATD – análise térmica diferencial

FE – ferroelétricas/os

AFM – antiferromagnéticos/as

FM – ferromagnéticos/as

PM – paramagnético

PE – paraelétrico

ME - magnetoelétrico

WFM – “weak” ferromagnético (ferromagnetismo fraco)

PAT – picos de altas temperaturas

Introdução

A contínua e crescente demanda por dispositivos eletro-eletrônicos, com alto desempenho e cada vez maior versatilidade, tem acentuado o interesse no estudo e desenvolvimento de novos materiais que possam integrar duas ou mais propriedades físicas de alto interesse tecnológico. Materiais com estas características passaram recentemente a ser denominados *materiais multifuncionais* ou *materiais ativos/inteligentes* [1].

Por um lado, o estudo de materiais ferroelétricos remonta há quase um século e as teorias desenvolvidas buscam descrições para o efeito piezelétrico, para o estabelecimento da polarização espontânea, para as características da histerese ferroelétrica e da permissividade dielétrica e para a origem das 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)[2]. 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 (a partir do ano 2000), ressurgiu 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[3]. Pelo fato de

praticamente não terem sido investigados, em comparação aos ferromagnéticos e ferroelétricos, os materiais *magnetoelétricos* [4] têm ressurgido com grande destaque no começo deste século como uma nova classe de materiais *multifuncionais*. O potencial de aplicações desses materiais é enorme, porém, apesar disto, o efeito magnetoelétrico tem sido escassamente estudado em materiais cerâmicos monofásicos multiferróicos.

A habilidade de compreender e controlar este comportamento pode resultar em novas e importantes aplicações, tais como sensores, atuadores ou componentes de armazenamento de dados controlados, piezoeletricidade modulada por campo magnético ou piezomagnetismo modulado por campo elétrico. Dentro desse contexto materiais multiferróicos atualmente propiciam novos desafios para o domínio de processos de síntese de novos materiais, para a otimização das propriedades derivadas do acoplamento dos sistemas ferroelétricos e ferromagnéticos, para o desenvolvimento de dispositivos e desde o ponto de vista fundamental, para o modelamento de suas propriedades físicas.

Este trabalho visa contribuir para um melhor entendimento desses fenômenos através da síntese e a caracterização de materiais multiferróicos monofásicos, buscando prioritariamente uma descrição (qualitativa e quantitativa) da resposta magnetoelétrica, através do modelamento de propriedades a partir da proposição de novos modelos fenomenológicos e contribuições incrementais aos modelos correntes. Desde o ponto de vista de síntese, um dos objetivos deste trabalho foi buscar uma “sintonização”, em torno de temperatura ambiente, da coexistência dos ordenamentos (magnético e elétrico) de forma a obter materiais com resposta magnetoelétrica, com uma otimização das propriedades físicas.

O $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ é uma perovskita complexa que exibe à temperatura ambiente uma estrutura cúbica $\text{Pm}3\text{m}$, com os íons Pb no sítio A e os íons Fe^{3+} e W^{6+} ocupando aleatoriamente o sítio octaedral (sítio B). Apresenta um pico na permissividade dielétrica, em torno de $T_{\text{max}}=180$ K, com forte dispersão em frequência, característica de materiais relaxores. Monocristais de PFW apresentam dois ordenamentos magnéticos, em $T_{\text{N1}} \sim 350$ K e em $T_{\text{N2}} \sim 20$ K [5]. A temperatura de transição ferroelétrica é muito baixa para aplicações, porém, esta temperatura pode ser elevada através da adição de titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), de temperatura de transição ferroelétrica de 773 K aproximadamente [6], permitindo-nos manipular as temperaturas de transição ferroelétrica e antiferromagnética. Estas composições têm sido estudadas desde seu ponto de vista estrutural e elétrico, mas existem grandes controvérsias em quanto a suas propriedades magnéticas, e pouco se sabe de suas propriedades elásticas. Não existem trabalhos caracterizando o sistema como um multiferróico e magnetoelétrico e ainda, não existem trabalhos em magnetoelétrico monofásicos em geral investigando a dependência do acoplamento magnetoelétrico com as temperaturas e/ou ordem do estabelecimento dos ordenamentos, nem a influência do subsistema elástico neste acoplamento.

Com o intuito de contribuir para um melhor entendimento da solução sólida de PFW-PT foram caracterizadas as propriedades estruturais, magnéticas, ferroelétricas, dielétricas e anelásticas para determinar a qualidade das amostras e obter informação qualitativa e quantitativa sobre o acoplamento magnetoelétrico e as transições de fase em cada composição. Pelas várias técnicas usadas, este trabalho dividiu-se em capítulos individuais com estruturas quase independentes, onde em cada capítulo

desenvolvemos o estudo de uma propriedade caracterizada por uma técnica diferente. Assim, no Capítulo 1 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os multiferróicos, no capítulo 2 a metodologia de preparação das amostras, assim como suas propriedades estruturais e morfológicas, no capítulo 3 as propriedades dielétricas, elétricas e ferroelétricas das amostras, no capítulo 4 as propriedades magnéticas, no quinto capítulo as propriedades anelásticas, no sexto as propriedades dielétricas medidas na região de frequência de microondas e por último, no capítulo 7, reunimos as informações obtidas nos capítulos anteriores com o fim de caracterizar o acoplamento magnetoelétrico do material.

Referências Introdução

1. GUEST, J. R. *Int. J. of Solids and Structures*, v. 43, p. 7028–7047, 2006.
2. HILL, N. **Why are there so few magnetic ferroelectrics?** *J.Phys.Chem.B*, v. v.104, n. 29, p. .6694-6709, 2000.
3. BINEK, C. H.; DOUDIN, B. **Magnetolectronics with magnetoelectrics.** *J. Phys. Condens. Matter*, v.17, n. 2, p. 39-44, 2005.
4. SCHMID, H. **Magnetic Ferroelectric Materials**, *Ferroelectrics*, v. 162, p. 1411-1414, 1994.
5. IVANOV, S. A. *et al.* **Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.** *Materials Research Bulletin*, v. 39, p. 2317–2328, 2004.
6. MITOSERIU, L.; AL, E. **Structural study of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system,** *Materials Letters*, v. 59, p. 609-614, 2002.

Capítulo 1 – Introdução: Multiferróicos Magnetoelétricos

1.1- Materiais Multiferróicos

A eletricidade e o magnetismo foram combinados em uma disciplina comum no século XIX, através das equações de Maxwell. Porém, geralmente, os dois fenômenos são considerados separadamente devido a suas origens independentes: as cargas elétricas dos elétrons e íons são responsáveis pela eletricidade, enquanto que os spins dos elétrons governam as propriedades magnéticas. Porém, em alguns casos, ambos efeitos estão fortemente acoplados.

O estudo de meios magnetoelétricos teve início no final do século XIX e começo do século XX, e foi motivado pela descoberta de novos fundamentos físicos e potenciais aplicações tecnológicas. O acoplamento entre os efeitos/causas elétricos e magnéticos era em princípio linear, de modo que, a magnetização \mathbf{M} é proporcional ao campo elétrico \mathbf{E} , e a polarização elétrica \mathbf{P} é proporcional ao campo magnético \mathbf{H} [1].

Efeitos deste tipo foram propostos por CURIE em 1894 no seu artigo "*On symmetry in physical phenomena*", sem estender-se sobre o tema, sendo que o problema foi esquecido até 1922, quando várias investigações experimentais começaram a ser relatadas. O termo magnetoelétrico foi utilizado pela primeira vez por DEBYE (1926) para descrever o efeito magnetoelétrico linear e foi adotado por VAN VLECK (1932) e finalmente estabelecido por DZYALOSHINSKII (1959) [2], que mostrou que o efeito realmente deveria existir desde um ponto de vista teórico, e deveria ser encontrado no óxido de cromo, que é um material antiferromagnético. ASTROV [3](1960) fez a primeira observação do efeito em um único cristal de óxido de cromo e, desde então, o efeito tem sido estudado em uma ampla gama de materiais, incluindo as perovskitas complexas.

A finais do século XX e começos do século XXI surge na comunidade científica uma nova idéia: adicionalmente à resposta magnetoelétrica devida a aplicação de campos, podem existir sistemas com ordenamento elétrico e magnético *espontâneos* em um mesmo material, na ausência de campos elétricos e magnéticos, a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Estes materiais foram chamados por SCHMID de “*multiferróicos*” [4] e originalmente em sua definição incluía-se um terceiro tipo de ordenamento, a deformação espontânea, conhecida como ferroelasticidade.

Na Figura 1. 1 temos um esquema representando os parâmetros de ordem inerentes a cada um dos sistemas ferróicos, assim como possíveis acoplamentos entre eles. Os magnetoelétricos multiferróicos são um subgrupo dos materiais multiferróicos com propriedades de acoplamento entre os parâmetros de ordem magnético e elétrico.

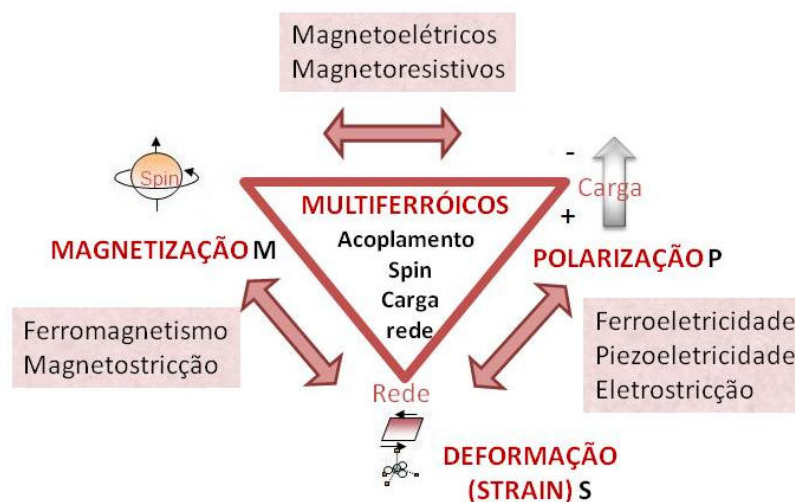


Figura 1. 1 – Parâmetros de ordem e acoplamento entre eles em um material multiferróico.

O prefixo “*ferro*” das três ordens “*ferróicas*” refere-se historicamente ao ferro (ferrum em latim) que mostra uma magnetização espontânea **M** que pode ser controlada por

um campo magnético aplicado. Geralmente, dizemos que os materiais ferromagnéticos possuem uma “magnetização reversível”. Analogamente, a polarização \mathbf{P} de um ferroelétrico pode ser controlada por um campo elétrico e a deformação ferroelástica por uma tensão mecânica aplicada. Na Figura 1. 2 apresentamos um esquema representativo destas três propriedades.

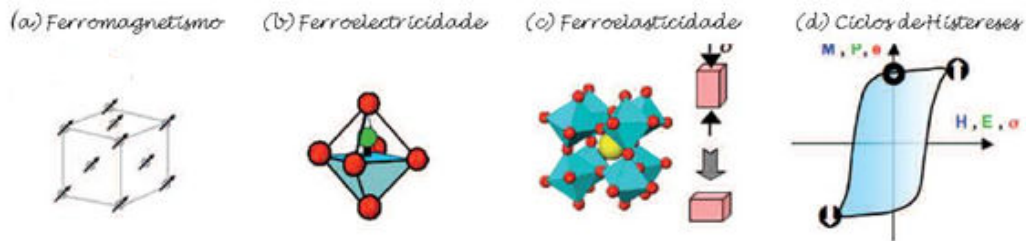


Figura 1. 2 – Materiais ferróicos. Adaptada de [5]

Materiais ferromagnéticos são conhecidos desde os anos 100 AC e apresentam magnetização espontânea reversível por um campo magnético aplicado em determinado intervalo de temperaturas. Essa 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. A origem microscópica do magnetismo é basicamente a mesma em todos os materiais magnéticos: a presença de elétrons localizados, nas camadas d ou f parcialmente cheias de metais de transição ou terras raras, que possuem um momento de spin, ou momento magnético [6]. A interação de troca entre estes momentos localizados nos dá a ordem magnética. A situação com os ferroelétricos é um pouco diferente. A subestrutura típica em materiais ferroelétricos é a estrutura perovskita, ABO_3 , representada na Figura 1. 2(b). 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 dessa polarização pode ser invertida por um campo elétrico aplicado. Neste tipo de estrutura, a polarização geralmente é dada pelo deslocamento relativo de um íon (Figura 1. 2 (b)) com respeito ao centro de cargas negativas [7]. Porém, existem várias fontes microscópicas de ferroeletricidade e, é de acordo com estas que se classificam os materiais multiferróicos [8] e, por isto, dedicaremos à ferroeletricidade um maior detalhamento na próxima seção. Analogamente aos ferromagnéticos, a polarização espontânea em um material aparece a uma temperatura T_C denominada temperatura de Curie ferroelétrica. A temperaturas superiores se diz que estamos em um estado paraelétrico.

A deformação ferroelástica tem sido considerada como uma propriedade ligada ao ferromagnetismo (magnetostricção) ou a ferroeletricidade (electrostricção), porém na década dos 70, começou a tratar-se como uma propriedade independente, controlável a partir de uma tensão mecânica externa σ [9]. A Figura 1. 2(c) representa o mecanismo microscópico da deformação espontânea ferroelástica, na ausência de tensão aplicada (stress) tendo com exemplo a perovskita SrTiO_3 . Assim como nas outras propriedades ferróicas, um stress externo pode modificar o ângulo das ligações octaédricas, e conseqüentemente, o estado macroscópico da deformação [5].

Como dissemos anteriormente, a propriedade em comum destes três tipos de ordenamentos é a existências de ciclos de histereses, que descrevem o controle de quantidades físicas macroscópicas (magnetização, polarização e deformação) a partir de campos externos aplicados (magnético, elétrico e mecânico), ressaltando-se duas características principais: a propriedade macroscópica permanece diferente de zero mesmo para campos nulos (magnetização, polarização ou deformação remanente) e a reversibilidade das propriedades físicas a partir da inversão dos campos. Isto se ilustra na Figura 1. 2(d).

Atualmente, um pouco por razões históricas, a palavra *multiferróico* se aplica predominantemente à coexistência das fases ferroelétrica e ferromagnética, considerando o parâmetro elástico como um parâmetro de certa forma intrínseco a cada sistema, e “mediador” de ambos, como explicaremos mais adiante. Neste

trabalho seguiremos esta tendência. Porém, vale aqui ressaltar que materiais ferroelétricos - ferroelásticos têm sido extensivamente estudados e são origem de muitas aplicações, como o caso do PZT, no qual o acoplamento entre a deformação e a polarização leva a um alto coeficiente piezoelétrico, maior que no quartzo, por exemplo [10].

Por outro lado, também se tem estendido a “definição” para abarcar as ordens antiferróicas: antiferroeletricidade e antiferromagnetismo, e muitas vezes a terminologia também inclui outros ordenamentos magnéticos como o ferrimagnetismo ou a presença de múltiplos ordenamentos simultâneos, terminando por contemplar todo material que possui ordenamento (anti)ferroelétrico e algum tipo de ordenamento magnético.

Existem duas razões principais deste começo “tardio” de estudo dos materiais multiferróicos: a primeira é que a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo é muito rara [8] e a segunda é que geralmente o efeito magnetoelétrico obtido é baixo e somente acontece a baixas temperaturas. Em princípio, a ferroeletricidade e o magnetismo seriam mutuamente excludentes, já que a presença de elétrons nos orbitais d dos metais de transição que favorecem o ferromagnetismo inibe a hibridização com os orbitais p dos anions oxigênicos circundantes e, assim, o deslocamento dos cátions, necessário para a ferroeletricidade. Bons ferroelétricos geralmente contêm íons como Ti^{4+} , Ta^{+5} ou W^{+6} , com a camada d vazia. Este problema é conhecido como “*problema d^0 vs d^n* ”. Na próxima subseção trataremos estes dois problemas.

1.2- Como combinar ferroeletricidade e magnetismo: diferentes tipos de Multiferróicos

Como dissemos anteriormente, a origem microscópica do magnetismo é basicamente a mesma para todos os materiais magnéticos: a presença de elétrons localizados nas camadas parcialmente preenchidas de metais de transição ou terras raras, que tem um momento de spin ou momento magnético, interagindo entre si. No caso da ferroeletricidade, existem várias fontes microscópicas que geram este tipo de ordenamento e, de acordo com estas fontes, se classificam os materiais multiferróicos. Existem dois grandes grupos de multiferróicos, denominados “tipo I” e “tipo II”, onde os da primeira classe se subdividem em quatro classes principais. Multiferróicos do tipo I são materiais onde a ferroeletricidade e o magnetismo tem diferentes fontes e aparecem independentemente um dos outro, porém pode existir algum acoplamento entre eles, enquanto que os do tipo II, a ferroeletricidade está relacionada com o estabelecimento do ordenamento magnético, implicando em um forte acoplamento entre os parâmetros elétricos e magnéticos.

1.2.1 – Multiferróicos tipo I

Esses multiferróicos são os mais antigos e numerosos. Geralmente são bons ferroelétricos, com alta polarização espontânea, porém o acoplamento entre a ordem magnética e ferroelétrica é geralmente fraco. Na maioria dos casos a ferroeletricidade aparece a maiores temperaturas que o ordenamento magnético.

Os materiais pertencentes a este grupo são os de mais fácil manipulação para aumentar a resposta magnetoelétrica assim como controlar outras propriedades e podem dividir-se em quatro classes principais:

✓ **Perovskitas Multiferróicas:** as ordens magnéticas e ferroelétricas estão associadas a dois tipos diferentes de cátions distribuídos no sítio B [11]. Perovskitas complexas da forma $A(B_1B_2)O_3$ com íons d^0 e d^n solucionariam o problema de “exclusão” de ambos os ordenamentos. A ferroeletricidade é gerada pela mudança de posição dos íons dos metais de transição do centro das ligações octaédricas com os oxigênios, usando os seus estados d vazios (Ver Figura 1. 3 (a)). Este é o caso do $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ e do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. As desvantagens destes multiferróicos é que apesar de terem propriedades magnéticas e ferroelétricas boas, o acoplamento entre elas pode ser fraco, e o intervalo onde ambas as fases coexistem pode ser pequeno e a baixas temperaturas.

✓ **Ferroeletricidade por “par de elétrons” (lone pairs):** Esse caráter especial faz com que aconteça uma forte hibridização entre os orbitais s e p de átomos, geralmente de oxigênio e chumbo ou bismuto que, por sua vez, contribui para uma forte distorção da célula unitária, gerando a ferroeletricidade [12] (Figura 1. 3 (b)). Sendo assim, com o aumento da distorção das células unitárias, suas polarizações tendem a ser altas (da ordem de até $100\mu C$ em monocristais [9]), apesar da alta condutividade, porém o momento magnético tende a ser baixo. Este é o caso de materiais com o $BiFeO_3$ e o $PbVO_3$.

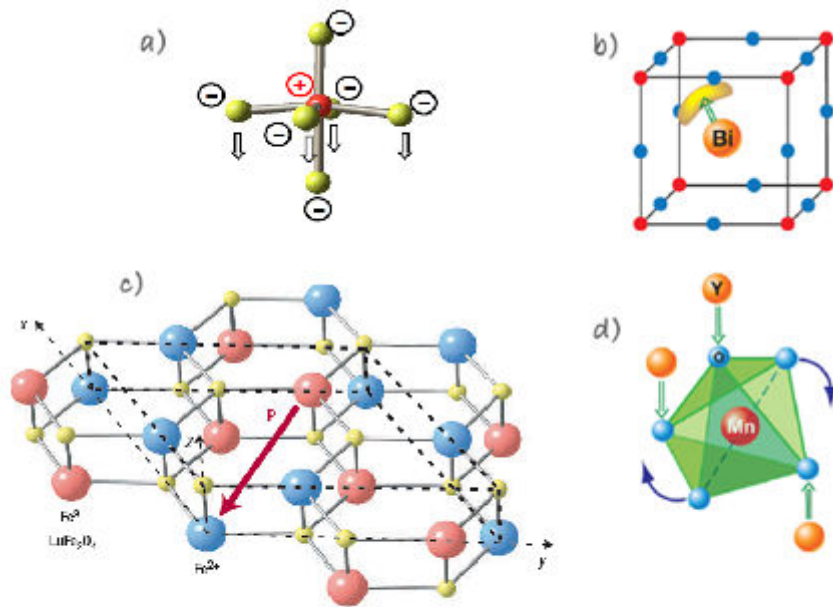


Figura 1. 3 – Tipos de ferroeletricidade: (a) displacivos, (b) lone pair (c) ordenamento de cargas, (d) Ferroeletricidade geométrica [13].

✓ **Ferroeletricidade por “ordenamento de cargas” ou “ferroeletricidade eletrônica” (charge ordering):** Um mecanismo que pode levar à ferroeletricidade pode ser o ordenamento de carga, muitas vezes observado em compostos de metal de transição, especialmente os que contêm íons de metal de transição com diferente valência, por exemplo, as ferritas de Lutécio (LuFe_2O_4), onde encontramos íons de Fe^{+3} e Fe^{+2} na mesma proporção. Se, depois de um ordenamento de carga, ambos os sítios e as ligações resultam ser não equivalentes, isto pode levar à ferroeletricidade [9]. Uma representação se observa na Figura 1. 3 (c).

✓ **Ferroeletricidade “geométrica”:** Em multiferróicos geométricos, a ferroeletricidade tem a sua origem na topologia da estrutura química, e é dada por efeitos de tamanho iônicos. Em contraste com os outros tipos de ferroeletricidade, esta não apresenta nenhum tipo de hibridização, efeitos de cargas ou transferência de

carga entre anions e cátions [9]. O primeiro material identificado como um ferroelétrico geométrico foi a manganita hexagonal YMnO_3 [14], ilustrado na Figura 1. 3 (d). A ferroeletricidade em YMnO_3 surge da rotação das pirâmides de MnO_5 separadas por planos triangulares bidimensionais de Y. Por causa da topologia de diferentes íons carregados na rede, esta rotação leva à polarização ferroelétrica.

1.2.2 – Multiferróicos tipo II

Os multiferróicos do tipo II são aqueles onde a ferroeletricidade aparece conjuntamente com o ordenamento magnético. Exemplos destes materiais são o TbMnO_3 e o $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_3$ [11]. A ferroeletricidade nesses dois materiais resulta de uma quebra de simetria de inversão que cria um eixo polar (Figura 1. 4). A ordem magnética e a ferroeletricidade estão diretamente ligadas porque não há polarização ferroelétrica sem ordem magnética.

As principais questões são: como o ordenamento magnético pode induzir a ferroeletricidade e qual papel é o da frustração. O acoplamento entre a polarização elétrica e magnetização é regido pelas simetrias destes dois parâmetros de ordem, que são muito diferentes. A polarização elétrica P e o campo elétrico E sofrem uma mudança de sinal na inversão de todas as coordenadas, $r \rightarrow -r$, mas permanecem invariantes na reversão do tempo, $t \rightarrow -t$. A magnetização M e o campo magnético H se transformam precisamente no caminho oposto: uma inversão espacial deixa-os inalterados, ao passo que as reversões do tempo trocam de sinal. Devido a essa diferença em propriedades de transformação, o acoplamento linear entre (P, E) e (M, H) , descrito pelas equações Maxwell só é possível quando estes vetores variam tanto no espaço como no tempo: por exemplo, derivadas espaciais de E são proporcionais a derivadas no tempo de H e vice-versa. O acoplamento entre P e M estático só pode ser não-linear. O acoplamento não-linear depende da interação entre carga, spin, orbital e rede. Ele está sempre presente nos sólidos, embora geralmente seja fraco. Se pode induzir a polarização em um estado ordenado magneticamente, depende fundamentalmente da dependência espacial. Aqui é onde a frustração vem à tona. Sua

função é induzir variações espaciais na magnetização. O período de estados magnéticos nos sistemas frustrados depende das competições entre as interações magnéticas. Como qualquer outro ordenamento magnético, a espiral magnética quebra espontaneamente a simetria de inversão temporal. Além disso, quebra a simetria de inversão espacial, pois a mudança do sinal de todas as coordenadas inverte a direção da rotação dos spins na espiral. Ou seja, uma modificação na simetria da ordem magnética pode dar origem ou suprimir a ferroeletricidade. Do ponto de vista do mecanismo do comportamento deste tipo de multiferróicos, podemos subdividi-los em dois grupos: aqueles em que a ferroeletricidade é causada por um determinado tipo de espiral magnética e aquelas em que a ferroeletricidade aparece até mesmo para estruturas magnéticas colineares.

Multiferróicos do tipo espiral :

A maioria dos multiferróicos do tipo II pertence a este subgrupo [15]. A ferroeletricidade aparece em conjunto com uma fase em espiral magnética, na maioria dos materiais [16] do tipo ciclóide. Este é o caso do TbMnO_3 [11], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [17] e MnWO_4 [18]. No TbMnO_3 abaixo de $T_{N1} = 41 \text{ K}$, a estrutura magnética tem uma densidade de onda de spin senoidal, onde todos os spins apontam na mesma direção, mas o valor do momento local varia periodicamente no espaço (Figura 1.4 a), mantendo o momento total igual a zero. Abaixo da temperatura de ordenamento, $T_N = 28 \text{ K}$, o spin do Mn gira varrendo uma ciclóide.

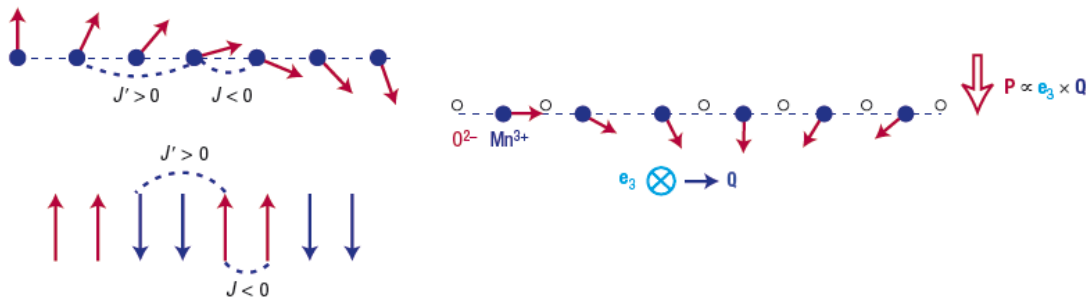


Figura 1. 4 – A ferroeletricidade nos materiais multiferróicos do tipo II de estrutura espiral resulta de uma estrutura em espiral magnética que quebra a simetria de inversão e cria um eixo polar.

Em uma espiral cicloidal a polarização, P é dada por [16]:

$$P \sim \vec{r}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \sim [\vec{Q} \times \vec{e}] \quad (1.1)$$

onde \vec{r}_{ij} é o vetor de ligação entre os spins vizinhos \vec{S}_i e \vec{S}_j , \vec{Q} é o vetor de onda que descreve a espiral, e $\vec{e} \sim \vec{S}_i \times \vec{S}_j$ é a direção do eixo de rotação (Figura 1. 4 (b)). O mecanismo microscópico da polarização está ligado com a interação spin-órbita.

Diferentes ordens magnéticas competindo entre si favorecem o aparecimento desta ferroeletricidade induzida, e geralmente acontece a muito baixas temperaturas.

Multiferróicos com estruturas magnéticas colineares

O segundo grupo de materiais com ferroeletricidade induzida por magnetismo são aqueles em que esta aparece em estruturas magnéticas colineares, ou seja, com todos os momentos magnéticos alinhados ao longo de um determinado eixo, sem a necessidade de envolvimento da interação spin-órbita. A polarização pode aparecer nesses materiais, como consequência de “exchange-stricção”, ou magnetoelasticidade, porque o acoplamento magnético varia de acordo com as posições atômicas.

Um exemplo conceitualmente simples de como spins colineares podem induzir a ferroeletricidade é uma cadeia de spin frustrado com interações FM e

AFM concorrentes. Se devido à frustração as cargas de íons magnéticos ao longo da cadeia ou os octaedra de oxigênio sofrem pequenos deslocamentos, este pode produzir quebras de simetria de inversão, induzindo polarização elétrica. Como no caso das espirais magnéticas, íons são deslocados por exchange-estricção, que reduz as ligações entre spins paralelos e antiparalelos. A “exchange-estricção” neste caso pode causar o deslocamento de íons de oxigênio perpendicular às ligações Mn-Mn, no caso das manganitas que é o mais comum, o que produz uma polarização na direção da mudança, como se observa na figura abaixo.

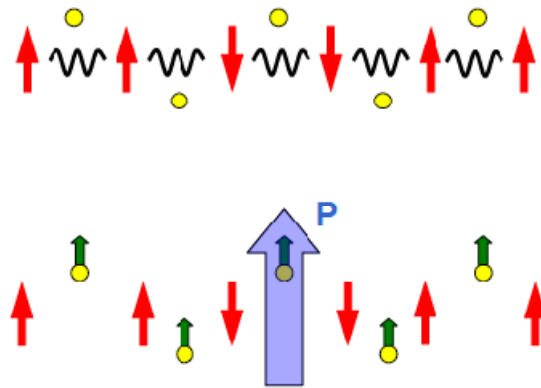


Figura 1. 5 – Polarização gerada por “exchange-estricção”, ou magnetoelasticidade, em materiais multiferróicos do tipo II com estrutura colinear.

1.3- Acoplamento Magnetoelétrico

LANDAU e LIFSHITS [19] apontaram a possível existência em materiais ordenados magneticamente de uma polarização proporcional à intensidade de um campo magnético aplicado ou de uma magnetização proporcional à intensidade de campo elétrico aplicado (acoplamento magnetoelétrico linear). O efeito magnetoelétrico linear foi tratado por DZYALOSHINSKII desde o ponto de vista das simetrias magnéticas

[2]. Materiais ordenados magneticamente que mostram efeito magnetoelétrico (ME) linear são geralmente conhecidos como magnetoelétricos. Muitos estudos têm sido feitos para estudar este efeito linear e, nos anos recentes, também os não lineares. Os multiferróicos magnetoelétricos se distinguem dos demais materiais magnetoelétricos por possuir efeito ME espontâneo em adição ao efeito magnetoelétrico induzido por campos externos aplicados (Figura 1. 6).

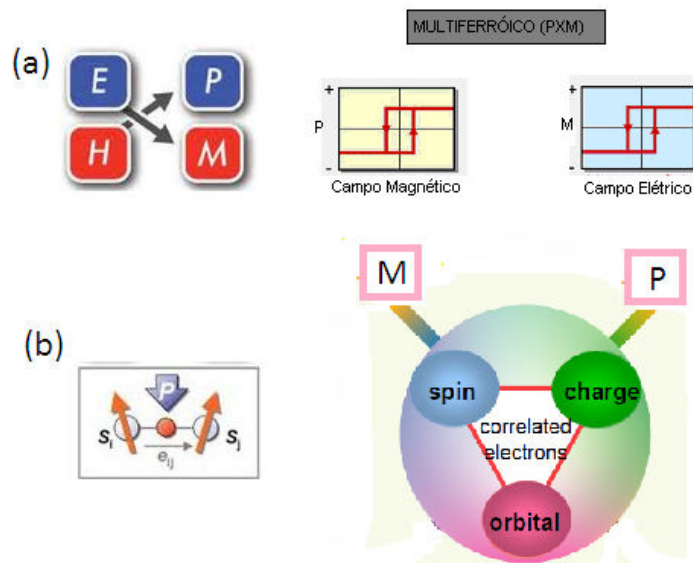


Figura 1. 6 – (a) Efeito Magnetoelétrico em presença de campos (b) efeito magnetoelétrico espontâneo.

Esse efeito é causado pela existência de momento elétrico (polarização ferroelétrica) e momento magnético espontâneo. A existência desse momento “intrínseco” nos leva a várias diferenças com respeito aos magnetoelétricos não multiferróicos. A primeira dessas diferenças envolve a energia da interação magnetoelétrica em cada caso. Em cristais magneticamente ordenados, porém não multiferróicos, a energia ME é induzida por campos externos ($\sim 10^4 \text{V/cm}$), que perturbam fracamente os spins magnéticos. Agora, se uma polarização aparece de forma espontânea em um cristal

magnético, os spins são perturbados fortemente pelo campo elétrico “interno”, da ordem de 10^8 V/cm [20]. A energia ME gerada neste caso é da ordem da energia de troca. Evidências experimentais mostram que a energia ME gerada em um multiferróico é da ordem da energia FE ou da intrínseca de spin [21].

Nos materiais monofásicos, todavia persistem controvérsias quanto aos mecanismos e sistemas que contribuem para o acoplamento magnetoelétrico efetivo [22]. A seguir, faremos uma breve descrição dos tipos de acoplamentos magnetoelétricos em multiferróicos e das energias envolvidas.

1.3.1 – Natureza do acoplamento magnetoelétrico intrínseco

Em torno das temperaturas de transição ferroelétrica e magnética consideramos que a energia livre pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = F_{el}(P) + F_s(S) + F_{mag}(M) + F_c(P, M, S). \quad (1.2)$$

Onde F_{el} e F_{mag} são as energias livres de Landau expressas em termos de potências nos parâmetros de ordem P e M , respectivamente, F_s é a energia elástica associada com deformações e F_c é a energia de acoplamento entre o “strain” (deformação) S e os parâmetros de ordem magnético (M) e elétrico (P).

$$F = \frac{1}{2}cS^2 + \frac{1}{2}a_2P^2 + \frac{1}{4}a_4P^4 + \frac{1}{2}b_1M^2 + \frac{1}{4}b_2M^4 + g_1SM^2 + g_2S^2M^2 + \beta_1P^2S + \beta_2S^2P^2 \quad (1.3)$$

O primeiro termo corresponde à energia livre elástica para um meio elástico anisotrópico, c é a constante elástica (stiffness), o segundo e terceiro termo à energia livre elétrica, o quarto e o quinto à magnética, onde a_2 , a_4 , b_1 e b_2 são constantes relacionadas com as susceptibilidades elétricas e magnéticas. Para escrever um potencial na região de transição de fase antiferromagnética consideramos duas subredes, A e B [23],

$$F(M_A, M_B) = \frac{\alpha_1}{2} (M_A^2 + M_B^2) + \alpha_2 M_A M_B + \frac{\beta}{4} (M_A^4 + M_B^4), \quad (1.4)$$

onde M_A e M_B são as magnetizações das sub-redes magnéticas, α_1, α_2 e β são constantes que dependem fracamente da temperatura, com exceção de α_1 . Porém, neste tipo de materiais $M_A = -M_B = M$, e os termos podem ser re-arranjados para obter a energia livre na forma mostrada em 1.3.

Em adição aos mecanismos mencionados acima, a energia magnetoelástica, proveniente do acoplamento via strain entre os parâmetros elétricos e magnéticos, é também uma fonte de energia importante para o acoplamento ME. A existência do subsistema elástico leva que a ordem FE venha acompanhada de electrostricção, que provoca variações nas dimensões do material, que, por sua vez, por interações magnetostrictivas, altera o estado magnético; e vice versa.

Temos então os termos correspondes à energia magnetoelástica e a eletroelástica. Para o termo de acoplamento magnetoelástico, a simetria de inversão temporal impõe uma dependência quadrática do parâmetro de ordem magnético [24,25], portanto, o potencial pode escrever-se a partir do “strain” S em termos de potências do strain e da magnetização como nos termos sexto e sétimo da equação 1.3.

A energia livre para o acoplamento entre os parâmetros elásticos e elétricos pode se escrever como em [26], representada pelos termos em S e P na equação 1.3, correspondendo-se aos termos oitavo e nono da equação 1.3.

E, por último, temos a contribuição magnetoelétrica $F_c(M, P)$ em ausência de campos. Em principio, a fonte da energia magnetoelétrica é a interação electro-magneto-elástica que aparece como resultado de pequenas mudanças nas dimensões do cristal na região de transição de fase que modificam os estados elétricos e magnéticos. Neste caso, na região do estabelecimento do ordenamento magnético, a energia magnetoelétrica provem de mudanças no estado magnético, que, como resultado da magnetostricção, provoca mudanças nas dimensões do cristal, e, por electrostricção (ou piezoelectricidade) levam a variações no estado elétrico, como vimos na seção

anterior. Ou seja, o acoplamento entre os parâmetros elétricos e magnéticos é dado via strain.

Isto pode demonstrar-se minimizando a energia livre com respeito ao strain em condições de equilíbrio, ($\frac{\partial F(M,P,S)}{\partial S}=0$), tomando os termos quadráticos na polarização e na magnetização nas equações acopladas acima. Assumindo um mínimo no potencial termodinâmico, o strain adquire a forma:

$$S = -\frac{1}{c}(\beta_1 P^2 + g_1 M^2), \quad (1.5)$$

que substituindo na equação da energia livre (1.3) a contribuição à energia ME é obtida por um termo quadrático nos momentos, onde no caso de materiais FE policristalinos o acoplamento magnetoelétrico intrínseco nos materiais monofásicos nos dá uma contribuição do tipo [27]

$$F_S(M, P) = \eta M^2 P^2 \quad (1.6)$$

onde η é uma combinação dos coeficientes electro-elásticos (β) e magneto-elásticos (g), $\eta \approx c^{-1}\beta_1 g_1^1$.

Em ordens de grandeza se pode demonstrar-se que temos $F_{ME} \sim c S_M S_E$, onde S_E é a electrostricção e S_M a magnetostricção. Vemos, portanto, que a energia de interação magnetoelastroelástica joga um papel importante em materiais com eletrostricção e magnetostricção altas. Em materiais que contém íons terras raras, por exemplo, a contribuição total à energia livre dada pelo acoplamento magnetoelétrico é da ordem de $F_{ME} \sim 10^2 \text{N/cm}^2$. Ou seja, em materiais com altas magnetostricções e eletrostricções, se espera uma alta contribuição ao acoplamento magnetoelétrico dada pelo acoplamento com o strain.

Acoplamento magnetoelétrico devido à presença de campos (extrínseco)

Em princípio, muitas questões sobre as relações termodinâmicas e o efeito de campos em multiferróicos ainda estão em aberto. Teoricamente, tem-se definido a

¹ Este desenvolvimento foi feito originalmente para monocristais, e o coeficiente magnetoelétrico resulta na formulação original em uma combinação das constantes a , b , g e β .

susceptibilidade magnetoelétrica, que define a variação da polarização devido à ação de campos magnéticos (χ^{EM}) ou a variação da magnetização devido à ação de campos elétricos (χ^{ME}).

Para um material monofásico podemos descrever o acoplamento magnetoelétrico na presença de campos externos através da teoria de Landau escrevendo a energia livre do sistema (F) em termos de um campo magnético H de componentes H_i , e de um campo elétrico E de componentes E_i [28]:

$$F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\lambda_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots, \quad (1.7)$$

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.

Podemos obter tanto a polarização elétrica como a magnetização do sistema a partir da derivação parcial da energia livre F dada em 1.7. Assim, têm-se as expressões

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \mathbf{P}_{i(s)} + \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \mathbf{E}_j + 2\alpha_{ij} \mathbf{H}_i + \zeta_{ijk} \mathbf{H}_i \mathbf{E}_j + \lambda_{ijk} \mathbf{H}_j \mathbf{H}_k + \dots \quad (1.8)$$

$$\mathbf{M}_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \mathbf{M}_{i(s)} + \frac{1}{2} \mu_{ij} \mathbf{H}_j + 2\alpha_{ij} \mathbf{E}_j + \zeta_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \lambda_{ijk} \mathbf{E}_i \mathbf{H}_j + \dots \quad (1.9)$$

A partir das equações 1.8 e 1.9 se observa que, tanto a polarização quanto a magnetização total do sistema, apresentam contribuições da polarização e da magnetização espontânea, da polarização (magnetização) induzida pelo campo elétrico (campo magnético), e as contribuições de efeito cruzado, onde campos magnéticos (elétricos) geram polarização elétrica (magnetização).

Fazendo $E=0$ na equação (1.8), e, $H=0$ na (1.9), se obtém a dependência da polarização elétrica com o campo magnético e da magnetização com o campo elétrico, que caracterizam o efeito magnetoelétrico, onde tal efeito apresenta termos lineares e quadráticos com o campo.

O termo de acoplamento linear α é dominante em materiais que apresentam alta permissividade elétrica e alta susceptibilidade magnética [29] e precisa da aplicação de altos campos para ser detectado. Várias técnicas podem ser aplicadas para a caracterização do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico linear. Tais técnicas podem ser baseadas na detecção de cargas elétricas induzidas nas superfícies de materiais magnetoelétricos sob aplicação de campos magnéticos, ou pela variação da magnetização pela ação de campos elétricos [30].

Já quanto ao acoplamento quadrático (λ e ζ), não existem na literatura muitos trabalhos que demonstrem tal efeito de uma forma clara, por ser de muito menor magnitude que o efeito linear e ser desprezado ao se medir o efeito magnetoelétrico “resultante”.

Por último, ainda sob aplicação de campos elétricos e magnéticos, temos o efeito piezomagnetoelétrico, que consiste na aparição de uma deformação S_{ik} devido à ação simultânea de campos elétricos e magnéticos [20]:

$$S_{ih}^{ME} = \pi_{ihjl} E_j H_l \quad (1.10)$$

O coeficiente piezomagnetoelétrico está relacionado com o coeficiente piezoelétrico d_{ikj} e com os coeficientes magnetostrictivos q_{ihl} pelas equações

$$\pi_{ihjl} = \frac{\partial d_{ikj}}{\partial H_l} = \frac{\partial q_{ihl}}{\partial E_j}. \quad (1.11)$$

Estas relações são verificadas experimentalmente medindo os módulos piezoelétricos em um campo magnético aplicado, ou os coeficientes magnetostrictivos em um campo elétrico.

1.4 – Transições de fase

Quando o resfriamos, o material ferroelétrico pode sofrer uma transição de fase, acompanhada pelo surgimento da polarização espontânea e por uma mudança na

simetria do cristal. A temperatura em que isto acontece é chamada de ponto de Curie (T_{CFE}).

Existe uma forte analogia entre o ferromagnetismo e a ferroeletricidade. Como dissemos anteriormente, qualquer sólido que possui interações magnéticas deve ter cátions de metais de transição ou terras raras com elétrons na camada d ou f incompletas. O momento magnético destes elétrons desemparelhados surge do spin do elétron e do movimento orbital deste em torno ao núcleo. 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.

A magnetização espontânea depende da temperatura e se anula a uma temperatura T_C denominada temperatura de Curie ferromagnética. A $T = T_C$ o material apresenta uma transição de fase ferromagnética paramagnética.

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, os materiais antiferromagnéticos apresentam a temperatura $T \cong T_N$ uma transição de fase antiferromagnética paramagnética. Para mais detalhes sobre materiais FE e FM, assim como sobre suas transições de fase, ver Apêndice A. As dependências da susceptibilidade elétrica e magnéticas com a temperatura se encontram representadas na figura abaixo.

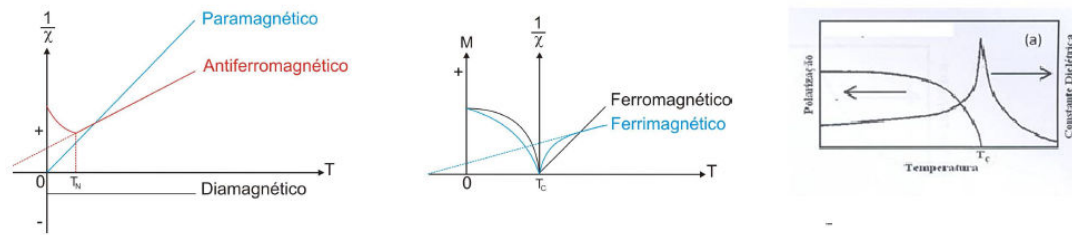


Figura 1. 7 – Dependência com a temperatura da (a) Susceptibilidade magnética segundo o ordenamento magnético: Paramagnético, Ferromagnético, Antiferromagnético, Ferrimagnético e Diamagnético; (b) Polarização e constante dielétrica em um material ferroelétrico.

1.6- Referências

1. FIEBIG, M. **Revival of the magnetoelectric effect.** *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 38, n. 8, p. R123-R152, 2005.
2. DZYALOSHINSKII, I. E. **On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 10, n. 3, p. 628-629, 1960.
3. ASTROV, D. N. **The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnets.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 11, n. 3, p. 708-709, 1960.
4. SCHMID, H. **Magnetic Ferroelectric Materials.** *Bulletin of Materials Science*, v. 17, n. 7, p. 1411-1414, 1994.
5. KREISEL. **MULTIFERROICS: The challenge of coupling magnetism and ferroelectricity** *Europhysics News* v. 40, n. 5, p. 17-20, 2009.
6. BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter.* Oxford New York: Oxford University Press Inc., New York, 2001.
7. SHIRANE, F. J. A. G. *Ferroelectric Crystals.* New York: Dover Publications, 1993.

8. HILL, N. A. **Why are there so few magnetic ferroelectrics?** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
9. KHOMSKII, D. I. **Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, n. 1, p. 1-8, 2006.
10. FIEBIG, M.; SPALDIN, N. A. **Current trends of the magnetoelectric effect.** *European Physical Journal B*, v. 71, n. 3, p. 293-297, 2009.
11. KENZELMANN, M. *et al.* **Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO₃.** *Physical Review Letters*, v. 95, n. 8, p. 087206-087209, 2005.
12. HILL, N. A.; FILIPPETTI, A. **Why are there any magnetic ferroelectrics?** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 242, p. 976-979, 2002.
13. KHOMSKII, D. **Classifying multiferroics: Mechanisms and effects.** *Physics 2*, v. 20, 2009.
14. VAN AKEN, B. B. *et al.* **The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃.** *Nature Materials*, v. 3, n. 3, p. 164-170, 2004.
15. MOSTOVOY, M. **Ferroelectricity in spiral magnets.** *Physical Review Letters*, v. 96, n. 6, p. 067601-067604, 2006.
16. KIM, J. H. *et al.* **Spiral spin structures and origin of the magnetoelectric coupling in YMn₂O₅.** *Physical Review B*, v. 78, n. 24, p. 245115-245224, 2008.
17. LAWES, G. *et al.* **Magnetically driven ferroelectric order in Ni₃V₂O₈.** *Physical Review Letters*, v. 95, n. 8, p. 087205-087208, 2005.
18. HEYER, O. *et al.* **A new multiferroic material: MnWO₄.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 18, n. 39, p. L471-L475, 2006.

19. LANDAU. *Electrodynamics of continuous media*. Moscow: Fizmatgiz, 1959.
20. SMOLENSKII G. A., C. I. E. **Ferroelectromagnets**. *Usp. Fiz. Nauk*, v. 137, p. 415-448, 1982.
21. SMOLENSK.GA *et al.* **Magnetically Ordered Ferroelectrics**. *Helvetica Physica Acta*, v. 41, n. 6-7, p. 1187, 1968.
22. BLINC, R. **Magnetolectric effect in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$** *Ferroelectrics*, v. 349, p. 16-20, 2007.
23. BELOV, K. P. *et al.* **Internal Friction Anomalies in Ferromagnets and Antiferromagnets near the Curie Point**. *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 5, p. S153-S156, 1960.
24. BLINC, R. *et al.* **Electron paramagnetic resonance of magnetolectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$** . *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 3, p. 033901-1-033901-5, 2007.
25. POIRIER, M. *et al.* **Magnetoelastic coupling in hexagonal multiferroic YMnO_3 using ultrasound measurements**. *Physical Review B*, v. 76, n. 17, p. 174426-1-174426-6, 2007.
26. FARIA, T. T. A. *et al.* **Ultrasonic and dielectric investigation of the (Sr, pb) TiO_3 -SPT ferroelectric ceramics**. *Ferroelectrics*, v. 336, p. 161-167, 2006.
27. MITSEK, A. I.; SMOLENSKII, G. A. **Thermodynamic Theory of Piezoferrromagnetism**. *Soviet Physics-Solid State*, v. 4, n. 12, p. 2620-2627, 1963.
28. EERENSTEIN, W. *et al.* **Multiferroic and magnetolectric materials**. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.

29. SMOLENSKII, G. A.; CHUPIS, **Ferroelectromagnets**, I. E. *Sov. Phys. Usp.*, v. 137, p. 415-448, 1982.

30. DUONG, G. V. **“The Lock-in Technique for Studing Magnetolectric Effect”**. *J. Mag. Mag. Mat.*, v.316, p. 390-393, 2007.

Capítulo 2 - Síntese, estrutura e propriedades da solução sólida PFW-PT

2.1 - Introdução

Nos últimos anos, perovskitas baseadas em chumbo tem sido extensivamente estudadas devido à sua alta aplicabilidade: dispositivos baseados em materiais piezoelétricos, eletrostrictivos, piezoelétricos e piroelétricos, capacitores multicamadas, etc . Isto é possível devido à alta polarizabilidade do chumbo, baixas temperaturas de sinterização, alta constante dielétrica, e a possibilidade de modificações das suas propriedades físicas e químicas devido a sua simplicidade estrutural. Esta última propriedade levou ao surgimento do estudo de materiais da forma $A(B_1B_2)O_3$ a meados dos anos 50, com a possibilidade de coexistência de propriedades ferroelétricas relaxoras e magnéticas, chamando estes materiais de “ferroelétricos ordenados magneticamente” ou “ferroeletromagnéticos” [1,2]. Hoje, são conhecidos como *multiferróicos*.

O tungstenato de ferro e chumbo, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW), foi sinterizado por primeira vez por SMOLENSKII em 1962 [3], exibindo ambas essas propriedades. Em uma estrutura perovskita com simetria $Pm\bar{3}m$, os íons de chumbo se encontram ocupando o sítio A, enquanto os íons Fe^{+3} e W^{+5} ocupam aleatoriamente o sítio B, como ilustra a Figura 2. 1.

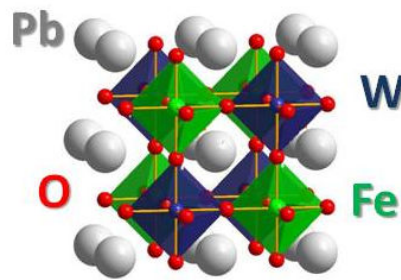


Figura 2. 1 - $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$: perovskita complexa.

Como dissemos na seção 1.1, a maioria dos materiais multiferróicos apresenta a coexistência de ambos os ordenamentos a baixas temperaturas, principalmente devido às baixas temperaturas de estabelecimento do ordenamento magnético. No PFW, a existência de íons de Fe^{+3} ($3d^5$) no sítio B com uma ocupação de 66.7% possibilita um ordenamento magnético a altas temperaturas, $T_N \sim 350\text{K}$, enquanto que, em escala microscópica, nanoregiões polares são esperadas devido às flutuações composicionais, dando origem ao comportamento relaxor a menores temperaturas ($T_{\text{CFE}} \sim 180\text{K}$). Ou seja, o PFW é multiferróico a temperaturas inferiores a 180K, que ainda pode ser baixa para aplicações. Em particular, cerâmicas de tungstenato de ferro e chumbo ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PFW) tem sido estudadas para aplicações como dielétrico para capacitores por possuir alta permissividade dielétrica, com propriedades relaxoras e baixas temperaturas de sinterização (menores que 900°C) [4].

As temperaturas de transição ferroelétrica e antiferromagnética podem ser modificadas através da adição de titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), de temperatura de transição ferroelétrica de 773 K aproximadamente [5], formando a solução sólida $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PFW-PT).

Estes materiais têm sido estudados na forma de monocristal e cerâmica, desde seu ponto de vista dielétrico e estrutural [5,6,7,8,9,10], mas pouquíssimos estudos têm sido feitos desde seu ponto de vista magnético, ferroelétrico e multiferróico. Diferentes dependências da variação de T_{M1} com a concentração de PT têm sido

observadas para materiais mono e policristalinos, e ainda entre cerâmicas preparadas por métodos diferentes [11,12], enquanto que as únicas evidências apresentadas para o acoplamento magnetoelétrico nestes materiais são proporcionadas a partir de dados inconclusivos que serão discutidos neste trabalho [13].

Não existem precedentes na literatura da quantificação deste efeito e ainda, do estudo da influência do strain nas transições de fase e no acoplamento magnetoelétrico para este sistema (assim como para nenhum multiferróico monofásico).

As propriedades magnéticas e ferroelétricas estão altamente relacionadas com a estequiometria e homogeneidade da amostra. Para que estas propriedades sejam intensificadas estes materiais devem apresentar alta densificação e baixa condutividade elétrica. Alta condutividade e altas perdas dielétricas são provenientes da existência de Fe^{2+} e vacâncias de oxigênio originados no processo de síntese assim como da existência de fase pirocloro. O PFW possui fator de tolerância relativamente alto (1.007), o que favorece a formação da fase perovskita pura, minimizando a presença de fases pirocloro em comparação com outros relaxores [14].

Dois tipos de rotas de preparação têm sido usadas para a preparação de cerâmicas de PFW: mistura convencional de óxidos e rotas químicas, como co-precipitação[15] e sol gel [16]. Porém, as rotas químicas, apesar de nos permitir obter pós monofásicos (98% fase PFW) não somente são mais complicadas senão que nos permite obter apenas uma pequena quantidade de material por etapa de preparação. A partir da mistura dos precursores de forma direta, temos amostras pouco densas e com alta porcentagem de fases secundárias (PbWO_4 e Pb_2WO_5) e fase pirocloro (Pb_2FeWO_5 - do tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), sendo preciso a mecanossíntese para aumentar estes valores.

O método da columbita, inicialmente usado por SWARTS e SHROUT para a preparação do $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PMN, é uma variante da mistura de óxidos convencional, onde para o PFW inicialmente óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de tungstênio (WO_3) são misturados/reagidos para formar o tungstenato de ferro (Fe_2WO_6 -FW) para logo, em uma segunda etapa, adicionar o óxido de chumbo (PbO). Apesar do FW ter a estrutura da columbita original, usa-se esse nome generalizado para o método, também

conhecido como método do sítio B, devido à primeiramente se formar uma estrutura contendo os cátions do sítio B, para logo reagir com os do sítio A. A partir de este método, altos conteúdos de fase perovskita (97%) foram obtidas, comparados com os 86% obtidos pelo método convencional [17].

Diversos trabalhos na literatura relatam a dificuldade de obtenção de amostras relativamente monofásicas de PFW, mesmo a partir do método da columbita ou rotas químicas. Defeitos na rede, vacâncias de oxigênio e ainda as fases secundárias diminuem as propriedades do material, tornando-o condutivo e diminuindo suas propriedades dielétricas.

Recentemente, vários autores têm reportado a influência da dopagem para reduzir as perdas elétricas de cerâmicas de PFW e outros multiferróicos, como o $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [14]. Entre os possíveis materiais dopantes reportados para o PFW, encontram-se o Mn [18,19], o La [20] e o Co[14], porém, os dois últimos, tendem a diminuir a temperatura de transição ferroelétrica do material, mesmo para pequenas porcentagens.

2.2 - Procedimento Experimental

2.2.1 - Preparação das amostras

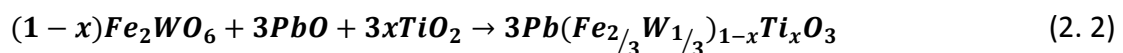
Os pós de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PFW foram processados pelo método da columbita. Para isso, os óxidos de Fe_2O_3 e tungstênio WO_3 (ambos com pureza analítica) foram pesados segundo a equação (2.1) e misturados durante 2h em frasco de polietileno contendo água destilada e cilindros de zircônia estabilizada.



Com o óxido resultante foram realizadas as análises termogravimétricas (ATG) e térmica diferencial (ATD) para a determinação da temperatura de formação da fase

Fe_2WO_6 . A partir desses resultados, foram realizadas calcinações à 850°C , 950°C e 1000°C . A formação da fase Fe_2WO_6 -FW foi verificada através da técnica de DRX, a partir da ficha padrão do JCPDS #42-0492. Foi escolhida a temperatura de 950°C como padrão, por ser a menor temperatura onde apresentava-se a fase esperada sem a presença de fases espúrias. Depois de calcinado, o Fe_2WO_6 foi moído por 5h nas mesmas condições das de mistura. Partindo do FW já preparado anteriormente, amostras foram sinterizadas com composição nominal $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ com $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ e 0.30 . Ao longo deste trabalho, estas amostras serão denominadas muitas vezes como PFW, PFW-5PT, PFW-10PT, PFW-15PT, PFW-17PT, PFW-20PT e PFW-30PT respectivamente.

Para isto, foi adicionado ao FW o óxido PbO (também com pureza analítica) e, no caso das amostras com adição de PT, preparou-se primeiramente o FW para a seguir misturar com PbO e TiO_2 nas proporções adequadas, segundo a equação (2.2).



Foram preparadas estequiometricamente as misturas, e homogeneizadas durante 2h nas mesmas condições anteriores. Em todos os casos foram feitas anteriormente análises térmicas (análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG)) para encontrar a temperatura de calcinação. Calcinaram-se todos os pós a 750°C e a formação da fase PFW foi verificada através da técnica de DRX, a partir da ficha padrão do JCPDS #188829. Análises por difração de raios X mostraram que por esta rota obtêm-se fase majoritária perovskita e baixíssima porcentagem de fase pirocloro. Devido a isto e à facilidade desta rota (possui um passo a menos na preparação que a usual solução sólida direta de PFW-PT), foi a empregada na preparação das amostras. Logo da calcinação os pós foram moídos por 5hs.

Os métodos de conformação utilizados nos pós de PFW e PFW-PT foram a prensagem uniaxial a frio, utilizando-se matriz de aço (cilíndrica ou retangular) com pressão de 4 Ton, seguida por prensagem isostática a frio, com pressão de 20 Ton. Após a conformação das amostras foram realizadas análises de dilatométrica e, em seguida, sinterização das amostras em forno convencional, sem pressão, para diversas

condições de temperatura (entre 790 e 900°C), patamar (1 e 5hs) e taxas de aquecimento e resfriamento (sempre foi usado 5°C para o aquecimento, porém variamos a taxa de resfriamento entre 1 e 5°C).

Para cada amostra nas diferentes condições de sinterização, foram feitas também medidas de densidade pelo método geométrico, e comparadas com as obtidas por empuxo e, a partir destes resultados, foram escolhidas as temperaturas de sinterização entre 830°C e 870°C, para as diferentes quantidades de PT.

Em todos os casos foi feito controle de perda de chumbo na sinterização das amostras, tomaram-se como taxas para a sinterização 5°C para o aquecimento e 2°C para o resfriamento, assim como o patamar de 3-5hs para a sinterização.

Para a preparação das amostras dopadas com MnO₂ foi adotado o mesmo procedimento anterior, óxido de manganês (MnO₂) foi adicionado entre 0.5- 1% em peso do dopante após a moagem dos pós de PFW-PT e o pó foi recalcinado, nas mesmas condições anteriores. Quando necessário estes foram re-moídos. Um esquema da preparação destes pós cerâmicos, tanto para os pós dopados como para os sem dopar, encontra-se na Figura 2. 2.

Para medidas ultra-sônicas foram preparadas amostras em forma de paralelepípedos, com 6 mm de aresta e 7.0 mm de altura.

Após serem cortadas as amostras receberam polimento nas duas faces a fim de obter um paralelismo da ordem de 10⁻⁴ m e a seguir foram metalizadas.

Para medidas dielétricas foram preparadas amostras de 2mm de diâmetro e 0.5mm de espessura, devido às exigências da técnica de reflectometria para as medidas dielétricas na região microondas e, a seguir do polimento, receberam uma fina capa de ouro nas faces.

A metalização nas amostras para medidas dielétricas foi feita para formar 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.

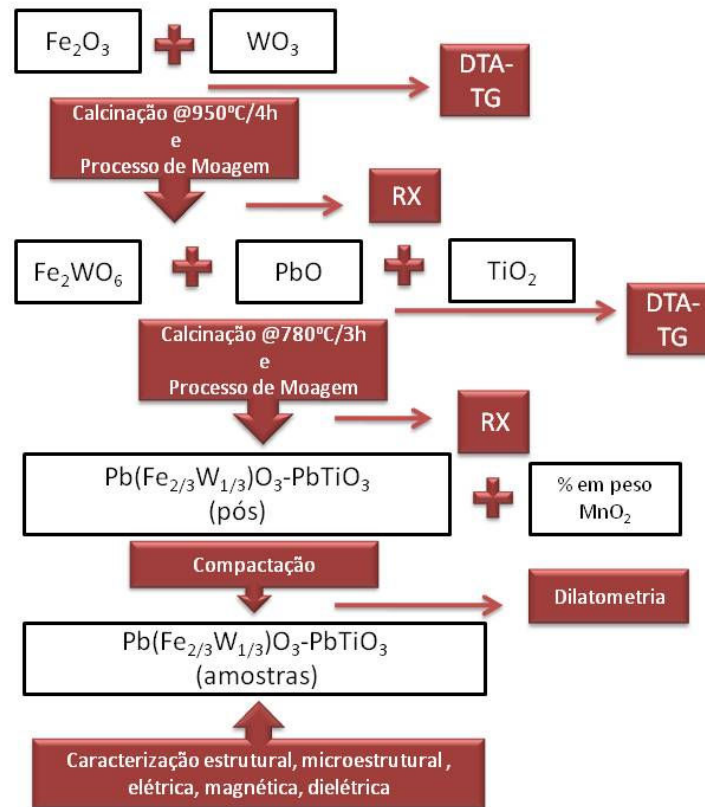


Figura 2. 2– Rota para o processo de dois estágios modificado para a preparação dos pós de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ e de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com óxido de manganês.

2.2.2 – Caracterização estrutural e microestrutural: Difração de raios X, caracterização física (medidas de densidade) e microscopia eletrônica de varredura.

As caracterizações físicas, estruturais e microestruturais foram feitas em nosso caso para “testar” a qualidade da amostra, ou seja, identificar as fases presentes, tamanho de grão e densidades.

Difração de Raios X: A análise das fases constituintes do material estudado foi realizada a través da técnica de difração de raios X, tanto para os pós 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 perdas dielétricas nas cerâmicas e aumento na condutividade, entre outras coisas. A través do princípio de Arquimedes, determinou-se a densidade das amostras de PFW, 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:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (2.3)$$

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 a 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 ($3 \mu\text{m}$) e tratado termicamente a 730°C , por 1 min., a uma taxa de subida e descida de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para revelar-se os grãos, e assim observar a distribuição do tamanho de grão

2.3 – Análises térmicas e estrutural

Como mencionado na seção 2.2, depois de feita a mistura estequiométrica dos óxidos de ferro Fe_2O_3 e tungstênio WO_3 segundo a eq. (2.1), foi feita a análise térmica ediferencial (ATD), apresentada na Figura 2. 3(a).

Pode ser observado nesta figura um pequeno pico endotérmico onde também a linha de base muda para o lado endotérmico, no intervalo de temperatura entre 750°C e 850°C . Este pico pode ser associado à formação da fase FW e é próxima à temperatura indicada por WONG ET AL [21] como a temperatura ótima de calcinação para o material (850°C).

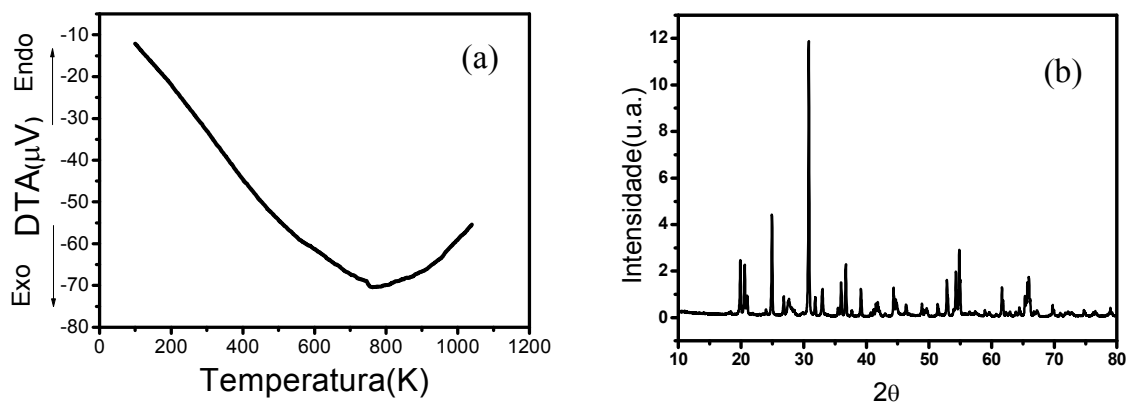


Figura 2. 3– (a) Análise térmica ATD para a mistura dos óxidos de Fe_2O_3 e WO_3 (b) Perfil de difração de raios X, à temperatura ambiente, do pó de Fe_2WO_6 -FW.

Na Figura 2. 3(b) vemos o Perfil de difração de raios X, à temperatura ambiente, do pó de Fe_2WO_6 – FW. Todos os picos foram identificados como sendo da fase FW pura desejada, com simetria ortorrômbica, grupo espacial Pmmn e parâmetros de rede 4.592, 16.800 e 4.972 Å.

Na Figura 2. 4 mostramos a análise térmica (ATD) para as misturas de $\text{PbO}+\text{Fe}_2\text{WO}_6$ e $\text{PbO}+\text{Fe}_2\text{WO}_6+\text{TiO}_2$. Os picos endotérmicos até temperaturas próximas a 400°C podem ser associados a perdas de água e orgânicos contidos nos percussores. Associamos o pico endotérmico (curva tracejada), a aproximadamente 680°C , com a reação entre os componentes da mistura $\text{PbO}+\text{Fe}_2\text{WO}_6$.

Vemos na Figura 2. 4 (linha cheia) representativamente o ATD correspondente ao pó com 10%PT; observa-se um pico largo no intervalo de 600°C a 700°C . A largura do pico pode ser associada a duas reações: a reação de PbO com TiO_2 a 650°C e à formação do $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ a temperaturas superiores, onde a última reação estaria ocorrendo a 710°C , próxima à temperatura de formação do PFW (curva tracejada). Nas outras soluções sólidas os resultados de análise térmica foram similares.

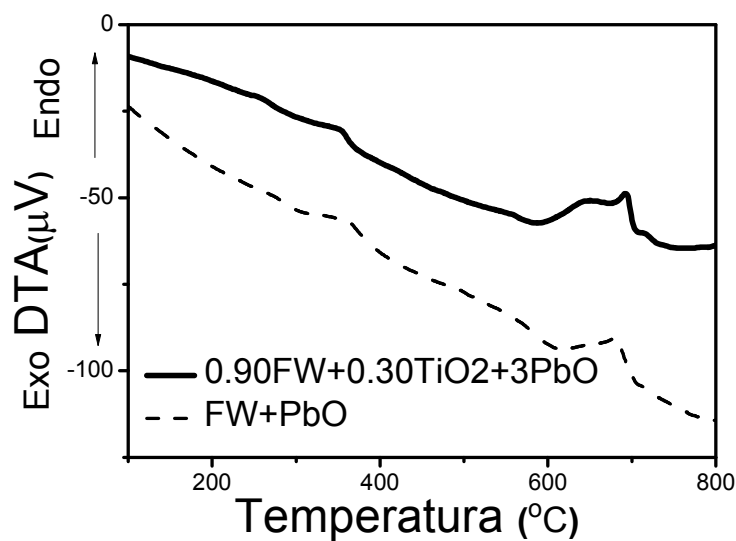


Figura 2. 4– Análise térmica diferencial (ATD) para as misturas: $\text{PbO}+\text{Fe}_2\text{WO}_6$ e $\text{PbO}+\text{Fe}_2\text{WO}_6+\text{TiO}_2$

A Figura 2. 5 apresenta a curva de retração linear para as amostras PFW com PT. A máxima contração linear, observada em temperaturas próximas de 800°C , pode ser associada à redução das dimensões do material devido ao processo de sinterização,

onde os poros são eliminados e a densidade do material aumenta devido ao maior empacotamento dos grãos.

Na dilatometria para as amostras de PFW encontramos uma estrutura de picos conformada por três picos principais, a 690°C, a 730°C e a 800°C aproximadamente. Cada um destes picos corresponde a um processo diferente tendo lugar em temperaturas diferentes, ao longo do processo de sinterização. O processo de sinterização envolve a formação de dois tipos de pirocloro formadas a diferentes temperaturas e dos estágios de sinterização e é ilustrado esquematicamente na Figura 2. 5(direita). Este esquema foi adaptado de [22], onde as deduções foram obtidas a partir de estudos de DRX e TEM.

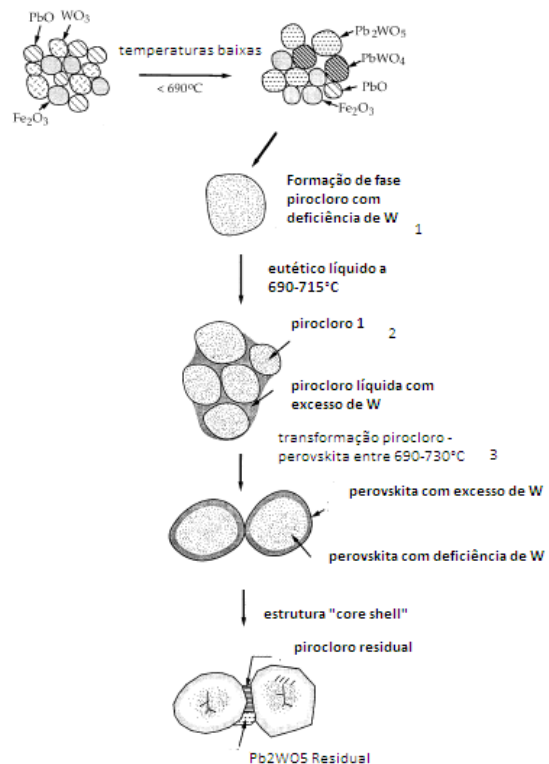
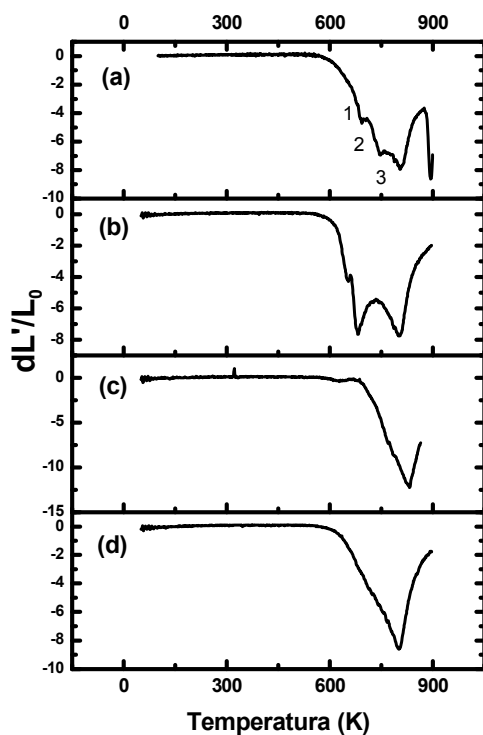


Figura 2. 5- Curva de dilatometria (derivada) para uma amostra a verde de (a-d) $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, $x=0, 0.10, 0.20$ e 0.30 (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) Direita: esquema adaptado de [22] para o processo de sinterização do PFW.

Vemos nas medidas de dilatométrica os três processos propostos (Figura 2. 5 (b)). PbWO_4 e Pb_2WO_5 são formadas seqüencialmente, por reação de estado sólido, quando a mistura de PbO e FW é reagida entre 550-650°C [23], quando a temperatura aumenta a 690°C a formação da fase Pb_2WO_5 “consumiu” toda a fase PbWO_4 , e apenas uma quantidade menor de Pb_2WO_5 residual foi encontrada nas amostras finais [16,23]. Essa quantidade é bem pequena. De fato, quando obtemos a porcentagem da fase perovskita pura que foi detectada por DRX, confirmamos que sempre é menor que 1.5% (Tabela 2. 1) para amostras sinterizadas a 830 ° C por 300 min. A formação de fase líquida foi indicada por vários autores, aumentando as taxas de densificação [23,24]. É plausível que esta fase líquida possa estar conectada com o eutético de $\text{PbO-Pb}_2\text{WO}_5$ que ocorre em 730°C . Ainda, este tipo de processo propicia a formação de uma estrutura tipo “core-shell” nas amostras, onde temos composições ligeiramente diferentes para os grãos e os contornos de grão. Neste caso, devido a esta formação de fase líquida, teríamos nos contornos de grão uma fase rica em tungstênio e no interior do grão, uma fase deficiente.

Já na amostra de PFW-10PT, temos ainda a presença de três picos, mais isolados, a 650°C, 690°C e 796°C, enquanto que nas amostras de 20 e 30% de PT temos um único, pico porém mais difuso (Figura 2. 5 b,c e d).

Ao adicionar PT ao sistema estamos diminuindo a quantidade de tungstênio, ajudando a suprimir a formação de fases extras associadas ao chumbo e ao tungstênio.

Não encontramos na literatura trabalhos onde se detalharam as análises térmicas para a preparação desta solução sólida, nem mesmo para o PFW, a menos do apresentado por LU [25], onde mostra-se a análise térmica diferencial para a mistura dos precursores do FW.

Após a dilatométrica foram feitas sinterizações das amostras em forno convencional sem pressão para diversas condições de temperatura, ao redor da temperatura de

máxima contração obtida nas medidas de dilatométrica, patamar e taxas de aquecimento e resfriamento.

Para cada amostra nas diferentes condições de sinterização, foram feitas também medidas de densidade pelo método volumétrico, e comparadas com as obtidas por entre 830°C e 870°C, para as diferentes quantidades de PT.

Apesar das resistividades das amostras com PT serem altas, as amostras de PFW puro apresentaram maior condutividade (ver Capítulo 3). Baseados em trabalhos da literatura [19,26], onde pequenas quantidades de dopantes aumentavam a resistividade do material, dopamos as amostras com pequenas quantidades de óxido manganês (MnO_2). A eleição deste dopante está baseada em ser um óxido que possui íons magnéticos, e em existir estudos em materiais multiferróicos onde a adição destes íons aumenta a resistividade do material, sem modificar drasticamente suas propriedades dielétricas [14,26]. As amostras foram sinterizadas nas mesmas condições que as amostras sem dopar.

2.4 – Caracterização estrutural, física e microestrutural

Na Figura 2. 6 (a-g) vemos as análises de DRX a temperatura ambiente para as amostras sinterizadas de $(1-x)PFW-xPT$ ($x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ e 0.30). Todos os picos foram identificados como sendo da fase desejada, com uma pequena porcentagem de fase espúria (Tabela 2. 1), identificada como Pb_2WO_5 . Os perfis de difração das amostras com PT dopadas com óxido manganês (Figura 2. 6 h-k) também mostram que em todos os casos temos fase perovskita majoritária com uma pequena porcentagem de fase extra, correspondente à fase já encontrada nas amostras sem dopantes, ou seja, não temos nenhuma fase presente associada ao óxido de manganês.

A partir dos perfis de difração, calculamos o parâmetro de rede e assim, a densidade “teórica” das amostras. Vemos da Figura 2. 7 que conforme aumenta a quantidade de PT, a densidade teórica diminui em valor absoluto, enquanto que o parâmetro de rede/volume, para uma simetria cúbica da célula, diminui até $x = 0.20$ e aumenta para maiores concentrações de PT (o erro relativo no ajuste aumenta com a quantidade de PT), enquanto que as densidades relativas medidas por empuxo aumentam para amostras com maiores porcentagem de PT. Esta mesma tendência de diminuição da densidade teórica com o aumento de PT foi obtida por VILARINHO ET AL [9], porém, os valores absolutos de densidade encontrados por eles foram ligeiramente maiores: 8.9g/cm^3 para as amostras com 20% PT e 8.6g/cm^3 para as amostras com 60% PT. Ou seja, os parâmetros de rede obtidos por eles foram ligeiramente maiores. Porém, vimos que a adição de manganês provocou uma diminuição nos parâmetros de rede, sendo de 3.982 \AA para as amostras puras.

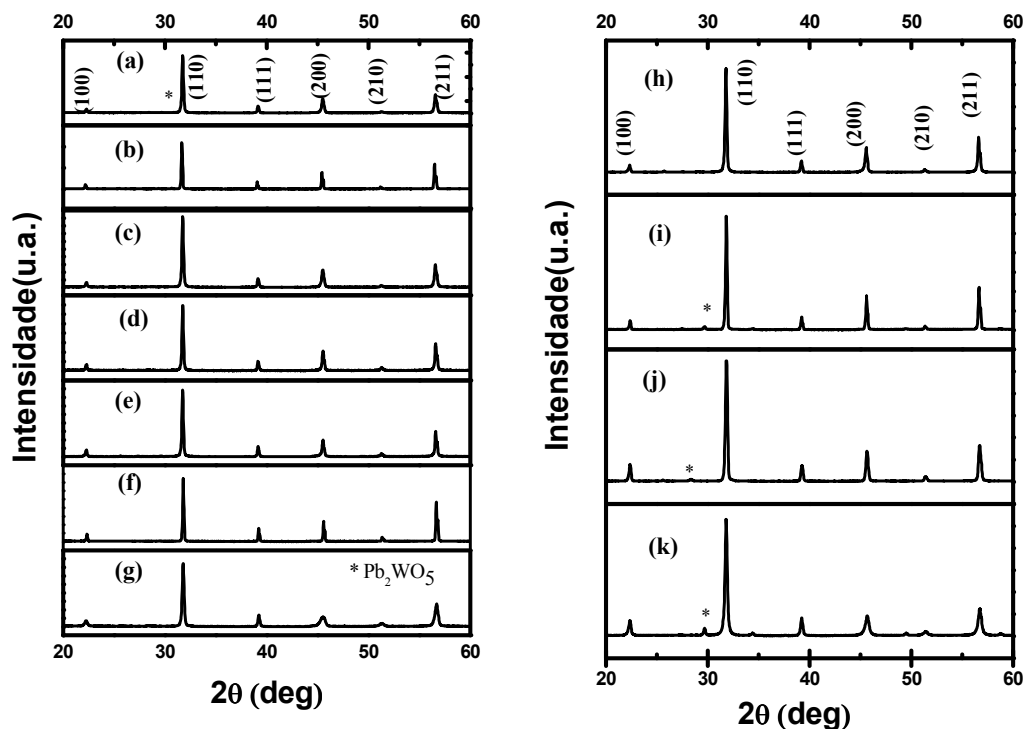


Figura 2. 6- Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das amostras para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0$ (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.17 (e), 0.20 (f), 0.30 (g) e para as cerâmicas da solução sólida $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-1\%\text{MnO}_2$, $x=0.0$ (h), $x=0.10$ (i), 0.20 (j) e 0.30 (k).

Tabela 2. 1 – Porcentagem de fase perovskita e densidade relativa para o $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PFW-PT) com diferentes porcentagens de PT e manganês.

Amostra	Fase pura (%)	Densidade relativa (%)	Amostra	Fase pura (%)	Densidade relativa (%)
PFW	99.0	97.0	PFW -1MnO ₂	99	99
PFW 5PT	99.8	97.4	PFW 10PT-1MnO ₂	98.3	98
PFW 10PT	99.0	98.1	PFW 20PT-1MnO ₂	98	98
PFW 15PT	99.0	98.6	PFW 30PT-1MnO ₂	98.5	98
PFW 17PT	99.5	98.9			
PFW 20PT	98.5	99.1			
PFW 30PT	98.5	99.6			

Comparando com a literatura, as maiores densidades encontradas foram ao redor de 98%, com um 98% de fase nominal. Esta porcentagem foi calculada a partir da equação

$$\%Fase_Perovskita = \left(\frac{I_{perovskite}}{I_{perovskite} + I_{pirocloro}} \right) \quad (2.4)$$

Portanto, neste sentido, vemos que nossas amostras podem comparar-se com as melhores obtidas por outros autores.

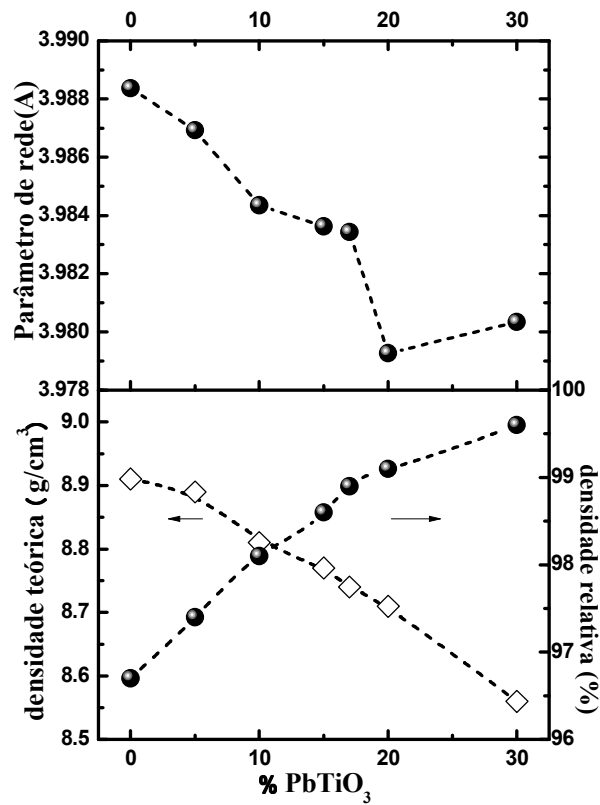


Figura 2. 7 – Parâmetro de rede (a), densidade relativa e densidade teórica (b) a temperatura ambiente, das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.30$.

As micrografias de fratura e superfície polida para a amostra com 20%PT, Figura 2. 8, revelam fraturas preferencialmente intergranulares e tamanhos médios de grão de aproximadamente 5 μm . Características similares foram obtidas para todas as amostras, mostrando uma alta densificação em todos os casos.

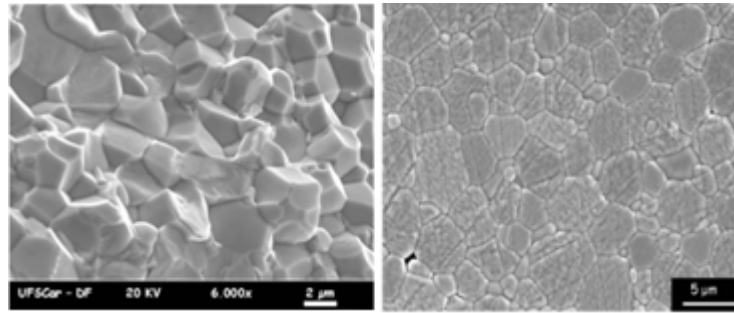


Figura 2. 8- Micrografia de fratura e superfície da amostras $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -20 PbTiO_3 sinterizadas.

2.5 – Conclusões do capítulo

O método da wolframita modificado, ou método do precursor do sítio B modificado resultou adequado para a formação da fase pura em cerâmicas de PFW assim como da solução sólida com PT, com baixíssima porcentagem de fases espúrias e altas densidades, mostrando que a adição de PT auxilia na densificação. Foram dopadas amostras de PFW com pequenas quantidades de óxido de manganês (MnO_2), mantendo-se as propriedades das amostras originais: amostras densas com fase pura majoritária. O parâmetro de rede, para uma simetria cúbica da célula, diminui até $x=0.20$ e aumenta para maiores concentrações de PT.

2.6 – Referências

1. SCHMID, H. **Magnetic Ferroelectric Materials**. *Bulletin of Materials Science*, v. 17, n. 7, p. 1411-1414, 1994.
2. SKINNER, S. M. **Magnetically Ordered Ferroelectric Materials**. *Ieee Transactions on Parts Materials and Packaging*, v. Pmp6, n. 2, p. 68-&, 1970.

3. BOKOV, V. A. *et al.* **Ferroelectric Antiferromagnetics.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 15, n. 2, p. 447-449, 1962.
4. IVANOV, S. A. *et al.* **Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.** *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 14-15, p. 2317-2328, 2004.
5. MITOSERIU, L. *et al.* **Phase coexistence in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions.** *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 23, p. 4422-4424, 2002.
6. FENG, L.; YE, Z. G. **Phase diagram and phase transitions in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 163, n. 2, p. 484-490, 2002.
7. MITOSERIU, L. *et al.* **Structural study of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system.** *Materials Letters*, v. 57, n. 3, p. 609-614, 2002.
8. VILARINHO, P. M. *et al.* **Morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system.** *Ferroelectrics*, v. 270, p. 1439-1444, 2002.
9. ZHOU, L. Q.. **Dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid-solution ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 5, p. 1149-1152, 2000.
10. ZHOU, L. Q. *et al.* **Dielectric relaxation in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics.** *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, v. 37, n. 2-3, p. 158-161, 1998.
11. FENG, L.; YE, Z. G. **Growth and characterization of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals.** *Ferroelectrics*, v. 355, p. 269-274, 2007.
12. MITOSERIU, L. *et al.* **Magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions.** *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 26, p. 5509-5511, 2003.

13. MITOSERIU, L. **Magnetoelectric coupling in the multiferroic $\text{PbFe}_2/3\text{W}_1/3\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system.** *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 6, n. 2, p. 723-728, 2004.
14. SZWAGIERCZAK, D.; KULAWIK, J. **Influence of MnO_2 and Co_3O_4 dopants on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 9, p. 1657-1662, 2005.
15. KHIM, A. S. *et al.* **$\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ by mechanical activation of coprecipitated $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ and WO_3 .** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 343, n. 1-2, p. 156-163, 2002.
16. LU, C. H. *et al.* **Formation Process and Microstructural Evolution of Sol-Gel-Derived Ferroelectric Lead Iron Tungstate Ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 5, p. 1303-1306, 1992.
17. ANG, S. K. *et al.* **Mechanical activation-assisted synthesis of $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 7, p. 1575-1580, 2000.
18. ZHOU, L. Q. *et al.* **The characteristics of the diffuse phase transition in Mn doped $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ relaxor ceramics.** *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 4, p. 2312-2317, 1999.
19. ZHOU, L. Q. **Dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)(1-x)\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramics in the temperature range 200-600 K.** *Journal of Materials Research*, v. 15, n. 6, p. 1342-1348, 2000.
20. ZHOU, L. Q. **The effects of La on the dielectric properties of lead iron tungstate $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ relaxor ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 8, p. 1035-1041, 2000.
21. LU, C. H.; HWANG, W. S. **Formation Mechanism and Relaxor Ferroelectric Properties of Lead Lithium Iron Tungstate Ceramics.** *Journal of Materials Research*, v. 10, n. 11, p. 2755-2763, 1995.

22. YANG, R. Y. *et al.* **Core-shell structures in pressureless-sintered undoped Pb(Fe₂/3W₁/3)O₃ ceramics.** *Acta Materialia*, v. 49, n. 13, p. 2597-2607, 2001.
23. VILARINHO, P. M.; BAPTISTA, J. L. **Effect of Excess of Iron-Oxide and Lead-Oxide on the Microstructure and Dielectric-Properties of Lead Iron Tungstate Ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 11, n. 5, p. 407-415, 1993.
24. LU, C. H. **Compositional Effect on the Liquid-Phase Formation in Lead Iron Tungstate Ferroelectric Ceramics.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 10, p. 2529-2535, 1994.
25. LU, C. H.; WONG, Y. C. **Fabrication of Ferroelectric Lead Iron Tungstate Ceramics Via a 2-Stage Solid-State Reaction.** *Ceramics International*, v. 21, n. 6, p. 413-419, 1995.
26. ZHOU, L. Q. *et al.* **Dielectric properties and aging effects of manganese modified lead iron tungstate relaxor ceramics.** *Materials Research Bulletin*, v. 31, n. 6, p. 699-708, 1996.

Capítulo 3 - Propriedades Dielétricas, Elétricas e Ferroelétricas

3.1 - Introdução

O $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ é um material multiferróico com propriedades ferroelétricas abaixo de $T_C \sim 180\text{K}$ e antiferromagnéticas a temperaturas menores que $T_N \sim 340\text{K}$ [1]. Sua temperatura de Curie ferroelétrica é em principio muito baixa para a maioria das aplicações em potencial. Porém, a través da formação da solução sólida com PbTiO_3 (PT), o intervalo de coexistência das fases ferroelétrica e magnética varia dependendo da quantidade de PT [2]. Ao acrescentar PT, a temperatura de Curie aumenta, já que o PT possui temperatura de transição ferroelétrica alta, ao redor de 763K ; enquanto que a temperatura de ordenamento magnético diminui devido à menor concentração de íons de ferro na rede.

Entretanto, nessas perovskitas, altas condutividades ocorrem quando algum cátion polivalente (como Fe, Mn, e Co) está incluído na estequiometria. Neste caso, os elétrons podem se transferir entre estas valências mistas, Fe^{3+} e Fe^{2+} (“hopping”), aumentando a condutividade elétrica das cerâmicas, dificultando as medidas de todos os parâmetros elétricos [3]. Quando a condutividade elétrica é alta a aplicação de campos elétricos é inibida, não permitindo a reorientação dos domínios ferroelétricos e conseqüentemente degradando as propriedades do material como multiferróico magnetoelétrico.

Apesar de que atualmente se consideram os multiferróicos como materiais promissores para aplicações em spintrônica [4], devido a sua alta condutividade, e a que os novos dispositivos microeletrônicos estão baseados nas propriedades de transporte dos spins de elétrons polarizados [5], desde o ponto de vista do material como um magnetoelétrico, a conversão de energia elétrica em magnética e vice versa se vê limitada pela não possibilidade de aplicação de campos elétricos. Adicionalmente, freqüentemente as transições de fase ferroelétricas são mascaradas

por efeitos condutivos, limitando também os estudos desde o ponto de vista fundamental no material.

Para resolver este problema, uma das soluções têm sido dopagens, em pequenas proporções, de outros óxidos. Recentemente, tem-se reportado que dopagens com MnO_2 e Co_3O_4 são efetivas para reduzir as perdas elétricas de cerâmicas de PFW e outros multiferróicos, como o $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [6].

Neste capítulo, estudaremos a dependência com a temperatura da resistividade elétrica e da constante dielétrica, assim como as propriedades ferroelétricas das cerâmicas de PFW-PT. Calcularemos as energias de ativação dos processos condutivos, analisando os mecanismos de polarização e condução a altas temperaturas, tanto das amostras puras como das dopadas, buscando explicar a diferença entre os mecanismos em ambas as amostras, com o fim de poder os controlar e assim, obter materiais com resposta magnetoelétrica, com uma otimização das propriedades físicas.

No entanto, como dissemos na introdução, um dos objetivos principais deste trabalho foi buscar uma “sintonização”, em torno de temperatura ambiente, da coexistência dos ordenamentos (magnético e ferroelétrico). A partir de medidas dielétricas estudamos a dependência com a quantidade de PT da temperatura de transição FE, tanto nas amostras puras como dopadas. O estudo das propriedades ferroelétricas visa, combinando com as propriedades magnéticas, ver a influencia da quantidade de PT no acoplamento magnetoelétrico. Ainda, a partir de medidas de permissividade elétrica em função da temperatura na região de ordenamento magnético, poderemos analisar a influência do estabelecimento do ordenamento magnético nas propriedades dielétricas do material.

3.2 – Procedimento Experimental

3.2.1 – Caracterização Dielétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é o 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 investigar

$$C = \frac{\varepsilon A}{d}, \quad (3.1)$$

onde ε é a permissividade dielétrica do meio, A é a área da placa do capacitor (área dos eletrodos nas faces 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 livre. 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:

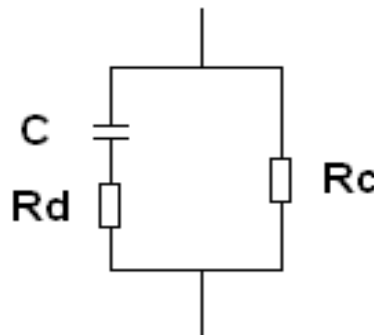


Figura 3.1 - Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico real.

A admitância total do circuito é dada pela soma da admitância correspondente à resistência R_c , que representa as perdas, e a admitância correspondente ao circuito R_dC dada por

$$Y = R_d + \frac{1}{j\omega C} + R_c \quad (3.2)$$

Outra forma de introduzir as perdas por processos condutivos é considerar a admitância de um capacitor com uma capacitância geométrica C_0 :

$$Y = j\omega \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} C_0 \quad (3.3)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, $C_0 = \varepsilon_0 A / l$ é a capacitância geométrica com ε_0 a permissividade do vácuo (8.854×10^{-12} F/m), l a espessura e A a área do eletrodo depositado na amostra.

Introduzimos a permissividade complexa na forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.4)$$

e igualando (3.2) e (3.3), tendo em conta que $\tau = R_d C$ se chega a que

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 C / C_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega \tau (C / C_0)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma_c \varepsilon_0}{C_0 \omega} \quad (3.6)$$

A condutividade elétrica pode ser representada em função da temperatura pela equação 3.7, onde σ_0 é uma constante independente da temperatura (porém, é dependente da frequência), E_{cond} é a energia de ativação do processo condutivo, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura:

$$\sigma_c = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_{cond}}{k_B T}\right]. \quad (3.7)$$

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

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/mim. 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 3. 2 (a).

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

Como $G=\sigma_c A/d$ (σ_c condutividade) e $B=\omega c$ pode obter-se usando as equações 3.3 e 3.4 que:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A}. \quad (3.8)$$

3.2.2 – Caracterização Elétrica

Em materiais com comportamento semicondutor, a condutividade aumenta com a temperatura, segundo a equação (3.7).

A condutividade pode ser calculada como

$$\sigma_c = \frac{d}{AR} \quad (3.9)$$

onde d é a espessura da amostra, R a resistência e A é a área. Experimentalmente, aplicamos uma pequena diferença de potencial V 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 está ilustrado na Figura 3. 2 (b), e permite obter a condutividade através de suas características geométricas a partir da eq. 3.9.

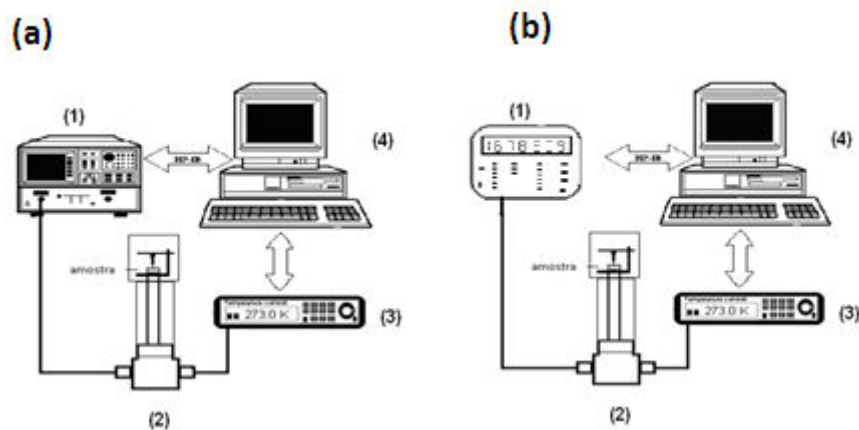


Figura 3. 2- (a) Esquema da montagem para medida da permissividade elétrica no intervalo de frequência 100 Hz a 10 MHz e intervalo de temperatura de 15 K a 700 K: (1) Analisador de impedância HP modelo 4194A, (2) Criostato (APD 201) ou forno (3) Controlador de temperatura (4) Computador para a leitura e registro dos dados, (b) Esquema da montagem para medidas elétricas 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.

3.2.3 – Caracterização Ferroelétrica

As medidas foram realizadas aplicando um campo elétrico bipolar de frequência variável, a temperatura ambiente. Os dados foram coletados com base em um circuito de dois ramos do tipo *Sawer-Tower* [7], representado na Figura 3. 3. Nesse circuito o resistor R serve como divisor de tensão, de modo que a tensão real aplicada na amostra pode ser determinada, conhecendo-se o valor de R . As medidas da tensão (V_c) no capacitor de capacitância C , em série com a amostra, são relacionadas com a carga na amostra (q_a) e, que por sua vez à polarização (P). Assim:

$$q_a = \frac{C}{V_c} = PA \quad (3.10)$$

onde A é a área dos eletrodos da amostra.

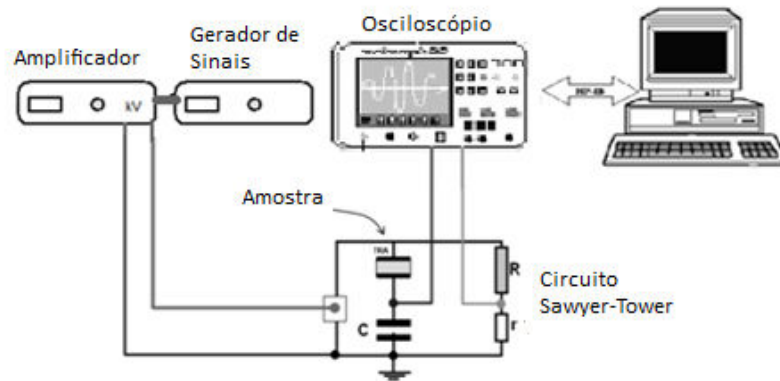


Figura 3. 3 – Esquema representativo do circuito Sawyer-Tower e da montagem experimental para a caracterização ferroelétrica.

As medidas das curvas P versus E foram realizadas com campos elétricos suficientemente altos para se alcançar a saturação da polarização de todas as amostras. Os ciclos de P versus E também foram analisados em função da frequência do campo elétrico, entre 1Hz e 60Hz. Porém, os valores da frequência para cada amostra foram determinados como sendo o menor valor onde os processos de condução não mascararam a resposta ferroelétrica do sistema.

3.3 – Propriedades Dielétricas

Nas Figura 3. 4 vemos a permissividade elétrica relativa (ϵ_r – parte real ϵ' e imaginária ϵ'') para as amostras de PFW-PT puras (a-b) e dopadas com 0.5 ou 1 mol% de MnO_2 (c-d) em função da temperatura e da frequência no intervalo entre 1KHz e 1MHz. A permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras de PFW puras (Figura 3. 4 (a)) e para as amostras de PFW-1%MnO₂ (Figura 3. 4 (c)) são representativas e similares às medidas para outras amostras que contém PT. No

intervalo entre 150-700K, as partes reais e imaginárias apresentam uma forte dependência com a frequência e dois picos podem ser distinguidos. Os picos observados nas partes real e imaginária da permissividade (Figura 3. 4), a altas temperaturas (200–700 K), aos que chamaremos PAT (Picos de Altas Temperaturas), deslocam-se para mais altas temperaturas com o aumento da frequência, enquanto que o máximo de permissividade diminui com o aumento da frequência. O pico ao redor de 180K, o qual pode atribuir-se à transição para elétrica-ferroelétrica (FE), de caráter relaxor, aumenta em temperatura enquanto a frequência de medida aumenta (Figura 3. 4 (a)).

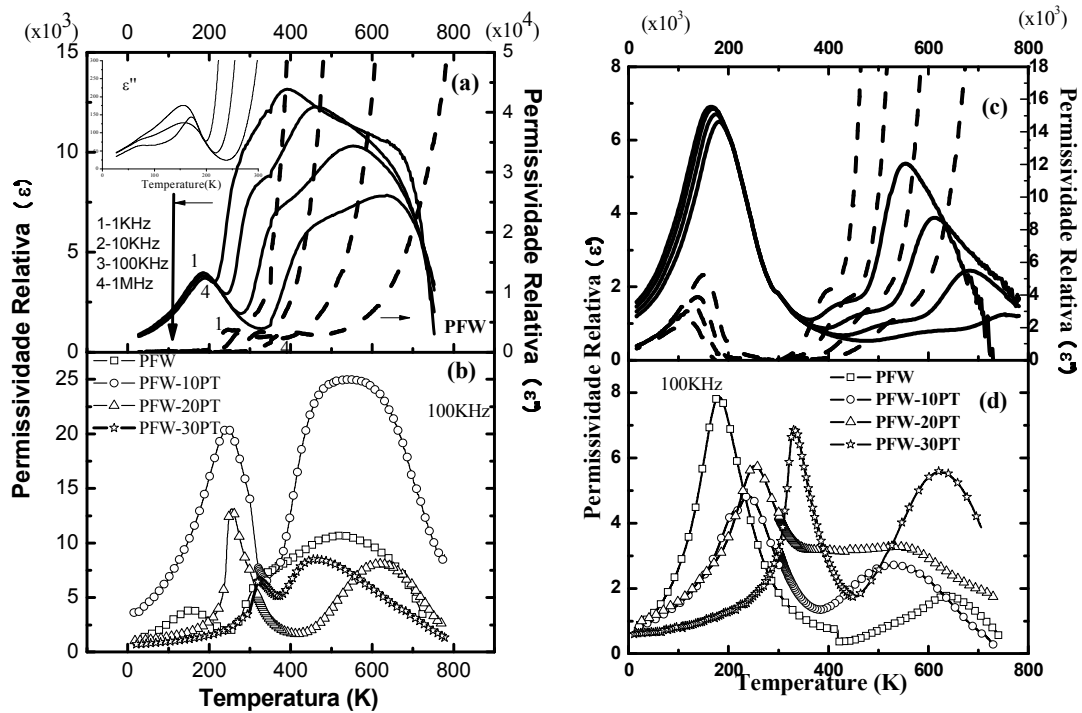


Figura 3. 4 -(a) Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as cerâmicas de PFW e de (b) (1-x)PFW-xPT, com $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.17, 0.2, 0.3$ a 100KHZ,(c) Permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência para as cerâmicas de PFW 1%MnO₂, (d) Permissividade dielétrica a 100 kHz para as cerâmicas da solução sólida (1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-xPbTiO₃-y%MnO₂, $x=0.1, 0.2$ e 0.3 , e $y=0.5$ para a amostra de PFW puro e $y=1\%$ para as outras composições.

Quando a quantidade de PT na solução sólida (1-x)PFW-xPT aumenta, o máximo da constante dielétrica correspondente à transição FE aumenta até x=0.10PT, decrescendo para maiores quantidades, enquanto a temperatura em que este pico ocorre aumenta com a quantidade de PT, de T=180K para x=0.0, a T=320K, para x=0.3. O caráter desta transição muda de difusa relaxora para uma menos difusa, característica dos ferroelétricos normais. O mesmo tipo de variação foi verificada para as amostras dopadas com manganês.

A influência de dopantes no valor absoluto e na temperatura de máximo da permissividade elétrica, correspondente com a transição FE, é consistente com os resultados obtidos por MIRANDA [8], que obteve que dopagens com Co no PFW entre 1–10 % causa um deslocamento da temperatura de máximo para menores temperaturas. Porém, não está de acordo com o obtido por D. SZWAGIERCZAK [6] que obteve que esta temperatura permanecia invariante ante dopagens com MnO₂. Em nosso caso, para as amostras de PFW sem PT, uma dopagem de 0.5% de MnO₂ praticamente não altera a temperatura de transição FE, porém para 1% MnO₂ reduz T_c de 184 K para 165K. Já para as amostras de PFW com PT, a adição de óxido de manganês eleva a temperatura de transição ferroelétrica (Tabela 3. 1).

Materiais que apresentam um comportamento ferroelétrico que se conhece como normais, são descritos pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_c} \quad (3. 11)$$

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:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{(T - T_C)^2}{2\delta^2} \right)} \quad (3.12)$$

Nesta expressão, δ está relacionado com a largura da transição, e nos dá o grau de difusividade da transição de fase FE difusa [9,10]. 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 [11]. Desta forma, ajustamos as curvas de constante dielétrica por:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T - T_C}{\delta} \right)^\gamma}, \quad (3.13)$$

conhecida como equação de Santos-Eiras[11]. Testamos esta equação para todas as composições correspondentes as amostras de PFW-PT, incluindo as amostras com 1%MnO₂ para a curva de 100KHz. Este ajuste foi feito com dois objetivos: obter estes parâmetros que descrevem a constante dielétrica para cada composição e serão importantes para corroborar o comportamento das constantes elásticas na região de transição de fase (capítulo 8) e para determinar a influência do PT e do MnO₂ na largura da transição. Vemos os resultados dos ajustes na Figura 3. 5 para as amostras de PFW e PFW-1MnO₂. Em ambos os casos foi obtido para o valor do coeficiente de difusividade $\gamma=2$, enquanto que as larguras das transições também foram muito próximas. Apesar de termos representado aqui a função de ajuste para todo o intervalo de temperatura, o ajuste matemático foi feito somente para temperaturas acima de T_C onde é válida a expressão.

Tabela 3. 1 - Propriedades dielétricas: temperatura de transição FE (T_C), máximo na permissividade relativa a T_C , máximo na permissividade dielétrica relativa e temperatura de máximo para os Picos de Alta Temperatura (PAT), a 1KHz-1MHz, para as cerâmicas de PFW-PT.

Amostras	$T_C(K)@100KHz$	$\epsilon' \text{ max}@100KHz$	TPAT(1KHZ-1MHz)	$\epsilon'PAT(1KHZ-1MHz)$
PFW	184	4100	390-650	13500-7900
PFW-0.5%MnO ₂	183	7800	520-700	4100-700
PFW-1%MnO ₂	165	7000	550-750	5300-1250
PFW-5PT	203	9210	394-550	25000-3240
PFW-10PT	230	21000	350-600	56500-24200
PFW-10PT-1%MnO ₂	245	4860	420-600	3950-1800
PFW-15PT	240	5000	389-560	8160-2700
PFW-17PT	249	17860	360-560	10560-2060
PFW-20PT	250	13200	320-600	67700-23000
PFW-20PT-1%MnO ₂	267	5600	450-650	4051-1052
PFW-30PT	305	6500	360-550	12400-5400
PFW-30PT-1%MnO ₂	329	6900	525-680	10900-2600

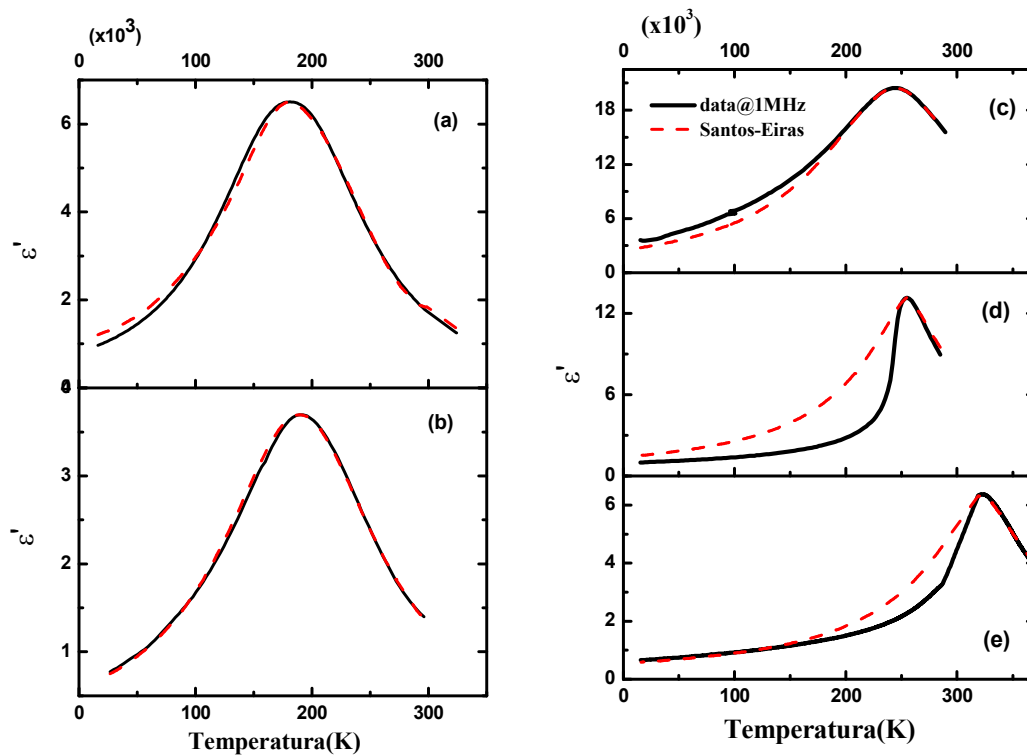


Figura 3. 5- Dependência da constante dielétrica real com a temperatura, para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (a) $x=0.0$, (b), $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-1\%\text{MnO}_2$, (c) $x=0.10$, (d)= 0.20 , (d)= 0.30 ajustada pela expressão (3.13), durante o resfriamento (linha quebrada).

Quanto à largura das transições vemos que para todas as amostras da solução sólida PFW-PT esta se mantém durante o ciclo de aquecimento e resfriamento. Nas amostras com PT, temos uma diminuição na largura da transição com o aumento da quantidade de PT, assim como do coeficiente de difusividade. Estes resultados estão condensados na Tabela 3. 2.

Ou seja, ao aumentar a quantidade de PT, o material apresenta uma transição mais “normal”, com menos características relaxoras.

Tabela 3. 2 – Valores de ajuste para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.17, 0.2$ e 0.3) e $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\% \text{MnO}_2$, $x=0.1, 0.2$ e 0.3 , e $y=0.5$ para a amostra de PFW puro e $y=1\%$ para as outras composições em pela expressão (3.13), durante o resfriamento.

Amostra	$\delta(\text{K})$	γ	Amostra	$\delta(\text{K})$	γ
PFW	98	2.00	PFW -1MnO ₂	89	2.00
PFW 5PT	95	1.97	PFW 10PT-1MnO ₂	85	1.93
PFW 10PT	84	1.90	PFW 20PT-1MnO ₂	83	1.70
PFW 15PT	78	1.84	PFW 30PT-1MnO ₂	57	1.60
PFW 17PT	50	1.70			
PFW 20PT	47	1.63			
PFW 30PT	43	1.50			

Os picos observados nas partes real e imaginária da permissividade (PAT) (Figura 3. 4), a altas temperaturas (200–700 K), deslocam-se para mais altas temperaturas com o aumento da frequência, enquanto que o máximo de permissividade diminui com o aumento da frequência. Este resultado sugere que esta relaxação é proveniente de um processo termicamente ativado. Estes picos, superpostos à contribuição dielétrica estão relacionados com mecanismos de condutividade via “hopping” de estados localizados (Figura 3. 6) e aparecem também nas amostras com PT, porém com menos intensidade que os picos correspondentes à transição ferroelétrica (Tabela 3. 1). Em muitas cerâmicas como o $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [11] e o $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [12], o “hopping” da carga elétrica entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} provoca uma relaxação similar a altas temperaturas e o valor absoluto da permissividade nessa relaxação parece depender da concentração destes íons.

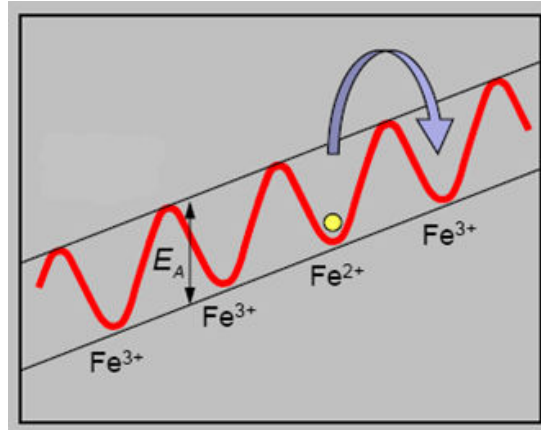


Figura 3. 6 – Hopping entre estados localizados.

Pela alta resistividade a temperatura ambiente apresentadas nas cerâmicas, as propriedades dielétricas de altas temperaturas das amostras de $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}-y\text{MnO}_2$ podem ser bem determinadas. Como se vê na Figura 3. 4 (b), temos duas regiões diferenciadas, porém, no intervalo desde 450K a 600 K (PAT), estes se deslocam maiores temperaturas para altas frequências de medidas. A influência do manganês no decréscimo do fator de dissipação, especialmente a baixas frequências, está diretamente relacionada com o efeito do aumento da resistividade (ver Tabela 3. 3, na seção seguinte).

Em todas as amostras, na parte imaginária da permissividade, observamos um background (linha de base) exponencial, relacionado com a condutividade elétrica (Figura 3. 4, linea tracejada).

Temos que a constante dielétrica e a admitância complexas estão correlacionadas de acordo com a expressão 3.3 [13]

Podemos escrever a parte imaginária da constante dielétrica como dada por duas contribuições: uma puramente dielétrica (ϵ''_{diel}) e outra relacionada diretamente com a condutividade elétrica na amostra (σ).

$$\epsilon'' = \epsilon''_{diel} + \frac{\sigma}{\omega} \quad (3. 14)$$

Em geral, para processos termicamente ativados, a condutividade pode ser interpretada de acordo a lei de Arrhenius em um intervalo de temperatura dado, representada por 3.7.

Nessa equação o fator pré-exponencial, em geral, dependente da frequência e é característico para cada material, k_B é a constante de Boltzmann, E_{cond} a energia de ativação para a condutividade e T a temperatura absoluta.

Baseados nisto, as curvas da parte imaginária da permissividade a altas temperaturas foram interpretadas considerando duas contribuições, adicionalmente ao pico correspondente à transição FE, um pico a altas temperaturas (PAT) e uma linha de base exponencial associada à condutividade elétrica.

Os máximos dos PAT acontecem quando a condição $2\pi f\tau = 1$ é cumprida, onde f é a frequência e τ é o tempo de relaxação para o processo termicamente ativado. Para obter a posição exata do segundo pico, as curvas experimentais foram fitadas por um pico Lorentziano superposto à exponencial crescente (como se vê na Figura 3. 7(a), no caso da amostra de PFW-MnO₂).

Os resultados do ajuste das linhas de base exponenciais são mostrados na Figura 3. 7(b), enquanto que na Figura 3. 7 (c) temos ambas as contribuições apresentadas, quando essa linha de base é extraída. Temos claramente a presença de dois picos: o correspondente à transição FE e o segundo à maiores temperaturas, associado ao processo condutivo.

Como vemos no insert da Figura 3. 8 o logaritmo do recíproco da frequência (tempo de relaxação) nos picos PAT é aproximadamente uma função linear do inverso da temperatura para todas as cerâmicas investigadas.

Esta natureza linear indica que o tempo de relaxação τ correspondente a este processo

obedece a lei de Arrhenius
$$\tau = \tau_0 \exp\left[-\frac{E_{relax}}{k_B T}\right]$$
 nesse intervalo de temperatura. Esta lei é

representada como a exponencial decrescente superposta aos picos PAT na Figura 3. 8, para as amostras de PFW-1MnO₂. Todas as outras amostras apresentam resultados

similares. As energias de ativação E_{relax} , obtidas pelos gráficos de Arrhenius estão no intervalo 0.45-0.55 eV para as amostras de PFW-PT e 0.92eV para a cerâmica PFW-MnO₂. Esta energia de ativação é muito próxima das obtidas dos ajustes do background condutivo, sugerindo que os PAT estão realmente associados à condutividade.

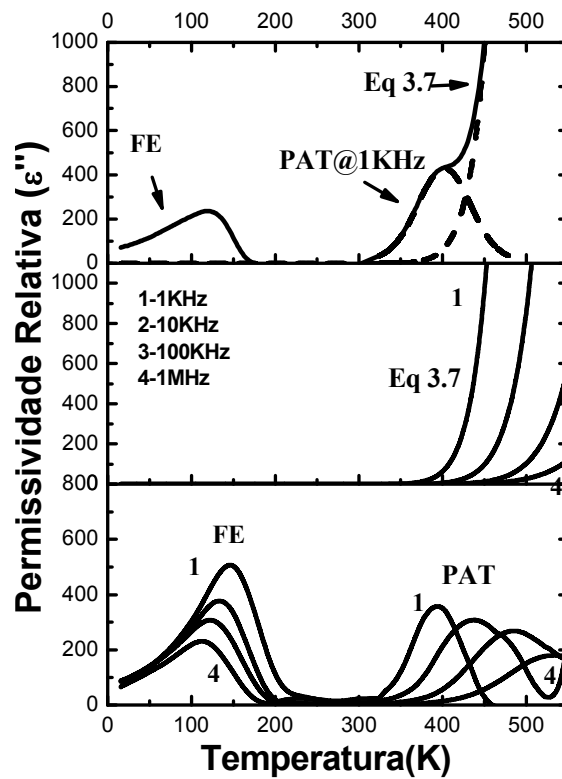


Figura 3. 7 - Permissividade elétrica imaginária (a), ajuste das linhas de base exponenciais (b), contribuições dielétrica na região de transição de fase FE e PAT, quando o background é extraído(c), para as amostras de PFW com 1%MnO₂.

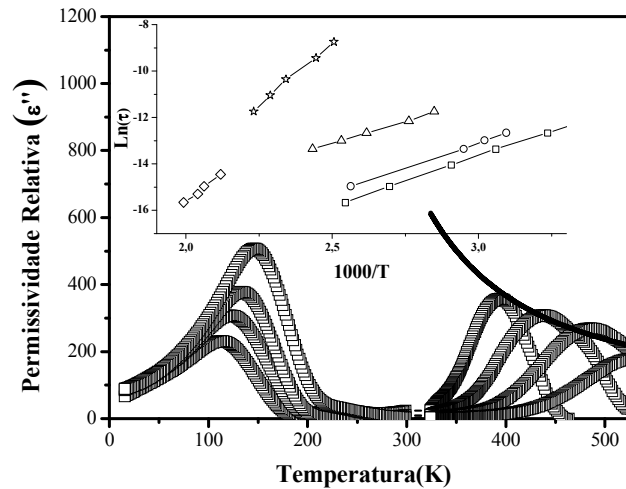


Figura 3. 8 - Permissividade relativa imaginária com a contribuição condutiva subtraída e o ajuste dos picos PAT pela lei de Arrhenius superposto ao segundo conjunto de picos. Insert: logaritmo do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura, para todas as amostras da solução sólida PFW-PT e para a amostra de PFW-1MnO₂.

3.4 – Caracterização Elétrica

Na Tabela 3. 3 estão listadas a resistividade a temperatura ambiente das cerâmicas de PFW-PT. Todas as amostras apresentaram relativamente alta resistividade (10^4 a $10^{11}\Omega.m$) quando comparadas com a literatura[14,15,16,17]. A dopagem com MnO₂ aumentou a resistividade das amostras em relação as amostras não dopadas, principalmente da amostra de PFW “puro” (sem PT).

Os valores de energia de ativação E_{cond} (Eq.3.7) estão dados na Tabela 3. 3. Foram encontrados valores ao redor de 0.55eV para as amostras de PFW puro (sem manganês) e para todas as amostras com PT (inclusive as que contêm manganês). Esse valor sugere que a condução é via “hoppings”. Efetivamente, medidas de efeito Hall mostram que no caso do PFW, temos buracos como portadores [18]. Para amostras de PFW dopadas com MnO₂ porém, este valor é maior, 0.92eV.

Estas energias estão muito próximas das obtidas para o processo termicamente ativado do tempo de relaxação τ dos segundos picos (PAT) presentes nas medidas

dielétricas, indicando que a relaxação de altas temperaturas na constante dielétrica pode atribuir-se ao “hopping” entre os portadores de cargas, que não só contribuem à condutividade senão que também dão lugar a contribuições dipolares [6,19]. Ou seja, geram algum tipo de polarização a altas temperaturas.

Tabela 3. 3 – Resistividade e energia de ativação para a condutividade elétrica nas amostras $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PFW-PT) com varias porcentagens de PT e MnO_2 .

Amostra	E_a (eV)	ρ ($\Omega\cdot\text{m}$)(DC)	Amostra	E_a (eV)	ρ ($\Omega\cdot\text{m}$)(DC)
PFW	0.58	11391	PFW -1MnO ₂	0.94	2.0×10^{11}
PFW 5PT	0.52	6.2×10^5	PFW 0.5MnO ₂	0.92	2.0×10^{11}
PFW 10PT	0.49	7.3×10^7	PFW 10PT-1MnO ₂	0.52	3.0×10^7
PFW 15PT	0.51	7.2×10^6	PFW 20PT-1MnO ₂	0.54	1.3×10^9
PFW 17PT	0.50	5.0×10^8	PFW 30PT-1MnO ₂	0.53	7.3×10^{10}
PFW 20PT	0.50	1.2×10^8			
PFW 30PT	0.47	7.2×10^7			

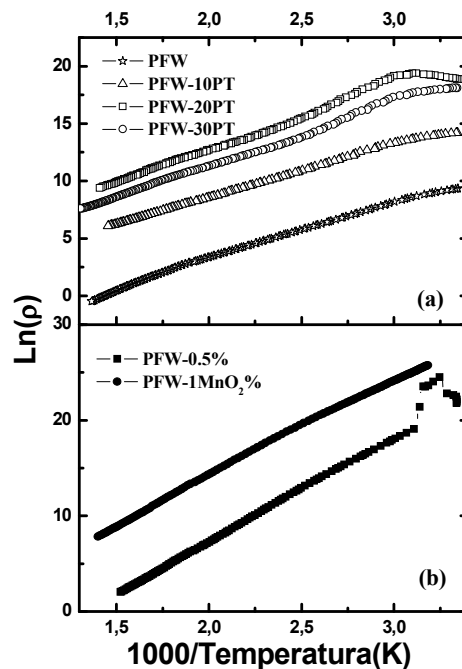


Figura 3. 9 – (a) Resistividade elétrica DC para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ e (b) para as cerâmicas da solução sólida $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-y\% \text{MnO}_2$, $x=0.1, 0.2$ e 0.3 , e $y=0.5$ para a amostra de PFW puro e $y=1\%$ para as outras composições.

Adicionalmente, encontramos uma mudança de energia de ativação nas curvas de resistividade da Figura 3. 9 a aproximadamente 320-340K, para todas as amostras, estando mais evidente para as amostras com PT. Vemos que esta região é a região de transição magnética para as amostras de PFW e ainda, estão compreendidos na região onde encontramos os PAT. Voltaremos a discutir estas anomalias nos capítulos seguintes.

O sistema PFW, no seu estado estequiométrico, nos quais os íons de Fe e W estão nos estados de valência 3+ e 5+ respectivamente, deveria ser um isolante. Porém, durante os processos de calcinação e síntese, vacâncias de oxigênio e portadores de cargas livres como elétrons e buracos são criados, gerando contribuições condutivas. Os íons de manganês, se supõem, ocupam o sítio B da estrutura perovskita, e atuam como doadores, contribuindo com elétrons no processo de condução. A recombinação de elétrons com buracos diminui a condutividade tipo p, predominante no PFW. Este comportamento está representado pelas seguintes equações [6]



Onde V_0 , V_0^{\bullet} e $V_0^{\bullet\bullet}$ são vacâncias de oxigênio neutras, simples e duplamente ionizadas, e^{-} são os elétrons livres, Mn_B e Mn_B^{\bullet} são íons de manganês simples e duplamente ionizados. Devido a esta compensação eletrônica, a resistividade aumenta e as perdas dielétricas diminuem.

3.5 – Caracterização Ferroelétrica

A polarização macroscópica em cerâmicas de PFW-PT, induzidas pela aplicação de um campo elétrico, foi medida a várias temperaturas. A Figura 3. 10 mostra as curvas P-E tomadas a uma temperatura, escolhida em todos os casos aproximadamente a 100K abaixo da temperatura de máximo da constante dielétrica, medidas a 10Hz. Com curvas saturadas, a polarização remanescente P_r e o campo coercitivo E_c para $x=0, 10$,

20 e 30 %PT são $0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0.8\text{kV}/\text{mm}$, $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0.4 \text{kV}/\text{mm}$, $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0.4 \text{kV}/\text{mm}$, e $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $0.2 \text{kV}/\text{mm}$, respectivamente.

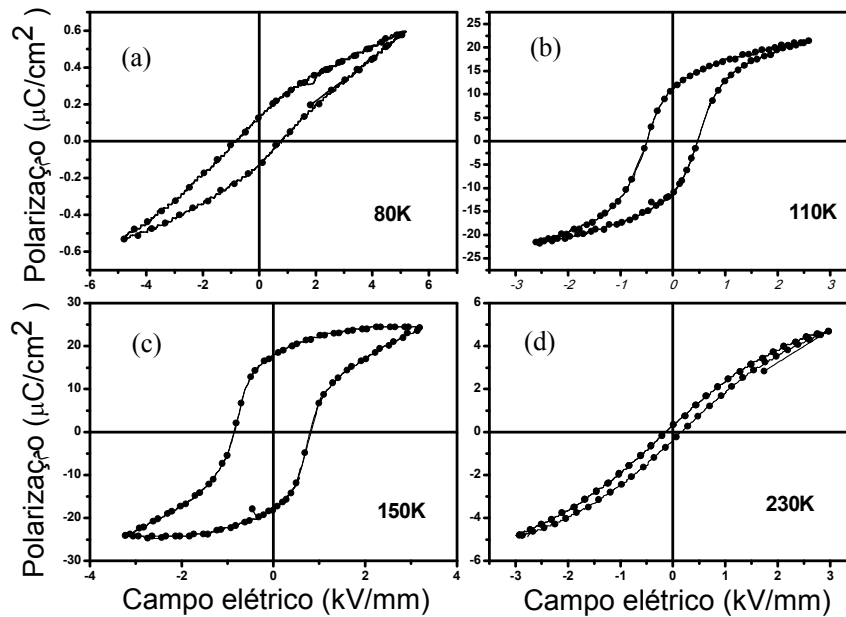


Figura 3. 10 - P-E ciclos de histereses para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ com (a) $x=0$, (b) 0.1 , (c) 0.2 e (d) 0.3 .

Altos valores de P_r obtidos pelas amostras com algum % de PT são atribuídos à adição do íon ferroelétrico Ti^{+4} no sistema. Esta dependência da polarização remanescente com o conteúdo de PT é muito difícil de analisar, já que temos não só mudanças de composição, mas também variações na temperatura de medida. Apesar disto, P_r mostra uma tendência a crescer com o conteúdo de PT, até $x=20\%$ PT. No caso das amostras de 30% PT a análise é mais complicada porque na temperatura de medida, possui simetria tetragonal, enquanto as outras amostras possuem simetria romboédrica [20].

Por outro lado, o campo coercitivo diminui com o conteúdo de PT.

3.6 – Conclusões do Capítulo

As propriedades dielétricas e elétricas das amostras cerâmicas de (1-x)PFW-xPT foram investigadas em função da temperatura, enquanto que as ferroelétricas foram investigadas em função da temperatura e do campo elétrico aplicado. Vimos que ao adicionar PT na amostra de PFW puro, obtivemos um aumento da temperatura de transição ferroelétrica, da resistividade da amostra e da polarização remanescente.

Na Figura 3. 11 apresentamos um “diagrama de fase” ferroelétrico tentativo para as amostras cerâmicas da solução PFW-PT, que delimita as regiões paraelétrica e ferroelétrica do sistema. Como temperatura de transição se tomou a temperatura de máximo da constante dielétrica a 1KHz.

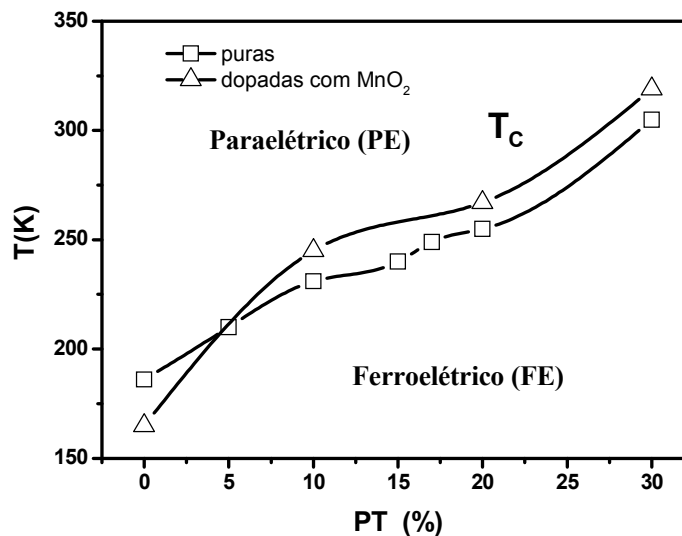


Figura 3. 11 – Diagrama de fases ferroelétrico para as amostras de (1-x)PFW-xPT, x=0,0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20, 0.30.

Vimos que a temperatura de Curie FE aumenta de forma quase linear com a quantidade de PT adicionada ao sistema. Esta adição diminui a difusividade da

transição, levando a amostra de uma transição com características relaxoras para uma transição “normal”.

As amostras foram dopadas com 1%MnO₂ com o objetivo de reduzir a condutividade, sendo que nas amostras de PFW puro este aumento foi de 7 ordens de grandeza. Em todos os casos foram obtidas resistividades altas, possibilitando a aplicação de altos campos elétricos ($\sim 10^4$ V/cm). Esta adição influenciou na constante dielétrica, diminuindo o valor absoluto do valor de máximo e aumentando a difusividade da transição em todos os casos, reduzindo T_c no caso do PFW puro de 184 a 165K, porém, aumentando este valor para todas as amostras com PT.

Em todas as amostras, temos uma contribuição condutiva a altas temperaturas, apresentando-se como um pico na parte real e imaginária, a temperaturas superiores à transição FE. Esta contribuição apresenta um comportamento do tipo Arrhenius quando variamos a frequência de medida, sendo que a energia de ativação deste processo é muito próxima da obtida em medidas de condutividade DC, indicando a mesma origem, que dado os valores de E_a \sim 0.50eV e medidas de efeito Hall foi concluída como sendo por condução de buracos. Portanto, a relaxação de altas temperaturas pode atribuir-se ao “hopping” entre os portadores de cargas, que não só contribuem á condutividade senão que também dão lugar a contribuições dipolares, gerando algum tipo de polarização a altas temperaturas.

No caso das amostras com MnO₂ este processo condutivo se desloca a mais altas temperaturas, diminuindo em amplitude com respeito as amostras sem dopar.

3.7 – Referências

1. IVANOV, S. A. *et al.* **Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor Pb(Fe₂/3W₁/3)O-3.** *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 14-15, p. 2317-2328, 2004.

2. MITOSERIU, L. **Properties of PbFe₂/3W₁/3O₃-PbTiO₃ ferroic ceramics.** *Integrated Ferroelectrics*, v. 63, p. 597-600, 2004.
3. SKINNER, S. M. **Magnetically Ordered Ferroelectric Materials.** *Ieee Transactions on Parts Materials and Packaging*, v. Pmp6, n. 2, p. 68-90, 1970.
4. BEA, H. *et al.* **Spintronics with multiferroics.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434221-1-434221-11, 2008.
5. BORISOV, P. *et al.* **Magnetoelectric Cr₂O₃ for spintronic applications.** *Integrated Ferroelectrics*, v. 99, p. 69-76, 2008.
6. SZWAGIERCZAK, D.; KULAWIK, J. **Influence of MnO₂ and Co₃O₄ dopants on dielectric properties of Pb(Fe₂/3W₁/3)O-3 ceramics.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 9, p. 1657-1662, 2005.
7. SAWYER. **Rochele salts as a dielectric.** *Physical Review* v. 35, p. p. 269-273, 1930.
8. MIRANDA, C. *et al.* **Dielectric properties of cobalt and chromium doped lead iron tungstate relaxer ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 223, n. 1-4, p. 269-276, 1999.
9. KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. **Relaxation Polarization of Pbm₁g₁₋₃nb₂₋₃o₃(Pmn) - Ferroelectric with a Diffused Phase-Transition.** *Ferroelectrics*, v. 5, n. 1-2, p. 3-9, 1973.
10. KIRILLOV, V **Dielectric Polarization Anisotropy of Cubic Paraelectric Phase of Perovskite Ferroelectrics.** *Fizika Tverdogo Tela*, v. 15, n. 8, p. 2502-2504, 1973.
11. RAYMOND, O. *et al.* **Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic Pb(Fe₁/2Nb₁/2)O-3 ceramics obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization.** *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 8, p. 084107-1-084107-8, 2005.
12. WANG, Z. *et al.* **Dielectric relaxations in Ba(Fe₁/2Ta₁/2)O-3 giant dielectric constant ceramics.** *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 10, p. 102905-1-102905-3, 2007.

13. HIPPEL, A. R. V. *Dielectric Materials and Applications*. New York: , Ed. John Wiley & Sons, 1954.

14. MITOSERIU, L. *et al.* **Properties of PbFe_{2/3}W_{1/3}O₃-PbTiO₃ system in the range of morphotropic phase boundary**. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 41, n. 11B, p. 7015-7020, 2002.

15. VILARINHO, P. M.; BAPTISTA, J. L. **Effect of Excess of Iron-Oxide and Lead-Oxide on the Microstructure and Dielectric-Properties of Lead Iron Tungstate Ceramics**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 11, n. 5, p. 407-415, 1993.

16. ZHOU, L. Q. *et al.* **Synthesis and Characterization of Lead Iron Tungstate Ceramics Obtained by 2 Preparation Methods**. *Materials Research Bulletin*, v. 29, n. 11, p. 1193-1201, 1994.

17. ZHOU, L. **Dielectric properties and aging effects of manganese modified lead iron tungstate relaxor ceramics**. *Materials Research Bulletin*, v. 31, n. 6, p. 699-708, 1996.

18. ZHOU, L.. **Dielectric properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})(1-x)MnxO₃ ceramics in the temperature range 200-600 K**. *Journal of Materials Research*, v. 15, n. 6, p. 1342-1348, 2000.

19. HUNPRATUB, S. *et al.* **Dielectric relaxations and dielectric response in multiferroic BiFeO₃ ceramics**. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 6, p. 062904-1- 062904-3, 2009.

20. MITOSERIU, L. *et al.* **Structural study of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-PbTiO₃ system**. *Materials Letters*, v. 57, n. 3, p. 609-614, 2002.

Capítulo 4 – Propriedades Magnéticas

4.1 – Introdução

SMOLENSKII foi o primeiro, em 1962, a reportar a ordem antiferromagnética no PFW, a partir de medidas magnéticas e de difração de nêutrons em monocristais [1]. Al'SHIN determinou essa temperatura como 383K e encontra outra região magnética, abaixo de 20K, identificando o que chamou de “ordem ferromagnética total” a partir de variações na susceptibilidade magnética [2]. YE ET AL, também em monocristais, encontrou duas ordens magnéticas, a 350K e a 20K, baseado na dependência com a temperatura da magnetização, propondo que estas ordens aparecem por duas interações diferentes: a baixas temperaturas, na região ordenada dos íons de Fe/W, dá-se uma superexchange (super-troca) fraca entre os íons de ferro tendo como mediador os íons de tungstênio e oxigênio, a partir de uma interação do tipo $-Fe^{3+}-O-W-O-Fe^{3+}$ (T_{N2}), enquanto que a mais altas temperaturas, na região Fe/W desordenada, uma interação forte entre os íons de Fe primeiros vizinhos $-Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ fornece o superexchange necessário para o estabelecimento da ordem antiferromagnética a aproximadamente 350K (T_{N1}) [3]. Os átomos que participam em ambos os tipos de interações estão representados na Figura 4. 1.

Na solução sólida com PT, adicionalmente à dissolução dos íons de ferro substituídos pelos íons de titânio, devido ao tamanho dos átomos e à variação das dimensões da célula unitária com a adição de PT (ver capítulo 2) as distâncias entre os íons de Fe^{3+} variam, mudando as relações de exchange descritas anteriormente. Diferentes dependências da variação de T_{N1} com a concentração de PT têm sido observadas para materiais mono e policristalinos, e ainda entre cerâmicas preparadas por métodos diferentes. Em resultados publicados por MITOSERIU ET AL [4], amostras cerâmicas de (1-x)PFW-xPT foram preparadas por mistura de óxidos convencional e T_{N1} decresce rapidamente de 350K para x=0 a 170K para x=0.2, e para valores superiores a x=0.25 não se observam transições AFM. Por outro lado, em monocristais, somente temos

pequenos decréscimos para T_{N1} com o aumento de x , $T_{N1}=274$ K a $x=0.27$, sendo a transição detectada mesmo para amostras com altas concentrações de PT. Já $T_{N2}=25$ K para $x=0.25$ em cerâmicas, e $T_{N1}=12.5$ K para $x=0.27$ em monocristais [5]. Todas as diferenças entre cerâmicas e monocristais não tem sido satisfatoriamente explicadas.

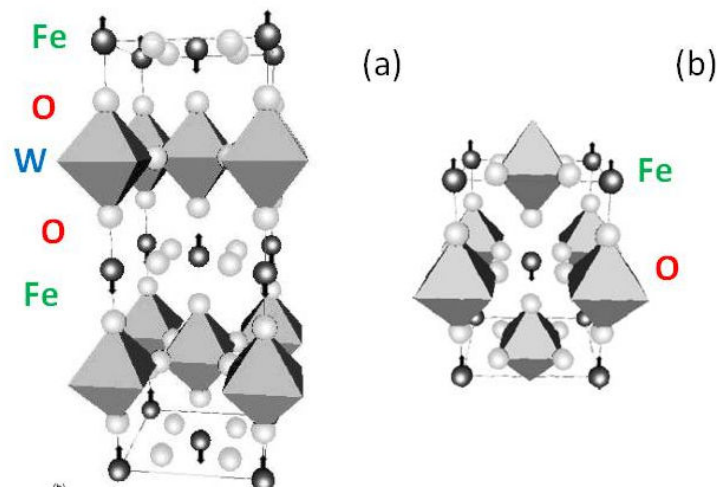


Figura 4. 1 - Representação dos átomos que participam nas interações magnéticas no $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})$ (a) abaixo de T_{N2} , a 20K, e (b) abaixo de T_{N1} a 350K

Neste capítulo, estudaremos a dependência com a temperatura da magnetização e das propriedades magnéticas das amostras cerâmicas de $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$, com $x=0, 0.1, 0.2$ e 0.3 . Obteremos a dependência com a quantidade de PT da temperatura de transição AFM e o estudo das propriedades magnéticas nos permitirá ver a influência da quantidade de PT no acoplamento magnetoelétrico e nas propriedades da solução sólida em geral.

Ainda, obteremos dados para estudar no capítulo 7, dedicado ao acoplamento magnetoelétrico, onde a partir de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura na região de ordenamento magnético poderemos processar a influência do estabelecimento do ordenamento ferroelétrico nas propriedades dielétricas do material.

4.2 – Procedimento Experimental

O equipamento utilizado para a determinação da curva de histerese magnética foi um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Lakeshore, modelo 7410, implementado no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Nesse equipamento a amostra é posta a vibrar em um campo magnético. Solenóides sensores são colocados próximos à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais dos solenóides sensores. Esta tensão é proporcional à magnetização do material em teste.

Essas análises tiveram dois parâmetros variados, o campo magnético aplicado a temperatura ambiente, nas medidas de histerese magnética; e a temperatura a campo magnético constante, nas medidas de magnetização em função da temperatura. O campo magnético aplicado nas amostras, nas medidas de histerese magnética, teve intensidade máxima de 15 kOe. Os campos aplicados, que foram mantidos constantes nas medidas de magnetização como função da temperatura, foram 200 Oe e 1 k Oe. A temperatura, nas medidas de magnetização em função da temperatura, variou de ambiente a 600K com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4.3 – Propriedades magnéticas de cerâmicas de PFW

A Figura 4. 2(a) apresenta a dependência da magnetização DC para cerâmicas de PFW. O pico aparecendo na temperatura de Néel $T_{N2} \sim 10K$, indica a transição de um estado ferromagnético, ou ferromagnético fraco (WFM), para o estado antiferromagnético (AFM), a magnetização decresce gradualmente e mostra uma anomalia a altas temperaturas, a $T_{N1} \sim 340K$, atribuída à transição AFM-PM (paramagnética). A dependência da suscetibilidade magnética abaixo de T_{N1} é mais típica de um WFM. Estes dois tipos de ordens magnéticas foram descritas na introdução: a fase WFM aparece a baixas temperaturas devido ao “superexchange” dominante na região ordenada Fe/W a partir da interação entre os ferros de células

unitárias vizinhas, Fe-O-W-O-Fe, tendo como intermediários átomos de oxigênio e de tungstênio, enquanto que a fase AFM a altas temperaturas aparece pelo exchange entre os ferros primeiros vizinhos, na região desordenada, a partir da interação forte Fe-O-Fe. Devido às menores distâncias entre os íons de ferro (Capítulo 3), esta interação é maior e pode estabelecer-se a altas temperaturas.

Porém, observando com atenção, temos uma pequena anomalia a aproximadamente 525K, como vemos no insert da Figura 4. 2(a), assim como uma série de anomalias que se apresentam como instabilidades na medida a temperaturas próximas a 250K, como se vê mais claramente na Figura 4. 2(b) (insert), onde temos a parte real da susceptibilidade magnética em função da temperatura. A parte imaginária, devido às baixas perdas da amostra, apresentou sinal muito baixo e, portanto, difícil de ser medido, pelo que foi aqui excluída.

Anomalias nesta mesma região de temperatura foram vistas por várias técnicas (medidas elásticas, anelásticas, dielétricas e piroelétricas), a temperaturas aproximadas de 245K e 315K, em amostras de PFN [6] assim como em medidas magnéticas feitas por BLINC ET AL [7], aonde encontraram diferenças na susceptibilidade magnética medidas na presença e em ausência de campo magnético (FC e ZFC), atribuindo-as a movimento de nanodomínios em sistemas relaxores. O PFW é um sistema quase similar ao PFN, portanto supomos que ambos os processos devem-se a fenômenos similares. O PFN não é AFM nesta temperatura, porém, tem se encontrado a presença de WFM à temperatura ambiente, inferindo-se portanto a existência de algum tipo de ordem magnética já a estas temperaturas [7,8].

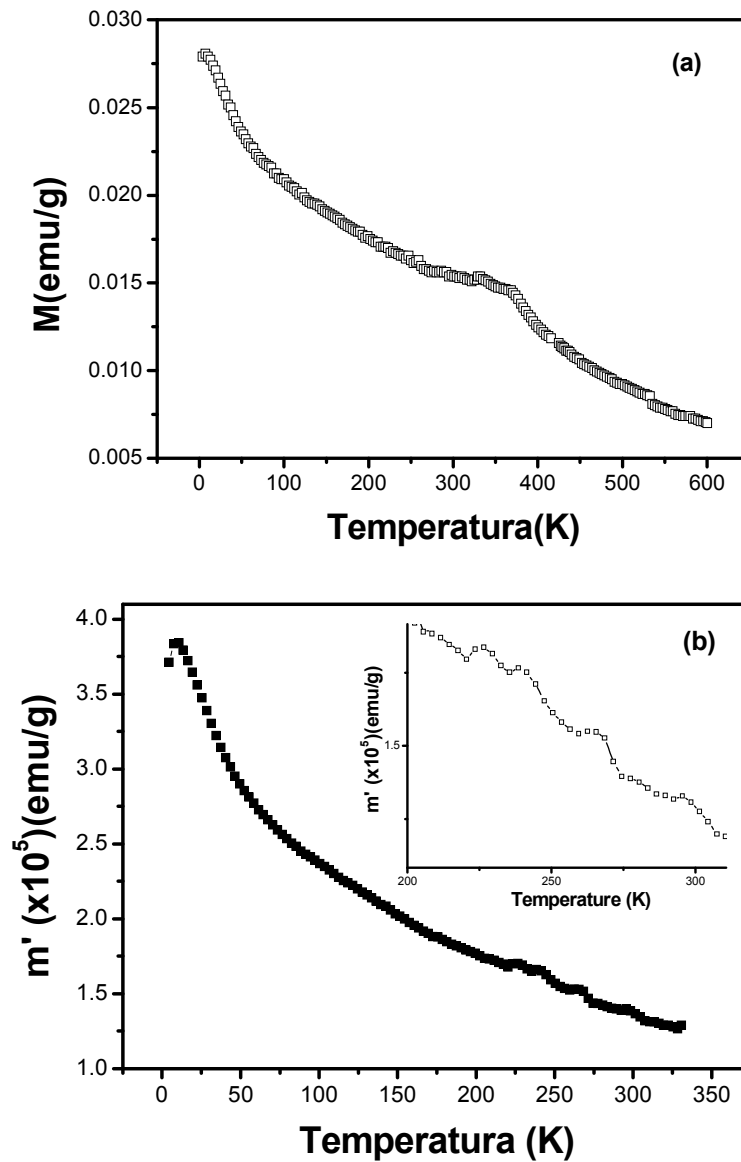


Figura 4. 2 – (a) Magnetização DC e (b) parte real da magnetização AC em função da temperatura para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

Na Figura 4. 3 se ilustram as curvas de histerese magnética em função do campo magnético e da temperatura para as amostras de PFW. Vemos que para todas as temperaturas representadas a curva apresenta magnetização remanescente, porém, a histerese somente está próxima a saturar-se a 10K.

Como vemos na Figura 4. 5, esta magnetização decai até temperaturas de 500K, sugerindo anular-se para temperaturas superiores. Da mesma forma, a histerese se assemelha cada vez mais a uma curva de um material PM.

Tudo indica que a anomalia obtida a 520K aproximadamente mostra o começo do ordenamento WFM, que persiste até baixas temperaturas. Como em medidas de DRX não foram verificadas fases espúrias com algum conteúdo de ferro, esta fase com propriedades ferromagnéticas deve estar associada à fase pura do PFW. Provavelmente a existência de magnetização remanescente a temperatura ambiente, onde o material já é AFM, aparece devido à “inclinação” (“canted”) dos momentos magnéticos. O PFW é um antiferromagnético do tipo G (ver Apêndice A), onde os momentos magnéticos adjacentes orientam-se em direções opostas. A existência de vacâncias de oxigênio ou outros defeitos, ainda como a presença de íons de ferro com diferentes valências (e diferentes raios iônicos) geradas durante a sinterização provocam distorções na rede cúbica que levam a que os momentos magnéticos não se alinhem completamente de forma antiparalela, resultando em um momento magnético neto, porém de baixa magnitude (Ver Figura 4. 4). Isto estaria de acordo com as anomalias na constante dielétrica observadas para estas amostras, levando a algum tipo de polarização a temperaturas superiores a transição FE. Ainda, este WFM pode ocorrer por distorções provocadas por uma maior desordem no sitio B, devido às diferenças de raio iônico do ferro e do tungstênio.

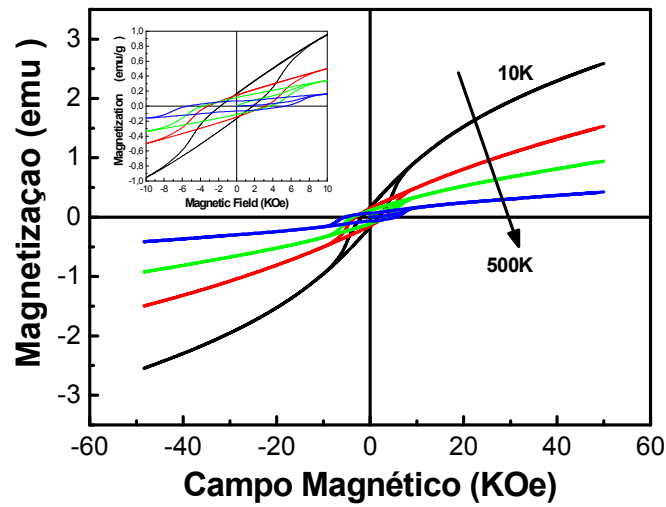


Figura 4. 3 – Curva de magnetização em função do campo magnético a 10, 150, 300 e 500K para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

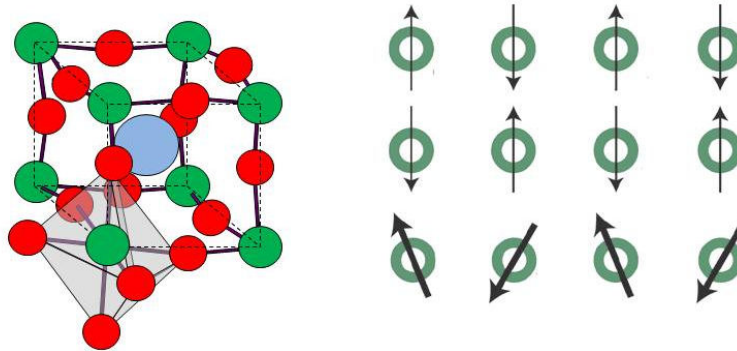


Figura 4. 4 – Célula unitária distorcida da estrutura perovskita para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e representação da inclinação dos spins, que ocasiona o ferromagnetismo fraco.

A transição AFM no PFW foi descrita por ISUPOV [9] como difusa, por estar localizada em um intervalo grande de temperatura. As medidas de susceptibilidade indicam uma transição a 340K aproximadamente. As primeiras medidas experimentais, feitas em monocristais, indicaram uma temperatura de ordenamento de 363K, enquanto que a teórica calculada assumindo uma completa desordem na rede foi de 406K [9]. A dependência da susceptibilidade obtida também é mais típica de materiais WFM,

porém, a partir de difração de nêutrons não foi obtida outra ordem que a AFM [10]. A diferença entre os T_N calculados e experimentais, incluindo a diferença obtida para cerâmicas e monocristais pode ser conectada com a desordem parcial no PFW. É importante lembrar que amostras preparadas em diferentes condições podem ter diferentes graus de ordem nos seus sítios, e, portanto, diferentes ordenamentos magnéticos.

Por outro lado, em nossas medidas, o campo coercitivo aumenta de 1500Oe a 10K a 3500Oe a 300K, para logo diminuir a temperaturas superiores, perto dos 500K. O máximo obtido parece estar próximo à região de ordenamento ferroelétrico, porém seriam necessárias mais medidas para atribuir este comportamento ao acoplamento magnetoelétrico, lembrando que temos uma anomalia nas medidas magnéticas a 260K aproximadamente que também poderia estar associada a este aumento (Figura 4. 5).

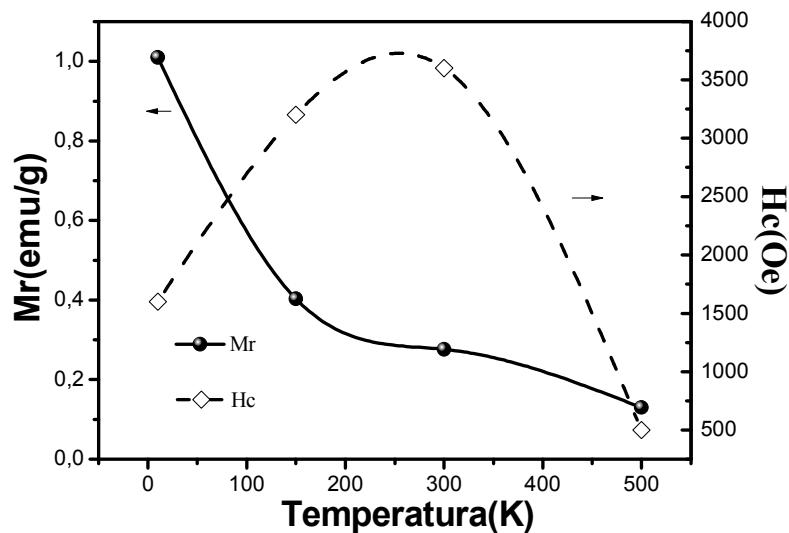


Figura 4. 5– Magnetização remanescente e campo coercitivo para as amostras de $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ em função da temperatura.

4.4 – Propriedades magnéticas das cerâmicas da solução sólida PFW-PT

Como dissemos na introdução deste capítulo, o comportamento magnético das cerâmicas da solução sólida de PFW-PT não está completamente explicado, existindo resultados controversos quando comparados aos monocristais.

Na Figura 4. 6 temos a susceptibilidade magnética medida na presença de campo (FC) e sem campo magnético (ZFC). Notamos que quando a quantidade de PT aumenta de 0 a 30%, a temperatura de ordenamento a baixas temperaturas aumenta de 9 a 14K. Por outro lado, a altas temperaturas, T_{N1} decresce de 340K a 134K para as mesmas composições, indicando uma desestabilização da ordem AFM. A dissolução dos íons de ferro devido à substituição por íons de titânio afeta a formação de nanodomínios magnéticos, decrescendo em temperatura e enfraquecendo as interações magnéticas. Porém, em nosso caso, diferentemente ao obtido por MITOSERIU ET AL [4], temos ordem magnética mesmo para as amostras de 30%PT.

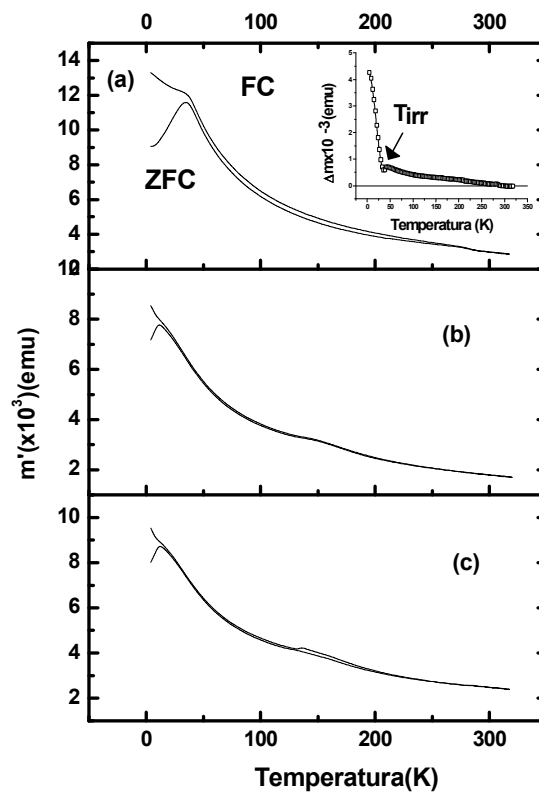


Figura 4. 6– Susceptibilidade magnética em função da temperatura medidas em presença (FC) e ausência de campo magnético aplicado (2000e) para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ com $x=10$ (a), 20 (b) 30 (c). Insert: Diferença das medidas de susceptibilidade com e sem campo aplicado, em função da temperatura.

O volume decresce quando a quantidade de PT cresce (Fig. 2.6 Capítulo 2). A baixas temperaturas, a interação magnética está governada pela distância dos enlaces Fe-O-W-O-Fe, que corresponde a dois parâmetros de rede da célula primitiva, que se reduz com a quantidade de PT, com respeito à de PFW puro. A ordem magnética depende da distância dos enlaces e da concentração de ferro, esta competição a altas temperaturas é mais influenciada pela agitação térmica, que supera os efeitos da diminuição do volume, levando a que o efeito da dissolução dos íons de ferro por titânio seja predominante, enquanto que a baixas temperaturas este efeito é menor.

A baixas temperaturas vemos que a susceptibilidade na amostra é dependente da história térmica: vemos uma diferença entre as curvas ZFC e FC em uma temperatura determinada, geralmente conhecida como T_{irr} (temperatura de irreversibilidade), que é a temperatura onde $\Delta\chi = \chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}}$ começa a ser diferente de zero.

Temos que as curvas a ZFC passam por um máximo enquanto que curvas para FC continuam crescendo. Este comportamento sugere um ordenamento magnético tipo spin glass [11].

Porém, quando tentamos encontrar a temperatura de irreversibilidade para as amostras de PFW-PT, em todos os casos, temos que existe uma diferença para todas as amostras, onde esta diferença diminui com o aumento na quantidade de PT. No insert da Figura 4. 6 (a) temos a diferença na magnetização medida com e sem campo aplicado (Δm) para a amostra de 10% de PT, vemos que existe a partir de T_{N1} uma diferença entre as duas curvas, que aumenta a aproximadamente 34 K, considerada a temperatura de irreversibilidade. Esta temperatura é de 22 K para a amostra de PFW-20PT e 9 K para PFW-30PT.

Na Figura 4. 7(a) temos a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado para as amostras de PFW e PFW-PT (com 10, 20, 30% de PT) a 300K e 10K. Frente à amostra de PFW, as outras amostras parecem não possuir magnetização remanescente, porém vemos na Figura 4. 7 (b) que todas as amostras possuem M_R não nula, e que esta diminui com a quantidade crescente de PT. À temperatura ambiente, esta M_R é realmente muito pequena para as amostras com alguma quantidade de PT (0.013 emu/g para 10PT, frente a 0.27 emu/g para a amostra de PFW, decaindo para 0.0056 e 0.0027 emu/g para PFW-20PT e PFW-30PT). A 10K esta magnetização remanescente é maior que 1 emu para a amostra de PFW, estabilizando ao redor de 0.20 emu para as amostras com PT.

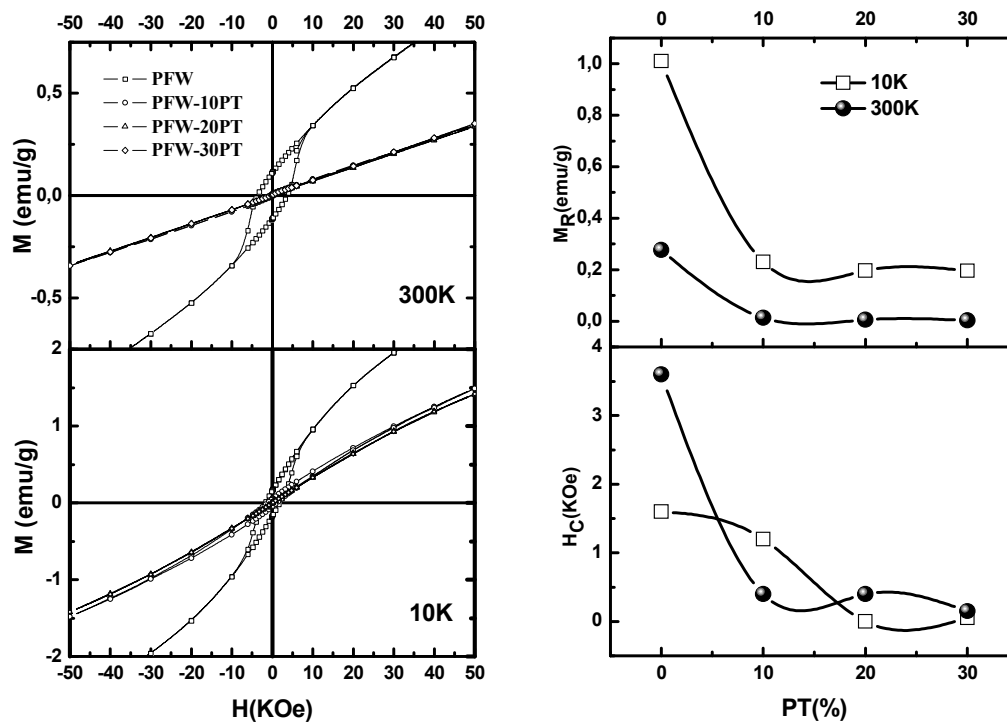


Figura 4. 7– (a) Dependência da magnetização (M) com o campo magnético, (b) Dependência da magnetização remanescente (M_R) e do campo coercitivo (HC) para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ com $x=0.10, 0.20$ e 0.30 a 300 e 10K.

4.6 – Conclusões do capítulo

As propriedades magnéticas das amostras cerâmicas de $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ foram investigadas em função da temperatura e do campo magnético. Dois tipos de ordens magnéticas foram encontradas ao observar o comportamento em função da temperatura, que aparecem por diferentes tipos de interação magnética. A ordem magnética a baixas temperaturas corresponde à transição de uma ordem ferromagnética fraca (WFM) a uma ordem antiferromagnética (AFM), resultante da INTERAÇÃO Fe-O-W-O-Fe; e a ordem de altas temperaturas, originada do acoplamento AFM originado pela interação Fe-O-Fe. Baseados na discussão acima, na Figura 4. 8 apresentamos um diagrama de fase magnético tentativo para as amostras cerâmicas da solução PFW-PT, que delimita as regiões paramagnéticas, antiferromagnéticas e ferromagnéticas (WFM).

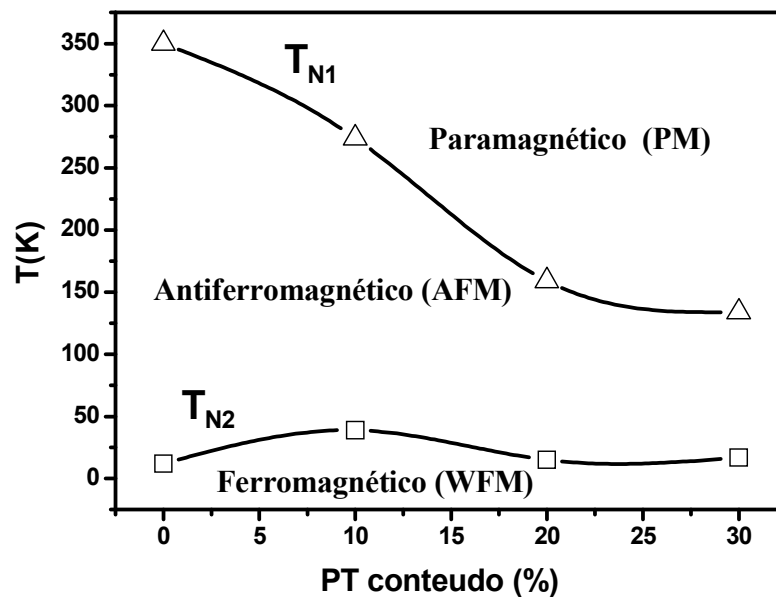


Figura 4. 8– Diagrama de fases magnético para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ com $x=0, 0.10, 0.20, 0.30$.

Vemos que a temperatura de transição antiferromagnética diminui com a quantidade de PT. Neste diagrama não foi incluído o comportamento WFM do PFW a altas temperaturas.

A magnetização das cerâmicas de $(1-x)\text{PFW}-x\text{PT}$ foram medidas em função do campo magnético e da temperatura. O PFW mostrou magnetização remanescente em todo o intervalo de medida em temperatura (10K-500K), indicando a existência de um WFM devido à orientação dos spins da rede, provavelmente causado pela existência de defeitos e/ou íons de diferentes tamanhos. Esta magnetização remanescente é menor para as amostras com PT.

4.7 - Referências

1. BOKOV, V. A. *et al.* **Ferroelectric Antiferromagnetics.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 15, n. 2, p. 447-449, 1962.
2. BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter.* Oxford New York: Oxford University Press Inc., New York, 2001.
3. YE, Z. G. *et al.* **Synthesis, structure and properties of the magnetic relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [PFW].** *Journal of the Korean Physical Society*, v. 32, p. S1028-S1031, 1998.
4. MITOSERIU, L. *et al.* **Magnetic properties of $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions.** *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 26, p. 5509-5511, 2003.
5. FENG, L. *et al.* **Magnetic ordering in relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals.** *Journal of Materials Research*, v. 22, n. 8, p. 2116-2124, 2007.
6. FRAYGOLA, B. M. *Caracterização elétrica, dielétrica e anelástica de transições de fase em cerâmica de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})$.* (2007). 144 f. mestrado (mestrado) - Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, 2007.
7. BLINC, R. *et al.* **Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.** *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 3, p033901-1-033901-5, 2007.
8. MAJUMDER, S. B. *et al.* **Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics.** *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 2, p. 024108 -1-024108 -9, 2006.
9. ISUPOV, V. A. **Peculiarities of the $\text{Pb}_{B2/32+B1/36}\text{O}_3$ perovskites.** *Ferroelectrics*, v. 315, p. 149-161, 2005.
10. IVANOV, S. A. *et al.* **Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.** *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 14-15, p. 2317-2328, 2004.

11. FALQUI, A. *et al.* **Low-temperature magnetic behavior of perovskite compounds $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 48, p. 22967-22970, 2005.

Capítulo 5 – Caracterização Anelástica

5.1 – Introdução

As propriedades elásticas provêm 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 à temperatura [1]. Propriedades elásticas podem ser investigadas por técnicas de ultrassom, 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 [2], 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 multiferróicos, existe somente um trabalho prévio em medidas ultra-sônicas fora do grupo: POIRIER [3] realizou uma investigação detalhada do módulo de elasticidade em um monocristal de YMnO_3 , de estrutura hexagonal, em função da temperatura, encontrando amolecimentos no módulo na região de ordenamento antiferromagnético, $T_N = 72$ K em todos os quatro coeficientes elásticos $C_{ij} = \rho v_{L,T}$ medidos, mas os efeitos piezoelétricos foram desconsiderados. Em outras palavras, considerando-se apenas o acoplamento entre os parâmetros magnéticos e elásticos. No PFN, altos coeficientes piezoelétricos foram medidos à temperatura ambiente (cerca de três quartos das do BaTiO_3 [4], que é considerado alto), o que não é desprezível, levando-nos a considerá-los [5].

Contudo, em materiais multiferróicos o acoplamento entre parâmetros elétricos, magnéticos e elásticos é altamente esperado. Uma análise correlacionando propriedades anelásticas, elétricas e dielétricas pode ser um bom caminho para obter informação

acerca de transições de fase e da interação entre propriedades ferroelétricas e magnéticas.

No sistema PFW-PT não foram feitas investigações enquanto ao seu carácter piezoelétrico, provavelmente devido à alta condutividade e a que o ordenamento ferroelétrico se estabelece a baixas temperaturas, impossibilitando uma fácil polarização da amostra .

Por outro lado, o diagrama de fases deste sistema mostra a possibilidade de novas transições de fases, e ainda, em capítulos anteriores, vimos algumas propriedades magnéticas não reportadas na literatura para a amostra de PFW puro ($\sim 260\text{K}$), que, portanto, continuam sem fundamentação.

Neste capítulo apresentaremos primeiramente a caracterização para o sistema PFW-PT das velocidades e atenuação longitudinais ultrasônicas em função da temperatura, buscando uma caracterização completa enquanto à influência do strain nas transições de fase no sistema e, especificamente, no acoplamento magnetoelétrico.

5.2 – Procedimento experimental

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 5. 1 estão representados os deslocamentos das partículas quando propagamos ondas longitudinais ou transversais em sólidos isotrópicos. Para ondas longitudinais, o deslocamento das partículas é paralelo á direção de propagação, causando variação no volume a medida que se propaga. Nas ondas transversais, o deslocamento das partículas é perpendicular ao vetor de onda e não existe variação local de volume.

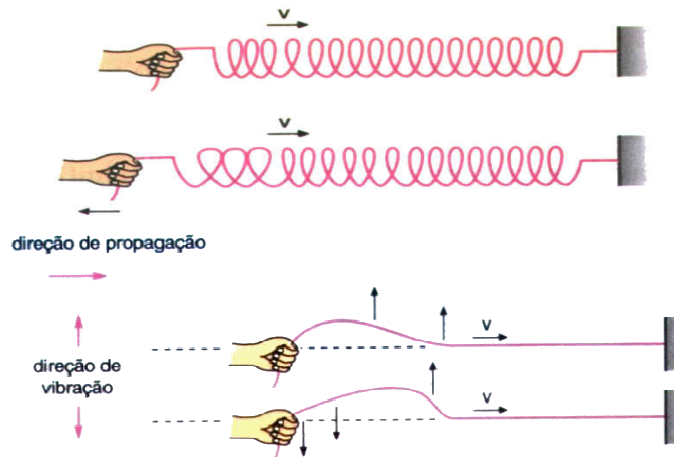


Figura 5. 1- Tipos de vibração em ondas acústicas: longitudinal e transversal.

Um meio é considerado linear se a tensão e a deformação se comportam segundo a lei de Hooke. Os coeficientes elásticos c_{ijkl} são definidos a partir da relação entre a tensão σ_{ij} e a deformação (“strain”) S_{kl} [6], $\sigma_{ij} = c_{ijkl}S_{kl}$. O tensor elástico tem 81 componentes, que se reduzem a 21 para sólidos anisotrópicos e a 2 para sólidos isotrópicos.

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

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \lambda \delta_{ij} S_{kk} + 2\mu S_{ij}, \\ c_{12} &= c_{13} = c_{23} = \lambda, \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} = \mu, \\ c_{11} + c_{22} + c_{33} &= \lambda + 2\mu. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Pela segunda lei de Newton,

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \Rightarrow \rho \frac{\partial^2 S_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_i}{\partial x_j} \tag{5.2}$$

onde S é o deslocamento relativo (strain).

A equação de ondas pode escrever-se finalmente como:

$$\rho \ddot{S} = (\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \cdot S) - \mu \nabla \times (\nabla \times S) \tag{5.3}$$

Esta equação tem duas soluções:

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

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}. \quad (5.4)$$

Para ondas transversais com velocidade (v_t)

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}. \quad (5.5)$$

As velocidades longitudinais e transversais estão associadas com as constantes elásticas.

Se pudermos considerar o sólido como isotrópico:

$$\bar{c}_{11} = \bar{c}_{22} = \bar{c}_{33} = \rho v_l^2 \quad (5.6)$$

$$\bar{c}_{12} = \bar{c}_{21} = \bar{c}_{13} = \bar{c}_{23} = \bar{c}_{32} = \bar{c}_{31} = \rho(v_l^2 - 2v_t^2) \quad (5.7)$$

$$\bar{c}_{44} = \bar{c}_{55} = \bar{c}_{66} = \rho v_t^2 \quad (5.8)$$

e vale a relação:

$$\bar{c}_{44} = \frac{1}{2}(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12}) \quad (5.9)$$

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

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_{ab} , geralmente expressado em dB/cm ou dB/ μ s. Neste caso, a onda pode

se escrever como $x = x_0 e^{-\alpha_{ab}x} e^{i(\omega t - kx)}$.

As velocidades e a atenuação ultra-sônicas podem ser obtidas através 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. Com esta 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 nesta técnica pode se ver na Figura 5. 2

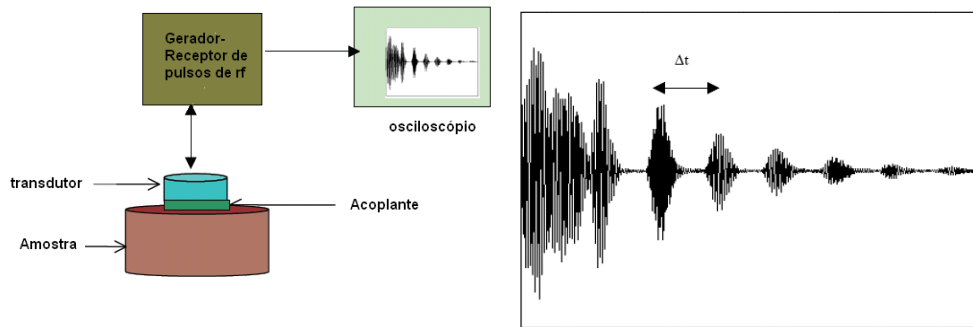


Figura 5. 2 - Esquema básico da montagem experimental utilizada para medir velocidade e atenuação de ondas ultra-sônicas em uma amostra através do método do Pulso Eco (b) Ecograma obtido ao propagar-se o ultra-som pela amostra, onde se indica o tempo entre duas reflexões sucessivas.

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 através 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 5. 2). O tempo entre dois ecos sucessivos é o tempo que demora o pulso ultra-sônico na viagem de ida e volta pela amostra.

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

$$v = \frac{2l}{\Delta t} \quad (5.10)$$

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 $\zeta = \frac{l-l_0}{l_0}$:

$$v = \frac{2(1-\zeta\Delta T)l_0}{\Delta t}, \quad (5.11)$$

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, como mostra a Figura 5. 3

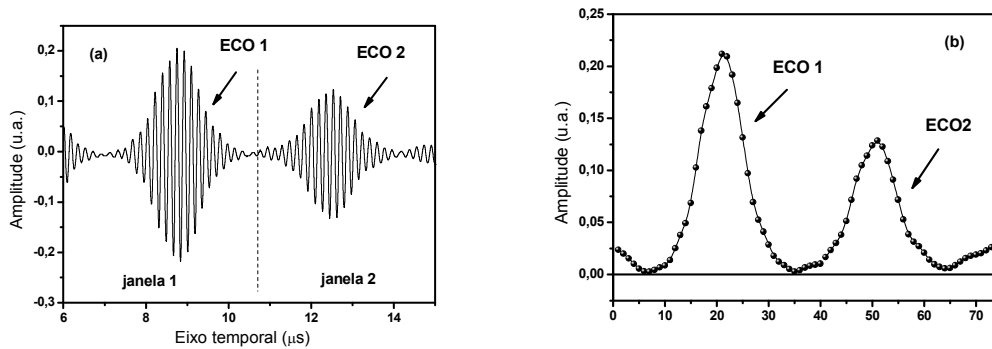


Figura 5. 3– (a) Dois ecos consecutivos selecionados na tela de um osciloscópio para o cálculo do tempo de trânsito(b), dois ecos consecutivos para o cálculo da atenuação, após serem retificados.

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 permanecessem 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.

Para evitar imprecisões devidas ao ruído eletrônico foram feitos antes de cada aquisição 512 médias 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 cruzada.

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, comparamos 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-o de forma diferente. Retificamos o sinal rf via software, 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 5. 3) e logo calculamos a atenuação através da expressão:

$$\alpha(\text{dB} / \mu\text{s}) = 20 \frac{\log \frac{\text{Amp}_2}{\text{Amp}_1}}{\Delta t}, \quad (5. 12)$$

onde Amp_1 e Amp_2 são as amplitudes dos dois ecos selecionados.

Sistema de medida: Um sistema eletrônico gerador e receptor de pulsos de rádio 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 5. 4).

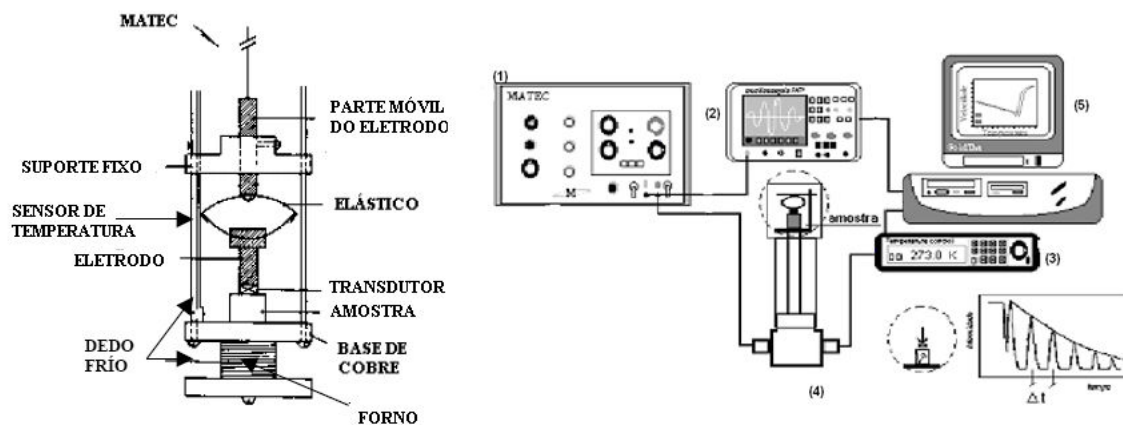


Figura 5. 4- Diagrama de blocos simplificado para a medida da velocidade e atenuação dos pulsos de ultra-som. 1) Equipamento MATEC Mod. 6600. 2) Osciloscópio Hewlett-Packard; 3) Controlador de Temperatura; 4) Criostato 5) Computador para a leitura e registro dos dados.

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 rádio frequência 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 utilizamos transdutores de quartzo de corte X de frequência fundamental de 10 MHz e 0.625cm de 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 rádio 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. É 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 aplicando 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.

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.

5.3 – Caracterização anelástica das amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$

Realizaram-se medidas de atenuação e velocidades longitudinais e transversais no intervalo de temperaturas entre 90K e 370K. Foram utilizados para todas as medidas

transdutores de 10MHz, para os quais os ecos foram adequados para os cálculos das velocidades e da atenuação. A partir das medidas de velocidade foram calculadas as constantes elásticas a partir da equação $c_{11} = \rho v^2$. As medidas aqui apresentadas sempre foram obtidas durante o primeiro resfriamento/aquecimento, após um tratamento térmico na amostra.

Quanto à atenuação, primeiramente cabe observar que temos uma série de picos (Figura 5. 5(b)): Um pico a 180 K aproximadamente, correspondente à transição ferroelétrica (FE), um pico a 340 K correspondente à transição antiferromagnética (AFM) e uma série de picos entre 200 e 300 K. Esta série de picos se correspondem em temperatura com a série de anomalias encontradas nas medidas magnéticas, e com anomalias na velocidade ultra-sônica (e, portanto, na constante elástica), indicando que esse processo desconhecido envolve a presença de strain. Também encontramos na constante elástica (Figura 5. 5 (a)) um mínimo amplo correspondente à transição FE de caráter difuso (e relaxor) e ainda, um mínimo local correspondente à transição PM-AFM. Referimo-nos a “um mínimo local” devido a que não é um mínimo absoluto nos valores da constante elástica. Resultados similares foram obtidos por LEISURE e MOSS em MnF_2 [7], também antiferromagnético, entre outros.

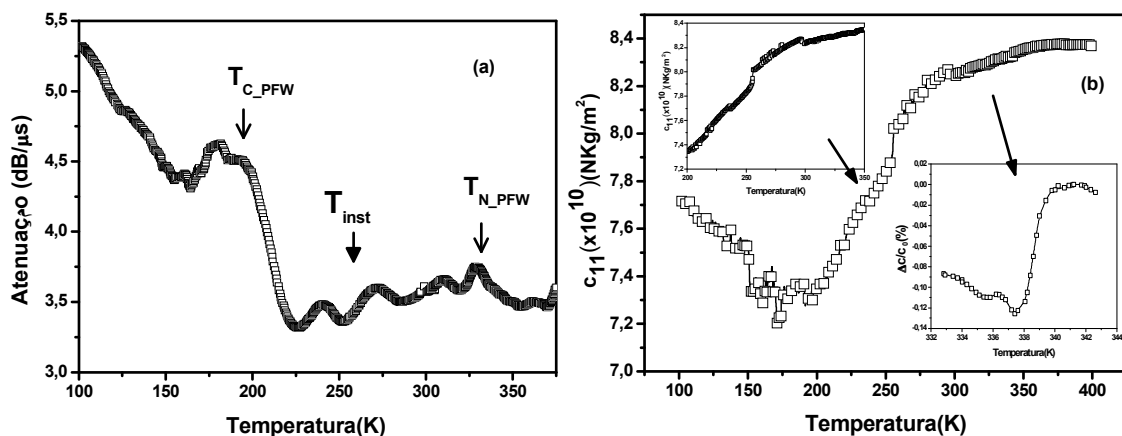


Figura 5. 5 – (a) Atenuação longitudinal e (b) Constante elástica c_{11} obtida a partir da velocidade longitudinal para o $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ durante o aquecimento.

As medidas de velocidade, conforme a literatura, foram feitas a taxas de 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 a cada 0.2 K, 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 totalmente a curva 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 coincidam para medidas de aquecimento e resfriamento, assim como os máximos na atenuação, 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.

5.4 – Caracterização anelástica das amostras de $(1 - x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$

Todas as medidas anelásticas nas amostras da solução sólida PFW-PT constaram de medidas da velocidade e da atenuação ultra-sônica em função da temperatura, e em todas elas obtivemos respostas similares às do PFW. A seguir apresentaremos um resumo dessas propriedades.

Primeiramente, em todos os casos, observamos na transição FE um amolecimento. Na Figura 5. 6 vemos a variação relativa na constante elástica em função da temperatura relativa, onde $\delta c = [c(T) - c(T_{min})]/c(T_{min})$ é a variação relativa na temperatura $\Delta T = T - T_{min}$. Comparando as amostras entre elas, vemos que este amolecimento é maior para as amostras com maior quantidade de PT, e, apesar de não termos medidas a maiores temperaturas (temperaturas bem superiores à transição FE) que nos confirmem este comportamento, está de acordo com o obtido para outras soluções sólidas na literatura que possuem esta característica de contorno relaxor -não relaxor, assim como comparando materiais diferentes com estas características [8,9].

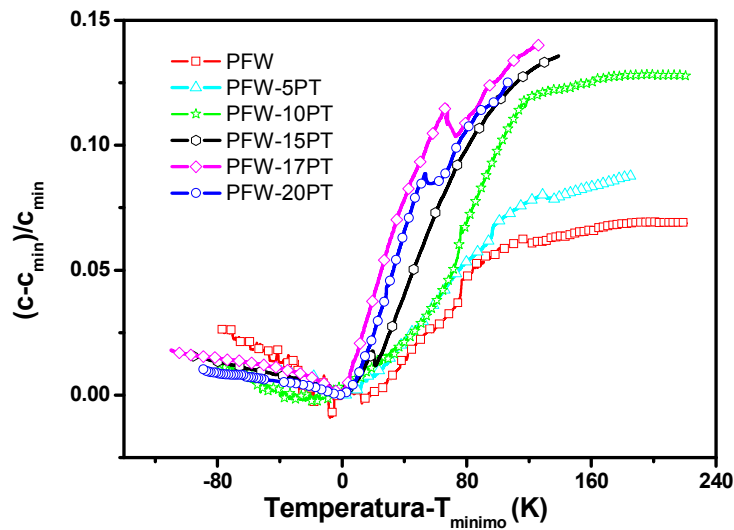


Figura 5. 6 – Variação relativa na constante elástica em função da temperatura ($T-T_{\text{mínimo}}$) para as amostras de PFW-PT.

A atenuação ultra-sônica também varia de acordo com a concentração de PT, não só na localização dos máximos senão na dependência da curva com a temperatura, vemos que para menos PT observamos uma curva de atenuação com pequenos picos na região de 250-270 K onde aparecem as instabilidades magnéticas na amostra de PFW, aqui também presentes, aumentando logo em torno da transição FE. Já nas amostras com mais quantidade de PT aparecem estruturas de picos mais nítidas na região desta transição.

Em todas as amostras observamos as anomalias obtidas para o PFW ao redor de 250, 260K, menos distinguíveis nas amostras onde a transição de fase FE está em temperaturas muito próximas. Estas anomalias são vistas em forma de picos claros no gráfico de atenuação em função da temperatura e estão sinalizadas como T_{inst} na Figura 5. 7 com setas cheias.

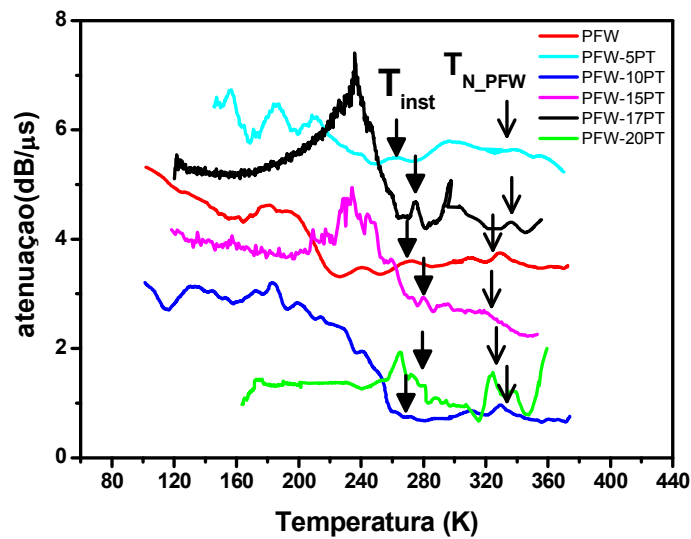


Figura 5. 7 – Atenuação ultra-sônica longitudinal para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ durante o aquecimento.

Apesar de termos grandes variações nos T_N e T_C com a quantidade de PT, este fenômeno desconhecido permanece quase imutável com a temperatura. Isto nos leva a pensar que não temos um fenômeno puramente magnético, acoplado com subsistema elástico. Para isto, deveríamos ter um tipo de interação magnética que não dependesse da quantidade do íon magnético (ferro) na estrutura. Em alguns multiferróicos como o BiFeO_3 , alguns autores tem indicado um re-ordenamento magnético a baixas temperaturas, que se vê refletido em medidas que indiretamente dependem da parte elástica do sistema [10]. Porém, em nosso caso, o ordenamento antiferromagnético ainda não se estabeleceu para todas as amostras, e este re-ordenamento deveria se dar devido a outro ordenamento magnético estabelecido a mais altas temperaturas, também AFM.

A maiores temperaturas vemos que em todos os casos, temos um pico na atenuação na temperatura de transição do PFW puro. LI ET AL [11] e YANG ET AL [12], encontraram diferentes composições químicas nos núcleos nos contornos de grãos das amostras de PFW-PT em forma cerâmica. Análises por TEM indicam cátions de Ti em maior concentração nos núcleos que no contorno de grão. Portanto, é plausível esperar duas transições de fase magnéticas diferentes, nos núcleos e nos contornos de grão em cerâmicas. Além disso, a concentração de PT nos núcleos seria maior do que a

concentração nominal de cerâmica PFW-xPT, portanto, se pode esperar uma maior dependência de T_N com a quantidade de PT em cerâmicas que em monocristais, o que realmente foi obtido comparando com os valores obtidos por FENG [13] em monocristais. Por exemplo, em cerâmica, $T_N = 158$ K para $x = 0.2$ enquanto que em monocristais, $T_N = 274$ K para uma maior concentração de PT, $x = 0.27$. A segunda explicação possível para a independência destas anomalias observadas com a quantidade de PT é que em toda cerâmica de solução sólida PFW-PT sempre se mantém alguns grãos que não contêm PT, ou seja, que consistem em apenas PFW puro.

No gráfico da Figura 5. 8 observamos a variação relativa na constante elástica na temperatura de transição FE, mostrando um aumento com a quantidade de PT presente mais do que uma dependência com a proximidade das transições. Temos no caso da amostra com 10% de PT um “ponto fora da curva” já que sem ela o crescimento seria linear. Supomos que neste caso, devido á proximidade com a transição magnética, e ainda das anomalias correspondentes com as instabilidades magnéticas a 250K aproximadamente, ambas acima da FE, temos os deltas superpostos, provocando uma maior variação.

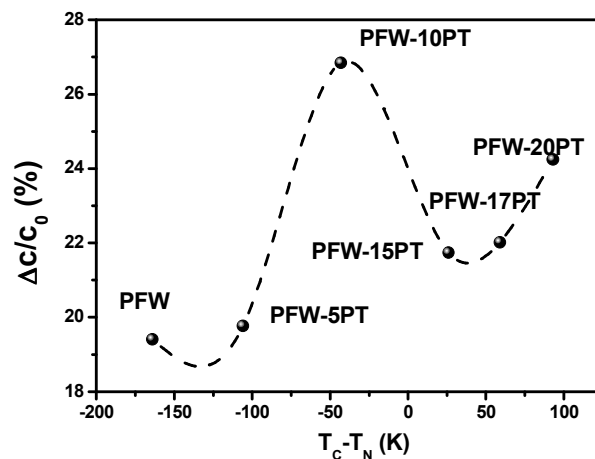


Figura 5. 8 - Dependência com a proximidade entre as transições ferroelétrica e antiferromagnética das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ da variação relativa da constante elástica na região de transição FE.

Por outro lado, e é importante salientar aqui, as medidas elásticas nesta região foram menos reproduzíveis que no caso da região FE. De fato, nas transições AFM esta irreprodutibilidade é esperada [14], relatando-se casos de irreprodutibilidades de até 90%. No nosso caso, esta foi sempre menor de 10%, dependendo da amostra.

5.5 – Conclusões do capítulo

As propriedades anelásticas das amostras da solução sólida de PFW-PT foram estudadas em função da temperatura. Esses estudos consistiram em medidas da atenuação e velocidade ultra-sônica, a partir da qual foram calculadas as constantes elásticas C_{11} .

Para todas as amostras, foram obtidos amolecimentos (diminuição da constante elástica) na região de transição de fase tanto FE como AFM. A magnitude deste amolecimento depende da quantidade de PT presente na amostra, principalmente de como esta quantidade influi na proximidade das transições FE e AFM.

As temperaturas em que foram obtidas as transições FE são inferiores às obtidas por outras técnicas, porém as AFM foram similares. Vemos um resumo destas na Figura 5.9.

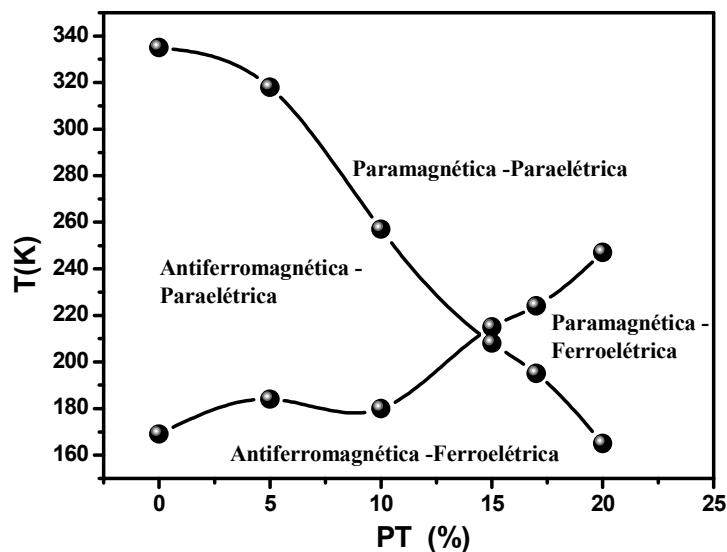


Figura 5.9 – Temperaturas de transição FE e AFM obtidas a partir de medidas anelásticas.

Isto já foi observado por outros autores em medidas que envolvem parâmetros mecânicos, tanto em altas como em baixas frequências, porém, não existem explicações do porque isto acontece.

Outra vez, encontramos anomalias em torno aos 250K em todas as amostras da solução sólida, confirmando que as instabilidades encontradas em medidas magnéticas, não reportadas anteriormente, estão acopladas com a parte elástica do sistema. Da mesma forma, temos anomalias na região de transição de fase AFM do PFW para todas as amostras do sistema. Segundo a literatura, isto pode dever se a inhomogeneidades nas amostras.

5.6 – Referências

1. LEDBETTER, H. **Sound velocities, elastic constants: Temperature dependence.** *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 442, n. 1-2, p. 31-34, 2006.
2. SCOTT, J. F.; LEDBETTER, H. **Interpretation of elastic anomalies in SrTiO₃ at 37 K.** *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, v. 104, n. 4, p. 635-639, 1997.
3. POIRIER, M. *et al.* **Magnetoelastic coupling in hexagonal multiferroic YMnO₃ using ultrasound measurements.** *Physical Review B*, v. 76, n. 17, p. 174426-1-174426-6, 2007.
4. YOKOSUKA, M. **Electrical and Electromechanical Properties of Hot-Pressed Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Ferroelectric Ceramics.** *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 32, n. 3A, p. 1142-1146, 1993.
5. B.FRAYGOLA. **Magnetoelectric contribution to magnetoelastic coupling in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ multiferroics ceramics** *Aceito para publicação no Integrated Ferroelectrics*, 2010.
6. NYE, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices.* Oxford, 1972.

7. LEISURE, R. G.; MOSS, R. W. **Ultrasonic Velocity in MnF₂ near Neel Temperature.** *Bulletin of the American Physical Society*, v. 14, n. 8, p. 840-844, 1969.
8. SMIRNOVA, E. P.; SOTNIKOV, A. V. **Pyroelectric and elastic properties of lead magnesium niobate- and barium titanate-based solid solutions near a phase transition.** *Physics of the Solid State*, v. 48, n. 1, p. 102-105, 2006.
9. YUSHIN, N. K.; DOROGOVTSEV, S. N. **Acoustical Study of Disordered Ferroelectrics.** *Izvestiya Akademii Nauk Sssr Seriya Fizicheskaya*, v. 54, n. 4, p. 629-636, 1990.
10. PALAI, R. *et al.* **Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO₃.** *Physical Review B*, v. 81, n. 6, p. 064110-1-064110-8, 2010.
11. LI, Z. R. *et al.* **Core-shell microstructures in 0.68Pb(Fe₂/3W₁/3)O-3-0.32PbTiO(3) at the morphotropic phase boundary.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 17, n. 13, p. 2167-2175, 2005.
12. YANG, R. Y. *et al.* **Core-shell structures in pressureless-sintered undoped Pb(Fe₂/3W₁/3)O-3 ceramics.** *Acta Materialia*, v. 49, n. 13, p. 2597-2607, 2001.
13. FENG, L. *et al.* **Magnetic ordering in relaxor ferroelectric (1-x)Pb(Fe₂/3W₁/3)O-3-xPbTiO(3) single crystals.** *Journal of Materials Research*, v. 22, n. 8, p. 2116-2124, 2007.
14. REDDY, L. *et al.* **Antiferromagnetism in a Cr₈₆Ru₁₄ alloy.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 426, n. 1-2, p. 83-92, 2006.

Capítulo 6 - Dispersão dielétrica na região de microondas

6.1- Introdução

Avanços tecnológicos atuais, principalmente na área de comunicações, não só tem afetado o tamanho dos circuitos eletrônicos, mas também o intervalo de operação em frequência. O avanço destas aplicações depende do desenvolvimento de novos materiais baseados no uso de microondas [1]. O termo “microondas” refere-se a comprimentos de onda da ordem de 1m a 0.1mm, correspondendo ao intervalo de frequências de 0.3 a 1GHz, que é da mesma ordem de magnitude que as dimensões da maioria dos circuitos eletrônicos. O tempo de propagação do sinal elétrico de uma parte do circuito a outra, é da mesma ordem que o período de oscilações de cargas e correntes e por isso, geralmente, neste intervalo de frequências se trabalha com campos elétricos e magnéticos em vez de cargas e correntes. Por outro lado, os materiais ferroelétricos têm ganhado importância na área de tecnologia de microondas nos últimos anos. Os Multiferróicos também são candidatos atrativos para o uso de elementos de microondas eletricamente controláveis e sensores magnéticos, devido às propriedades de controle de campos cruzadas (controle de propriedades magnéticas a partir de campos elétricos aplicados, assim como da polarização a partir de campos magnéticos externos) [2]. Estes materiais possuem parâmetros de ordem não lineares devido às transições de fase [1], alta estabilidade dos parâmetros dielétricos com a frequência (componente real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade dielétrica) em uma ampla faixa assim como caráter dispersivo da polarização apresentado por uma região de dispersão dielétrica em torno de 1GHz [3], o que os torna muito úteis para dispositivos de controle na região próxima a essa frequência. Esta anomalia dielétrica é conhecida como dispersão dielétrica de altas frequências e, geralmente, é associada a um mecanismo microscópico de polarização. Suas características principais são um decréscimo da componente real da permissividade

dielétrica e um pico na componente imaginária [4], como é mostrado na Figura 6. 1 para o titanato de bário.

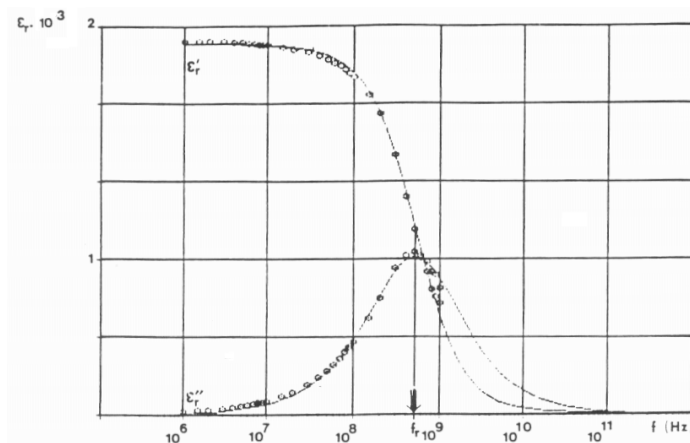


Figura 6. 1 - Dispersão dielétrica em microondas para o sistema ferroelétrico BaTiO₃, à temperatura ambiente [5].

A ocorrência de tal processo de dispersão em materiais ferroelétricos conduziu ao desenvolvimento de vários modelos para explicar este fenômeno físico, a maioria dos quais envolvem mecanismos baseados na ressonância piezoelétrica de grãos, domínios, assim como a emissão de ondas de som de paredes de domínios ferroelásticas. A dinâmica das paredes de domínios ferroelétricos tem sido considerada como a causa fundamental de muitos efeitos dispersivos a altas frequências [6]. Em ferroelétricos normais esta anomalia tem sido modelada em termos de um oscilador harmônico cuja frequência característica (f_R) é ditada pela relação entre a constante de força e a massa efetiva de paredes de domínio [7]. No entanto, não existe uma teoria completa formulada totalmente aceita para modelar esta anomalia. Neste trabalho, consideraremos este modelo.

Em materiais multiferróicos, a técnica de reflectometria tem sido usada anteriormente no grupo para o estudo do acoplamento magnetoelétrico no niobato de ferro e chumbo (PFN), permitindo detectar o aparecimento do ordenamento antiferromagnético do material [8], refletido em anomalias em $\Delta\epsilon$ e f_R . Em outros

estudos, mostrou-se eficaz para identificar transições de fase entre fases ferroelétricas, assim como transições de fase incomensuráveis [9,10,11]. Portanto, vemos que o interesse na técnica não reside somente na aplicabilidade destes materiais, senão, que tem se mostrado poderosa para identificar transições de fase ferroelétricas [12], estabelecimento de ordenamentos magnéticos [13] e instabilidades na rede, o que nos leva a uma boa “sonda” para estudar acoplamento entre os diferentes parâmetros de ordem existentes nestes tipos de sistemas.

Neste capítulo apresentaremos uma breve descrição das magnitudes medidas a partir da técnica de reflectometria para logo, a seguir, apresentar uma discussão mais detalhada dos resultados obtidos para as amostras da solução sólida PFW-PT. Não buscaremos neste trabalho aprofundar na justificativa do “porque” desta técnica detectar as anomalias anteriormente mencionadas, senão apenas constatar sua existência para afirmar os dados obtidos no capítulo anterior a partir de medidas elásticas, e adicionar elementos para o estudo do acoplamento magnetoelétrico nas regiões de transição.

6. 2- Procedimento experimental

A caracterização dielétrica em microondas é realizada usando um analisador de rede responsável pela geração e recepção de sinais, escolhendo a técnica de reflectometria devido às características e vantagens que apresenta, sendo bastante usada na literatura. Dentre as principais vantagens destacam-se: geometria da amostra sob teste de fácil confecção; larga faixa de frequência da medida e intervalo de temperaturas de medida. O sistema experimental é composto por um gerador de sinais de microondas, um sistema de detectores e divisores de sinais englobados no analisador de rede e um conector coaxial de 50 Ω acoplado à linha coaxial contendo no extremo o material a ser estudado.

A resposta dielétrica é obtida, a partir do coeficiente de reflexão (componente real, Γ' e imaginária, Γ'') medido em função da frequência. O coeficiente de reflexão medido $\tilde{\Gamma}$ ($=\Gamma'+i\Gamma''$) é afetado principalmente pela absorção e mudança de fase do sinal

dentro da linha coaxial. Portanto, para determinar a dependência com frequência do coeficiente de reflexão da amostra, a linha coaxial deve ser previamente calibrada. Neste sentido, procedimentos prévios de compensação devem ser efetuados para eliminar reflexões espúrias que podem resultar de discontinuidades na linha de transmissão, resistências e capacitâncias parasitas no suporte da amostra.

Terminais convencionais (aberto, curto e 50Ω) são usados para a compensação do sistema em toda a faixa de frequência de operação à temperatura ambiente. É importante que as dimensões da amostra sejam idênticas às dimensões dos componentes convencionais usados no procedimento de calibração para evitar erros produzidos por diferentes planos de medidas e por campos espúrios não desejados. Assim, os dados corrigidos do coeficiente de reflexão durante o processo de compensação da linha coaxial são obtidos como função da frequência e transferidos a um micro-computador acoplado ao analisador de rede como mostrado na Figura 6. 2.

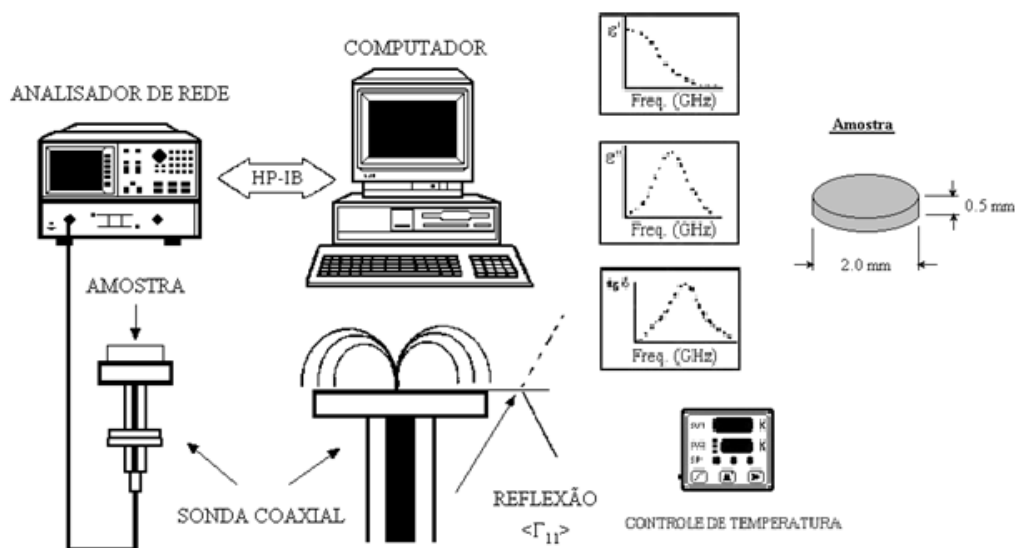


Figura 6. 2 - Montagem experimental usada nas medidas dielétricas de altas frequências em materiais dielétricos.

Usando a relação entre a admitância da linha coaxial $Y = Y_o \frac{1 - \Gamma^*}{1 + \Gamma^*}$ (com $Y_o = 1/Z_o$) e levando em conta a permissividade dielétrica complexa ($\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$), a componente real e imaginária da permissividade dielétrica são obtidas usando as relações seguintes [14],

$$\epsilon' = \frac{1}{Af} \left[\frac{-2\Gamma''}{(1 + \Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right] \quad (6.1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{Af} \left[\frac{1 - \Gamma'^2 - \Gamma''^2}{(1 + \Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right] \quad (6.2)$$

sendo f a frequência de medida; A é determinada pela impedância característica Z_o do analisador ($A = 2\epsilon_o \frac{\pi^2 r^2}{t} Z_o$); r e t são o raio e espessura da amostra, respectivamente, e ϵ_o é a permissividade dielétrica do vácuo ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m). Para obter medidas mais precisas, as dimensões da amostra devem ter (de preferência) simetria cilíndrica com diâmetro menor que o diâmetro do condutor central da linha coaxial com o objetivo de evitar efeitos de campo não homogêneo nos limites extremos da amostra e garantir o campo elétrico só na direção uniaxial na amostra.

As medidas dielétricas em microondas foram obtidas usando um analisador de rede (HP-8719C) na faixa de frequência de 50 MHz – 3GHz. Por razões técnicas associadas à configuração do nosso sistema, medidas precisas para frequências acima do intervalo antes mencionado foram limitadas a intervalos discretos de frequência, embora o sinal gerado pelo equipamento possa atingir valores de frequências até 13 GHz.

Para medidas em função da temperatura, diferentes coeficientes de expansão térmica entre a amostra e os condutores podem produzir efeitos de perdas de contato entre a amostra e os condutores ou uma correspondente compressão uniaxial na amostra, o que reflete grandemente na resposta dielétrica do material.

Um controle preciso de ajuste de pressão deve ser garantido, especialmente quando investigados materiais ferroelétricos devido à alta sensibilidade das propriedades físicas com uma tensão mecânica aplicada. Durante o processo de resfriamento (ou aquecimento) da amostra, o nível de pressão na amostra pode ser ajustado, permitindo manter constante (e reproduzível) a pressão em cada temperatura de medida. Uma arruela metálica em forma de anel é usada para garantir a conexão entre a amostra e o condutor externo da linha coaxial.

6.3 - Princípios da análise da dispersão dielétrica na região de microondas pela técnica de reflectometria

Se consideramos um sistema oscilador harmônico amortecido, como foi proposto para ferroelétricos normais por GUERRA e colaboradores [12], as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica podem ser descritas pelas relações:

$$\varepsilon' = A + \frac{B\omega_R^2(\omega_R^2 - \omega^2)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (6.3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{B\omega_R^2\gamma\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (6.4)$$

onde A e B são constantes que estão diretamente relacionadas com os parâmetros de dispersão ε_∞ e $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ representam a contribuição da permissividade dielétrica de baixas frequências (estática) e altas frequências, respectivamente. Parâmetros como $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$

$f_R = \frac{\omega_R}{2\pi}$ e γ , conhecidos como intensidade dielétrica, frequência característica de dispersão e coeficiente de amortecimento, respectivamente, podem ser obtidos através do ajuste das curvas experimentais (dependência de ε' e ε'' com a frequência). Estes ajustes foram feitos para as curvas de constante dielétrica em função da frequência para cada temperatura de medida.

Como nossas medidas abarcam várias transições, tanto ferroelétrica-paraelétrica, transição entre fases ferroelétricas, mudanças no ordenamento magnético, precisava-se uma varredura quase contínua na temperatura. Para isto foram desenvolvidos no decorrer deste trabalho programas de aquisição e de tratamento de dados sincronizados nas linguagens VEE 7 (HP)-Matlab que ajustam as curvas adquiridas e nos proporcionam uma tabela com as quantidades características em função da temperatura. Da mesma forma, podemos obter a constante dielétrica a uma frequência determinada. Os valores obtidos para os parâmetros característicos e a sua dependência com a temperatura para as amostras da solução PFW-PT serão apresentados nas sessões seguintes.

6.4 – Resposta dielétrica em função da temperatura e da frequência para amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$

A Figura 6. 3 revela uma anomalia dielétrica em altas frequências para o PFW a várias temperaturas. Acima de 100 MHz, ϵ' diminui enquanto que a componente imaginária possui um máximo em torno de 600 MHz, considerada como frequência característica. O valor obtido para f_R está na faixa de valores obtidos em outros materiais comumente usados em aplicações de microondas, como são os derivados do BaTiO_3 , PZT, PLZT entre outros [5,15]. Investigações prévias em materiais cerâmicos e monocristalinos de BaTiO_3 [16] e outros materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita tetragonal e tungstênio bronze [4,17,18,19] sugerem a presença de um fenômeno dispersivo, na região de gigahertz.

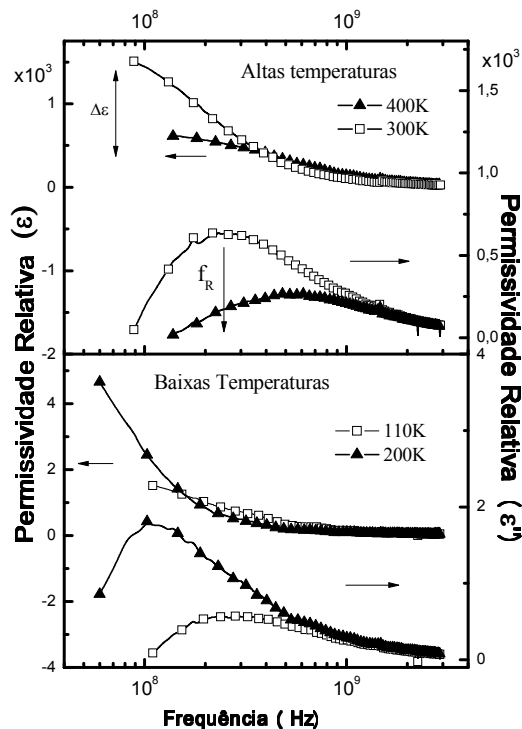


Figura 6. 3 - Dispersão dielétrica a varias temperaturas para a cerâmica $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ em altas freqüências.

As medidas em função da temperatura mostram que f_R diminui enquanto aumenta a temperatura, tendo um mínimo ao redor de 197K (Figura 6. 4). Logo, começa a aumentar com a temperatura. Uma mudança na curva é observada a 350K, e uma anomalia a 250K aproximadamente. Por outro lado, $\Delta\epsilon$ aumenta com a temperatura, com um máximo ao redor de 197K, coincidindo com o mínimo em f_R ; para logo decrescer com o aumento da temperatura. Temos também um segundo máximo local ao redor de 350K e uma anomalia a 250K, coincidindo com as temperaturas obtidas para as mudanças em f_R . Estes resultados são idênticos nos ciclos de resfriamento e aquecimento.

Em contraste com as medidas dielétricas obtidas na região de rádio freqüência, provavelmente mascaradas por contribuições condutivas presentes a baixas freqüências, os dados obtidos pelas medidas na região de microondas revelam uma anomalia dielétrica clara ao redor de 350K. Esta temperatura coincide com a

temperatura obtida em medidas magnéticas para a transição paramagnética-antiferromagnética ($T_N \approx 340$ K).

Portanto, a menos que exista alguma ordem desconhecida superposta à ordem antiferromagnética, esta anomalia dielétrica é causada pelo ordenamento magnético no PFW. Baseados em nossos resultados prévios obtidos para materiais multiferróicos [8], estes resultados sugerem fortemente que o ordenamento magnético envolve uma contribuição elástica.

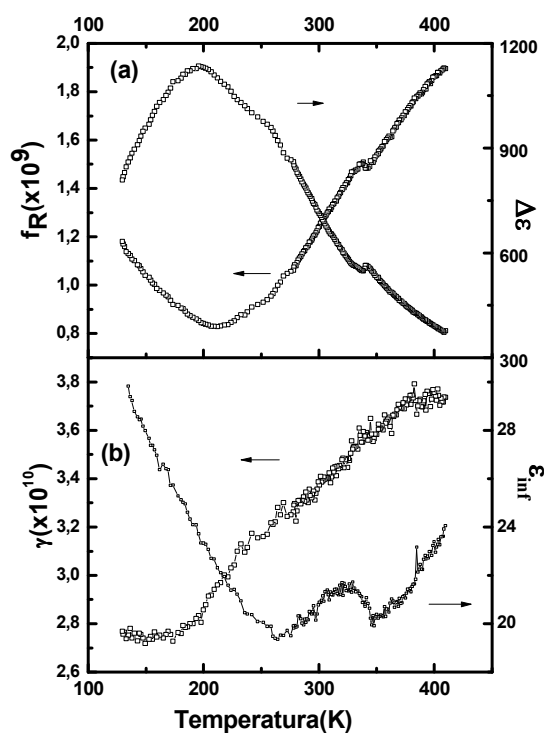


Figura 6. 4 – (a) Intensidade dielétrica ($\Delta\epsilon$) e frequência característica (f_R) em função da temperatura para a cerâmica $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (b) coeficiente de amortecimento e constante dielétrica a altas frequências ϵ_{inf} .

É razoável pensar que qualquer alteração em algum dos tipos de ordens presentes em um material multiferróico, como a mudança de direção, localização ou magnitude (ou o seu aparecimento espontâneo) da magnetização possa afetar os outros tipos de ordens.

Mudanças nas posições dos íons que acompanham o surgimento da polarização elétrica podem afetar o alinhamento dos spins dos elétrons, e, assim, a susceptibilidade magnética. Da mesma forma, alterações no alinhamento magnético podem afetar a distribuição dos átomos polarizáveis na célula unitária, e, portanto, a polarização elétrica. Neste caso, devido às concordâncias com as medidas elásticas, sabemos que estas mudanças estão influenciadas pelo subsistema elástico: mudanças no estado magnético são acompanhadas por efeitos magnetostrictivos, que, por sua vez, provocam efeitos eletrostrictivos (ou piezoelétricos), influenciando as propriedades dielétricas nas amostras de PFW.

Na Figura 6. 5(a) temos o inverso da susceptibilidade dielétrica a 80MHz em função da temperatura, com o ajuste correspondente a Lei de Curie-Weiss (linha cheia). Vemos que na temperatura de ordenamento magnético existe um aumento na susceptibilidade dielétrica, para logo continuar a decair com a mesma tendência anterior. De fato, a linha pontilhada que ajusta os pontos a temperaturas inferiores ao ordenamento antiferromagnético e superiores ao ordenamento ferroelétrico, possui a mesma inclinação que obtida pela lei de Curie. Ou seja, o ordenamento AFM apenas provocou uma diminuição na permissividade dielétrica, sem modificar seu comportamento. Isto estaria de acordo com o proposto por SMOLENSKII, que afirmou em 1982, apesar de não ter evidências experimentais, que para materiais onde o ordenamento magnético se estabelece a temperaturas superiores que o ordenamento FE, todas as leis da ferroeletricidade continuariam valendo, já que a existência deste ordenamento não influenciará no estabelecimento da ordem elétrica [20]. Da mesma forma, vemos na Figura 6. 5(b) o mesmo efeito do estabelecimento do ordenamento é observado na frequência característica (insert), provocando uma mudança em forma de degrau na temperatura de Néel (Figura 6. 5 (b)). Este tipo de comportamento é muito similar ao observado para as constantes elásticas (seção 5.3). Isto ajuda a confirmar que a técnica de reflectometria é muito sensível a mudanças na rede, como dissemos anteriormente.

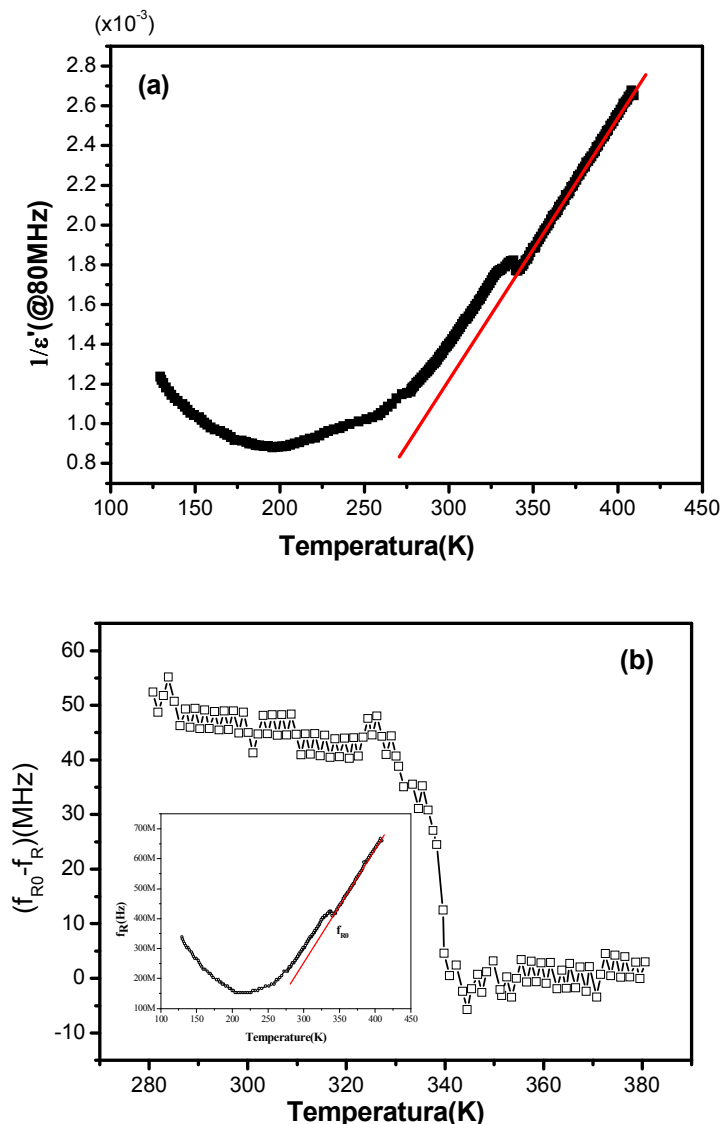


Figura 6. 5 – (a) Susceptibilidade dielétrica a 80MHZ e (b) variação na freqüência característica (f_R) em função da temperatura para a cerâmica $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$.

De fato, a observação da transição magnética no PFW em medidas dielétricas em altas freqüências em comparação com medidas convencionais, apesar de poder estar mascarada por efeitos condutivos, acreditamos estar diretamente relacionada à presença de strain na técnica.

Novamente neste caso as medidas apresentam anomalias a 250K, como nas medidas magnéticas e anelásticas, ajudando a confirmar o acoplamento com a rede neste processo ainda desconhecido.

A estimativa obtida a partir dos ajustes experimentais do parâmetro $\gamma(T)$ para o intervalo completo de temperatura é mostrado na Figura 6. 4 (b). $\gamma(T)$ mostra mudanças na tangente da curva, do tipo de um ponto de inflexão nas temperaturas de estabelecimento de ordenamentos AFM. Este comportamento (decaimento) na temperatura de transição FE é o mesmo que o obtido para cerâmicas de PLT e PCW [21], porém não existem medidas precedentes em materiais magnéticos.

Da mesma forma, a constante dielétrica a altas frequências, ϵ_{inf} , apresenta um mínimo na região do ordenamento magnético e outro ao redor de 260K, concordando com a anomalia descrita anteriormente.

6.5- Resposta dielétrica em função da temperatura e da frequência para amostras da solução sólida $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$

Nos capítulos anteriores vimos como a adição de PT influi nas temperaturas de transição FE e AFM. Da mesma forma, vimos como em medidas anelásticas, as temperaturas de transição FE não concordam com as obtidas a partir das medidas dielétricas tradicionais, a baixas frequências. Nas amostras com PT, assim como as de PFW puro, vemos como a técnica de reflectometria nos permite observar também ambas as transições destes materiais multiferróicos.

As medidas em função da temperatura para todas as amostras (Figura 6. 6) mostram que f_R diminui enquanto aumenta a temperatura, tendo um mínimo ao redor da transição FE. Logo, começa a aumentar com a temperatura. Uma mudança na curva é observada na região de transição AFM. Por outro lado, $\Delta\epsilon$ aumenta com a temperatura, com um máximo coincidindo com o mínimo em f_R ; para logo decrescer com o aumento da temperatura.

Igual que nas medidas a baixas frequências, onde a difusividade da transição diminuía com a quantidade de PT, as medidas a altas frequências mostram o mesmo comportamento, a não ser devido ao obtido para a amostra de PFW-15PT. Isto pode se explicar pela proximidade das transições FE e AFM, que provocando um alargamento

do pico da transição. Ou seja, tanto para as medidas de f_R como de $\Delta\epsilon$ temos que a transição é menos difusa quanto maior a quantidade de PT.

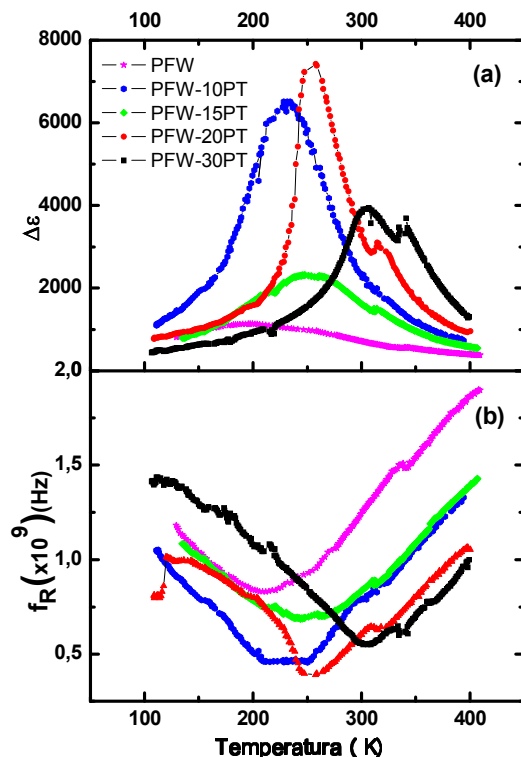


Figura 6. 6- Intensidade dielétrica ($\Delta\epsilon$) e freqüência característica (f_R) em função da temperatura para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0,0, 0,10, 0,15, 0,20$ e $0,30$ em altas freqüências.

As anomalias obtidas para o PFW a aproximadamente 250K não se observam claramente para as outras amostras, porém isto pode estar mascarado pela transição de fase FE.

As constantes dielétricas a altas freqüências (100MHz) assim como ϵ_{inf} para as amostras da solução sólida PFW-PT seguem a dependência com a temperatura do PFW: um pico na temperatura de Curie FE e um pequeno máximo na região de transição AFM. Na Figura 6. 7 temos a constante dielétrica a 100MHz para as amostras de PFW-15 e 30PT. Estas amostras apresentam peculiaridades diferentes das outras.

As amostras de PFW-15PT possuem as transições FE e AFM muito próximas entre si, com a transição FE estabelecendo-se a temperaturas superiores que o ordenamento

AFM. Vemos nas curvas de ϵ' e ϵ_{inf} picos bem localizados na região da transição FE assim como na temperatura de transição AFM (Figura 6. 7). Ao igual que nas medidas de constante dielétrica a baixas frequências, esta foi a amostra onde o estabelecimento do ordenamento AFM aparece com maior intensidade, provavelmente, devido à proximidade das transições FE e AFM.

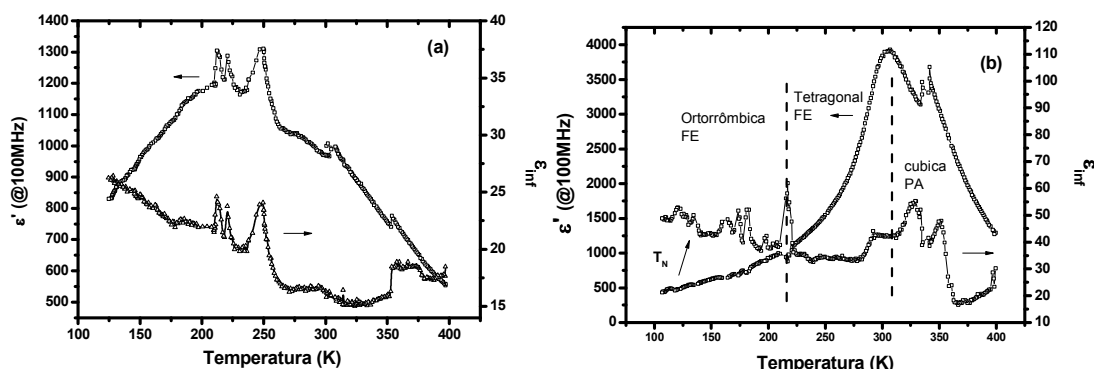


Figura 6. 7 – Constante dielétrica medida a 100MHz e no infinito, para as amostras de (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -15 PbTiO_3 (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -30 PbTiO_3 .

As amostras de PFW-30PT possuem uma anomalia adicional às obtidas para as outras amostras, devido a estar no contorno morfotrópico de fases, e, portanto, passar por uma simetria tetragonal antes de converter-se em ortorrômbica, a aproximadamente 210K. Esta temperatura está condizente com o mostrado no diagrama de fases da solução sólida PFW-PT [22].

Na Figura 6. 8 temos a relação de temperaturas para ambos os ordenamentos para todas as amostras.

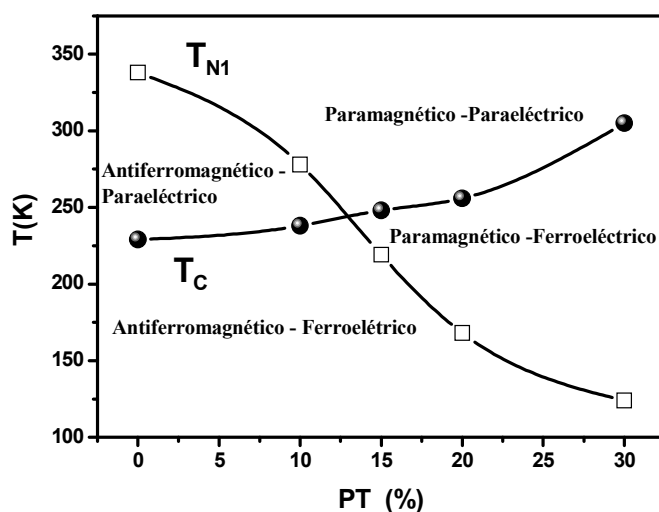


Figura 6. 8– Temperaturas de transição antiferromagnética (T_{N1}) e ferroelétrica (T_C) obtidas a partir de medidas dielétricas na região de frequência de microondas para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.10, 0.15, 0.20$ e 0.30 em função da quantidade de PT (x).

Comparando com as temperaturas obtidas por medidas dielétricas, temos que para as amostras de PFW puras, a temperatura obtida para a transição FE (tomada como mínimo na f_R , coincidente com o máximo no $\Delta\epsilon$) é maior em 35 K aproximadamente. Isto se deve ao caráter relaxor das amostras de PFW sem PT. De fato, vemos que para baixas frequências o máximo na permissividade muda de 184 K a 1 KHz para 203 K para 1 MHz. Para as amostras com PT, onde este caráter relaxor migra para amostras com transição do tipo “normal”, temos diferenças muito menores, sendo que para as amostras com 20 e 30% de PT estas temperaturas se igualam. Já as temperaturas de estabelecimento do ordenamento AFM são praticamente iguais às obtidas pelas técnicas anteriores.

Mais uma vez, como foi obtido nas medidas anelásticas, encontramos uma anomalia clara a 320-340K aproximadamente, para todas as amostras com algum conteúdo de PT. Estas anomalias são mais evidentes que as correspondentes à transição AFM intrínseca das composições da solução sólida, ao invés do observado nas constantes elásticas, sendo esta mais “intensa” quanto mais próxima da transição FE estiver esta temperatura.

6.6 – Conclusões do capítulo

Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PFW-PT) foram caracterizadas desde seu ponto de vista dielétrico na região de frequências de microondas. Uma dispersão dielétrica do tipo relaxação é observada na região entre 200MHz e 1GHz, mesmo a temperaturas bem superiores à transição FE. No PFW, duas anomalias dielétricas foram encontradas na dependência com a temperatura da frequência característica (f_R) e da intensidade dielétrica ($\Delta\epsilon$), adicionalmente à relacionada com a transição de fase ferroelétrica relaxora (um pouco acima de 200K). Uma delas a 350K está relacionada com o acoplamento magnetoelástico (magnetostrictivo) no estabelecimento do ordenamento AFM. Ao redor de 250K, outras anomalias estão presentes, em princípio, associadas a instabilidades magnéticas.

Nas amostras com algum conteúdo de PT, observamos as anomalias correspondentes à transição FE e AFM intrínseca da fase, e adicionalmente, as transições do PFW puro, consistente com a inhomogeneidade composicional encontrada nas amostras.

6.7 – Referências

1. GRIGAS, J. **Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics**. *Ferroelectrics*, v. 380, p. 113-121, 2009.
2. RAMESH, R. **MATERIALS SCIENCE Emerging routes to multiferroics**. *Nature*, v. 461, n. 7268, p. 1218-1219, 2009.
3. POPESCU, I. B. E. M. **Physics of Solid Dielectrics**. Amsterdam, 1984.
4. GUERRA, J. D. S. *et al.* **Microwave dielectric dispersion process in perovskite ferroelectric systems**. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 10, p. 102905-1-102905-3, 2006.
5. KAZAOUI, S. *et al.* **Dielectric-Relaxation in Crystals and Ceramics Derived from Batio₃**. *Ferroelectrics*, v. 126, n. 1-4, p. 203-208, 1992.
6. ARLT, G. *et al.* **Emission of Ghz Shear-Waves by Ferroelastic Domain-Walls in Ferroelectrics**. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 5, p. 602-604, 1993.
7. PERTSEV, N. A.; ARLT, G. **Forced Translational Vibrations of 90-Degrees Domain-Walls and the Dielectric-Dispersion in Ferroelectric Ceramics**. *Journal of Applied Physics*, v. 74, n. 6, p. 4105-4112, 1993.
8. LENTE, M. H. *et al.* **Nature of the magnetoelectric coupling in multiferroic Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics**. *Physical Review B*, v. 78, n. 5, p. 054109-1- 054109-6, 2008.
9. GUERRA, J. D. S. *et al.* **Dielectric behavior of Pb_{0.76}La_{0.16}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ with diffuse phase transition**. *Ferroelectrics*, v. 270, p. 1383-1388, 2002.
10. LAFREDI, S. *et al.* **Phase transition at low temperature in NaNbO₃ ceramic**. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 15, p. 2731-2733, 2002.
11. LENTE, M. H. *et al.* **Microwave dielectric relaxation process in doped-incipient ferroelectrics**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2563-2566, 2005.
12. GUERRA, J. D. S. *et al.* **Modelling the microwave dielectric response of 'normal' ferroelectrics**. *Solid State Communications*, v. 140, n. 9-10, p. 426-429, 2006.

13. LENTE, M. H. *et al.* **Investigation of Magnetolectric Coupling in Single-Phase Multiferroic Ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 368, p. 337-344, 2008.
14. BÁSSORA, L. A. **Caracterização dielétrica de materiais ferroelétricos na região de microondas.** (1999). (Tese de doutorado) - Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, 1999.
15. ARLT, G. **The Role of Domain-Walls on the Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 76, n. 3-4, p. 451-458, 1987.
16. POPLAVKO, Y. M. *et al.* **Microwave Dielectric Dispersion of Ferroelectric and Paraelectric Phases of Barium Titanate.** *Soviet Physics Solid State, Ussr*, v. 10, n. 11, p. 2708-8, 1969.
17. HORNEBECQ, V. *et al.* **Dielectric relaxation in tetragonal tungsten bronze ceramics.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 3, p. 471-476, 2003.
18. KAMBA, S. *et al.* **Dielectric dispersion of the relaxer PLZT ceramics in the frequency range 20 Hz-100 THz.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 12, n. 4, p. 497-519, 2000.
19. KERSTEN, O. *et al.* **Dielectric-Dispersion of Relaxor Ferroelectrics (Sbn 75 and Plzt 8/65/35).** *Physica Status Solidi a-Applied Research*, v. 75, n. 2, p. 495-500, 1983.
20. SMOLENSKII G. A., C. I. E. **Ferroelectromagnets.** *Usp. Fiz. Nauk*, v. 137, p. 415-448, 1982.
21. PARK, Y.; KNOWLES, K. M. **Dielectric dispersion at microwave frequencies in PbCo_{1/2}W_{1/2}O₃ single crystals.** *Solid State Communications*, v. 117, n. 9, p. 543-548, 2001.
22. VILARINHO, P. M. *et al.* **Morphotropic phase boundary in Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₂-PbTiO₃ system.** *Ferroelectrics*, v. 270, p. 1439-1444, 2002.

Capítulo 7 – Acoplamento Magnetoelétrico

7.1 – Introdução

O acoplamento magnetoelétrico em um material pode ser de natureza extrínseca (obtido pela aplicação de campos) ou intrínseca (próprio da natureza do material). O acoplamento extrínseco é mensurável a partir da voltagem induzida sob a ação de um campo magnético externo, e/ou da indução de magnetização por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Esse acoplamento geralmente se explora em materiais compósitos que podem apresentar altos valores de acoplamento magnetoelétrico extrínseco efetivo, como resultado de um acoplamento mecânico entre as fases ferroelétricas e magnéticas [1,2,3]. Por outro lado, o acoplamento intrínseco se caracteriza pelo acoplamento entre polarização elétrica e magnetização mesmo na ausência de campo de prova, sendo, portanto, muito mais aplicável em dispositivos de gravação de informação. Nos materiais monofásicos, todavia persistem controvérsias quanto aos mecanismos e sistemas que contribuem para o acoplamento magnetoelétrico efetivo [4]. No entanto, a caracterização magnetoelétrica em materiais monofásicos, assim como o modelamento dessas propriedades, tem despertado o interesse de toda a comunidade científica, já que tem sido pouco estudado em multiferróicos monofásicos, em especial naqueles em forma de “bulk”.

Atualmente, não existem na literatura muitos trabalhos que demonstram tal efeito de uma forma clara, por ser geralmente de menor magnitude que o efeito linear (extrínseco (α)) e ser desprezado ao se medir o efeito magnetoelétrico “resultante” em presença de campos, e/ou pela dificuldade de se detectar algo sem aplicação de campos. Geralmente é estimado através de medidas indiretas, como variações na constante dielétrica na região de transição de fase magnética (efeito magnetodielétrico) ou na susceptibilidade magnética na região de transição ferroelétrica (magnetocapacitância). Essas estimativas são factíveis em monocristais [5] e filmes finos [6]. Porém, em materiais policristalinos cerâmicos, ainda é necessária

a aplicação de campos para a maximização das propriedades a fim de observar esse acoplamento [7].

Não existem estudos na literatura de parâmetros que influenciem neste tipo de acoplamento.

Da mesma forma, na maioria das abordagens para o modelamento ou determinação do coeficiente magnetoelétrico em materiais multiferróicos monofásicos tem sido desconsiderada a contribuição elástica, e em nenhum caso, essa contribuição tem sido quantificada.

Geralmente um material multiferróico possui duas temperaturas de transição: a da transição ferroelétrica (FE), T_{CFE} , e a de ordenamento magnético (FM, AFM), T_{CFM} ou T_N , chamadas de forma geral de T_{FM} . Estas temperaturas podem coincidir em um multiferróico do tipo II, onde a transição FE é induzida por uma transição magnética. Um desenvolvimento detalhado destas características foi feito no capítulo 1. Os seguintes resultados se obtêm quando estudamos transições de fase em multiferróicos [8,9]:

- Se $T_{FE} < T_{FM}$, com ambas as temperaturas suficientemente separadas, valem todas as leis obtidas para materiais FE, como no caso de um FE normal.
- Aparece uma variação de tendência na dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética (FE) na temperatura de transição FE (magnética).
- Uma descontinuidade na susceptibilidade magnética (elétrica) na temperatura de transição FE (magnética).

Devido a esta quebra na dependência com a temperatura a $T = T_{FE}$ os valores da susceptibilidade magnética abaixo de T_{FE} devem diferir dos valores obtidos por extrapolação da fase paraelétrica na região $T < T_{FE}$. Denominamos a esta diferença na temperatura $\Delta\chi^M$. Sempre que T_{FE} e T_{FM} estiverem separadas por um intervalo grande de temperatura, esta diferença aumenta em valor absoluto em função da temperatura com o quadrado da polarização espontânea:

$$\Delta\chi^M \approx P^2(T) \quad (T < T_{FE}). \quad (7.1)$$

Analogamente, para $T < T_{FM} < T_{FE}$ vemos uma mudança na permissividade dielétrica proporcional ao parâmetro de ordem magnético

$$\Delta\varepsilon \approx M^2(T) \quad (T < T_{FM}). \quad (7.2)$$

Isto pode obter-se a partir de desenvolvimentos termodinâmicos. Em materiais multiferróicos, o potencial termodinâmico pode ser escrito da seguinte forma [9]:

$$\mathbf{F} = \mathbf{a}_1 \mathbf{P}^{2+} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} \mathbf{P}^4 + \mathbf{b}_1 \mathbf{M}^2 + \mathbf{b}_2 \mathbf{M}^4 + \eta \mathbf{P}^2 \mathbf{M}^2 \quad (7.3)$$

onde a_1 , a_2 , b_1 , b_2 e η são funções da temperatura, M é a magnetização e P a polarização elétrica. O termo $\eta P^2 M^2$ corresponde à interação ME intrínseca. Não estão incluídos aqui os termos correspondentes a campos aplicados, nem os termos correspondentes ao “strain” que geram o último termo da equação, como mostrado no capítulo 1. Ou seja, a contribuição magneto-eletro-elástica à energia livre está representada pelo último termo do potencial de energia livre, quadrático nos parâmetros de ordem magnético e ferroelétrico.

Quando $T_C > T_N$, como $\chi^E = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2}$ e T_N e T_C estão o suficientemente espaçado para desprezar a dependência dos parâmetros elétricos com a temperatura perto de T_N , e $\delta\varepsilon \propto \delta\chi^E$, a variação entre a constante dielétrica relativa abaixo de T_N será proporcional ao quadrado do parâmetro de ordem magnética, ou seja,

$$\delta\varepsilon \sim \eta M^2, \quad (7.4)$$

onde η pode ser tanto positiva como negativa. O termo $\delta\varepsilon$ é obtido por extrapolação da constante dielétrica em T_N , desde a fase paramagnética.

Da mesma forma, quando $T_N > T_C$, $\chi^M = \frac{\partial^2 F}{\partial M^2}$ obtemos que

$$\delta\chi^M \sim \eta P^2. \quad (7.5)$$

Temos aqui então, uma forma de estudar o comportamento do acoplamento ME a partir de medidas elétricas e magnéticas. Ou seja, em medidas dielétricas estudar a influência das transições de fases magnéticas, quando $T_C > T_N$, assim como no caso das amostras com estabelecimento do ordenamento magnético a temperaturas superiores

à transição FE ($T_N > T_C$) investigar a influência do ordenamento elétrico nas medidas de susceptibilidade magnética.

Essas equações resultaram de deduções teóricas, sem evidências experimentais diretas que as comprovara até o começo deste século. De fato, em alguns monocristais como no caso do PFN [5] ou YMNO₃ [10] existem evidências em medidas dielétricas de variações na temperatura de transição de fase AFM.

Por outro lado, como também foi deduzido no capítulo 1 deste trabalho, o coeficiente magnetoelétrico η depende diretamente dos coeficientes magnetostrictivos e eletrostrictivos, e do sinal da magnetostricção. A origem microscópica dos efeitos magnetostrictivos tem sido atribuída à dependência da energia de troca ou da energia magnética dipolar com o espaçamento interatômico. A energia dos estados eletrônicos em regiões onde há momento magnético é menor do que aquela que é verificada nos orbitais atômicos na ausência do campo magnético. Por conta desta diferença de energia os spins eletrônicos se alinham ao campo, modificando os orbitais atômicos e, conseqüentemente, modificando a distância interatômica do material sujeito ao campo. Macroscopicamente a variação das distâncias interatômicas produzem o deslocamento e rotação de domínios magnéticos que, por sua vez, geram a deformação macroscópica nos materiais (Figura 7. 1). Dependendo do tipo de material tais deformações podem implicar em expansão ou retração da dimensão na direção do campo magnético externo aplicado. Como tais deformações são isovolumétricas as modificações nas dimensões transversais à direção do campo magnético têm o sentido oposto.

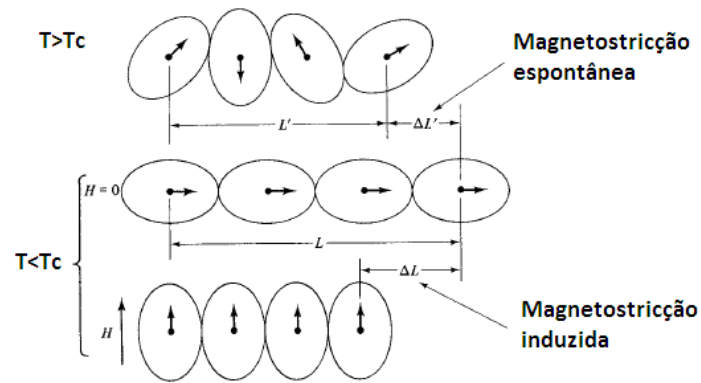


Figura 7. 1 – Mecanismos de magnetostricção [11]

No entanto, essas abordagens têm se mostrado pouco satisfatórias por não terem sido capazes de explicar a magnitude da magnetostricção observada. É mais provável que a magnetostricção tenha a mesma origem que a anisotropia magnetocristalina. Nesse caso, pode ser vista como decorrente do fato de que o deslocamento espontâneo da rede reduz a energia magnetocristalina mais do que aumenta a energia elástica do sistema. De fato, a análise de materiais magnetostrictivos modernos baseado em terras raras e metais 3d mostrou que há uma íntima conexão entre a magnetostricção e a anisotropia cristalina. Em materiais sujeitos a altos campos magnéticos se verifica também efeitos relacionados à magnetostricção (magnetostricção forçada) e, abaixo da temperatura de Curie, verifica-se que a expansão volumétrica pode ser anisotrópica [11]. Ou seja, o acoplamento spin-órbita é muito forte, e o efeito da magnetização espontânea ocorrendo abaixo de T_c seria rodar as nuvens eletrônicas em determinada orientação dada pela anisotropia do cristal. Na medida em que tanto a magnetostricção como anisotropia do cristal são devidas ao acoplamento spin-órbita, seria de esperar alguma correlação entre os dois [11]. Um valor grande da anisotropia é normalmente acompanhada por um valor maior de magnetostricção. Por exemplo, simetrias hexagonais tendem a ter valores maiores que as cúbicas. O mesmo acontece quando combinamos materiais, ou mudamos a quantidade de íons magnéticos na estrutura [12].

Íons magnéticos da série de transição $3d^n$ em óxidos pode apresentar grandes efeitos de magnetostricção local por meio da interação spin-órbita-estrutura [12]. O ferro é um destes metais, e principalmente se encontra na estrutura na forma de íon Fe^{+2}

provoca grandes deformações no sistema. A Figura 7. 2 ilustra a magnetostricção em função da concentração de íons de Fe^{2+} combinados com outros íons [13] em materiais com estrutura espinélio. Vemos que o coeficiente magnetostrictivo aumenta consideravelmente para menos de 10% de porcentagem de íons de ferro Fe^{2+} na rede, podendo até mudar de sinal.

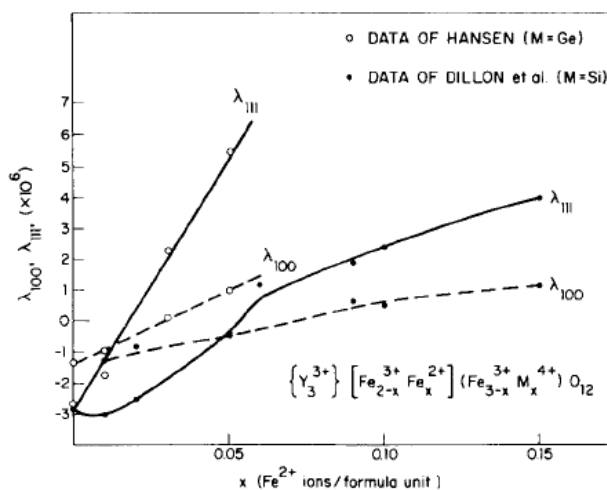


Figura 7. 2 – Magnetostricção em função da concentração de íons de Fe^{2+} combinados com outros íons [13].

Em materiais policristalinos, a situação é mais complexa do que em monocristais porque é preciso relacionar a magnetostricção de todo o material com as propriedades elásticas dos grãos individuais. Esse problema não pode ser resolvido por um procedimento de médias simples.

Desde o ponto de vista de síntese, um dos objetivos deste trabalho foi buscar uma “sintonização”, o mais próximo da temperatura ambiente, da coexistência dos ordenamentos magnético e ferroelétrico no PFW-PT de forma de obter materiais com resposta magnetoelétrica, com uma otimização das propriedades dos subsistemas magnéticos e ferroelétricos. Desde aspecto fundamental, buscamos a investigação sistemática das propriedades magnetoelétricas de multiferróicos monofásicos: caracterização do acoplamento magnetoelétrico intrínseco na presença de campos, assim como da influência do strain no acoplamento e no coeficiente magnetoelétrico,

proveniente da energia magneto-eleto-elástica no caso de acoplamento indireto (via strain).

Como se disse anteriormente, poucos estudos têm-se feito no sistema PFW-PT como multiferróico. YE ET AL encontrou um pequeno desvio na curva de magnetização na região da transição FE em monocristais, atribuindo-o ao acoplamento magnetoelétrico [14], enquanto MITOSERIU ET AL associou pequenas magnetizações remanescentes em curvas de histereses com este acoplamento [15]. Porém, como vimos no capítulo 4, podem existir outras causas da existência desta magnetização remanescente, tornando-a condição não suficiente para inferir a existência de acoplamento magnetoelétrico.

Nos capítulos anteriores caracterizamos o sistema $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ desde seu ponto de vista físico, estrutural e elétrico. A partir destes resultados, concluímos que todas as amostras obtidas resultaram monofásicas, densas, com resistividade elétrica relativamente alta, o que nos permitiu realizar as caracterizações dielétricas em todo o espectro de frequências, ferroelétricas, magnéticas e elásticas. Foram estabelecidas as temperaturas de transição ferroelétricas (FE) e antiferromagnéticas (AFM), condensadas no diagrama de fases da Figura 7. 3. Vemos nesta figura as temperaturas de Néel e Curie ferroelétricas indicadas com linhas tracejadas, enquanto as temperaturas onde cada composição se torna multiferróica (a partir da qual ambas as ordens, ferroelétrica e magnética, coexistem) estão representadas em círculos.

A partir deste diagrama, vemos que enquanto a temperatura de estabelecimento do ordenamento magnético decresce, a temperatura de transição ferroelétrica aumenta com a adição de PbTiO_3 (PT) ao sistema. As temperaturas onde ambas as ordens coexistem variam com a porcentagem de PT, sendo que para alguma porcentagem entre 10 e 15%, a aproximadamente 13% de PT, as duas ordens se estabeleceriam simultaneamente, a uma temperatura aproximada de 235K. Apesar de ser inferior a temperatura ambiente, esta é relativamente alta quando comparada à maioria dos materiais multiferróicos da literatura [16].

Da mesma forma, a partir de medidas anelásticas e dielétricas na região de microondas (Capítulos 5 e 6), em todas as amostras observamos a presença do strain na

temperatura de ordenamento multiferróico do material, indicando a influência da parte elástica do sistema no acoplamento magnetoelétrico. Discutiremos a resposta elástica do sistema na região de estabelecimento dos ordenamentos, correlacionando com os dados obtidos a partir de medidas dielétricas e magnéticas. Por último, estudaremos os efeitos de campos externos aplicados nos resultados anteriores.

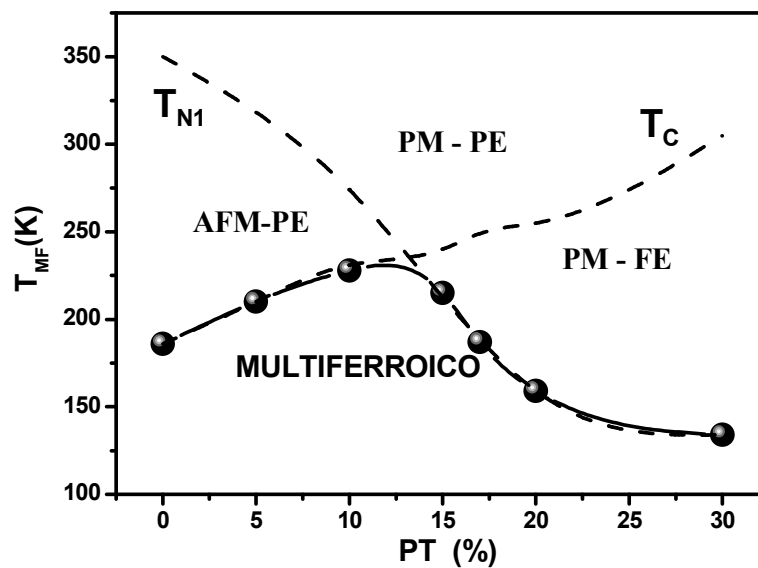


Figura 7.3 – Temperaturas de transição ferroelétrica e antiferromagnética para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ e 0.30 em função da concentração de PT (x).

7.2 – Acoplamento Magnetoelétrico Intrínseco

7.2.1 - Influência do ordenamento ferroelétrico nas propriedades magnéticas

Em materiais multiferróicos do tipo I, como dissemos anteriormente, as ordens ferroelétrica e antiferromagnética aparecem independentemente uma da outra. No PFW, a ordem FE se estabelece a 185K aproximadamente, quando a ordem magnética já estaria estabelecida. Variações na susceptibilidade magnética na região de ordenamento FE estariam indicando algum tipo de acoplamento magnetoelétrico nas

amostras. Segundo vimos, na região de ordenamento FE é esperada uma variação da ordem $\Delta\chi^M \sim P^2$ no caso de não termos campo aplicado. No caso do PFW, encontramos que a susceptibilidade se desvia da linearidade a aproximadamente 180K, região da transição FE. Porém não temos anomalias claras nem “saltos” na susceptibilidade (Figura 7. 4).

O mesmo acontece para amostras de PFW-10PT. Comparando ambas as amostras, vemos que no caso da amostra com 10% de PT, a variação da susceptibilidade é maior em um intervalo menor de temperatura, neste caso, em duas ordens de grandeza.

A ordem ferroelétrica afeta o ordenamento magnético já estabelecido e encontramos desvios na curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura na temperatura de transição ferroelétrica, para amostras onde $T_N > T_{CFE}$.

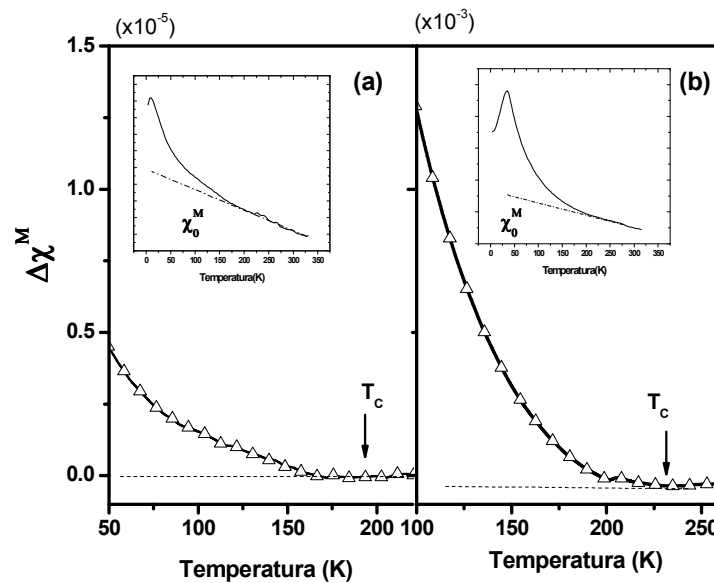


Figura 7. 4 – Variação da susceptibilidade Magnética em função da temperatura para o (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e o (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 10\text{PbTiO}_3$ na região da transição de fase ferroelétrica.

A variação relativa é maior para as amostras de PFW-10PT que para as amostras de PFW. Isto pode ser observado na Figura 7. 5, onde temos a variação da susceptibilidade magnética relativa em função da temperatura entre as transições de

fase ferroelétricas e antiferromagnéticas para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 10\text{PbTiO}_3$ na região da transição de fase ferroelétrica. Essa variação foi calculada levando em conta a variação da susceptibilidade antes e depois da transição FE, porém estando no entorno de esta última:

$$\frac{\Delta\chi^M}{\chi_0^M} = \frac{\chi^M - \chi_0^M}{\chi_0^M} \quad (7.6)$$

onde χ_0^M é a susceptibilidade magnética na região paraelétrica extrapolada a menores temperaturas, como está mostrado no insert da Figura 7. 4.

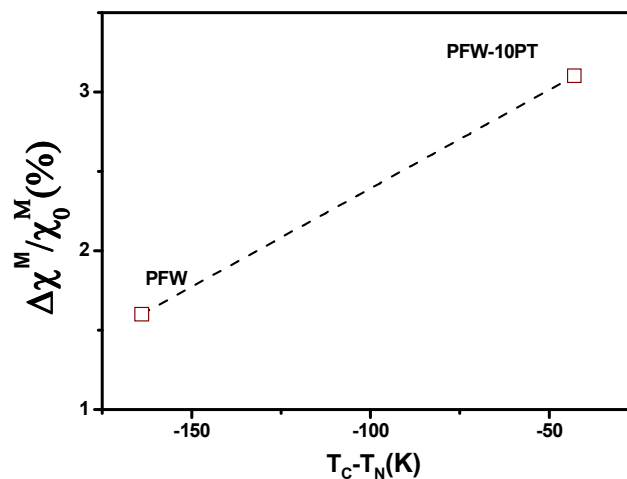


Figura 7. 5 – Variação da susceptibilidade magnética relativa em função da temperatura entre as transições de fase ferroelétricas e antiferromagnéticas para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e o (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 10\text{PbTiO}_3$ na região da transição de fase ferroelétrica.

7.2.2 – Influência da ordem magnética nas propriedades dielétricas

Pelo descrito na seção 7.1, para materiais multiferróicos, quando temos um material com ordenamento FE estabelecido a maiores temperaturas que o estabelecimento de um ordenamento magnético, temos uma quebra na dependência com a temperatura a $T=T_N$ dos valores da susceptibilidade elétrica abaixo de T_N , sendo que os valores devem diferir dos valores obtidos por extrapolação da fase

paramagnética na região $T < T_N$. Denominamos a esta diferença na temperatura $\Delta\epsilon$. Na Figura 7. 6 temos a permissividade real e imaginária das amostras de PFW-15PT e PFW-17PT para várias frequências de medida. Vemos que no caso da amostra de PFW-15PT (comparando entre as amostras em que $T_N < T_C$), a influência do estabelecimento do ordenamento magnético é bem maior que na amostra com 17% de PT, já que apresenta claramente uma estrutura de “duplo pico”, enquanto que na amostra de 17%PT temos apenas uma anomalia próxima a T_N . Na amostra de PFW-15PT a transição magnética influencia na difusividade de transição, aumentando a difusividade do pico da constante dielétrica, enquanto que no caso da amostra com mais PT, temos uma quebra na dependência com a temperatura da constante, como se vê no insert. O mesmo acontece com a amostra de 20PT. No caso da amostra de 30PT não se observa nenhuma anomalia que possa atribuir-se ao ordenamento magnético (Figura 7. 8).

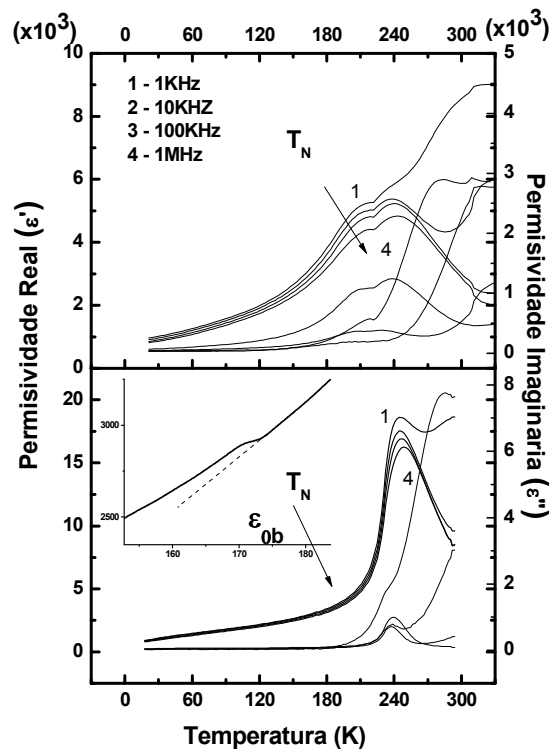


Figura 7. 6 – Permissividade dielétrica real e imaginária para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -15PbTiO₃ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -17PbTiO₃.

Nas amostras de PFW, PFW-5PT e PFW-10PT não observamos anomalias claras na região de transição magnética, que se encontra acima da temperatura de ordenamento ferroelétrico (Figura 7. 8).

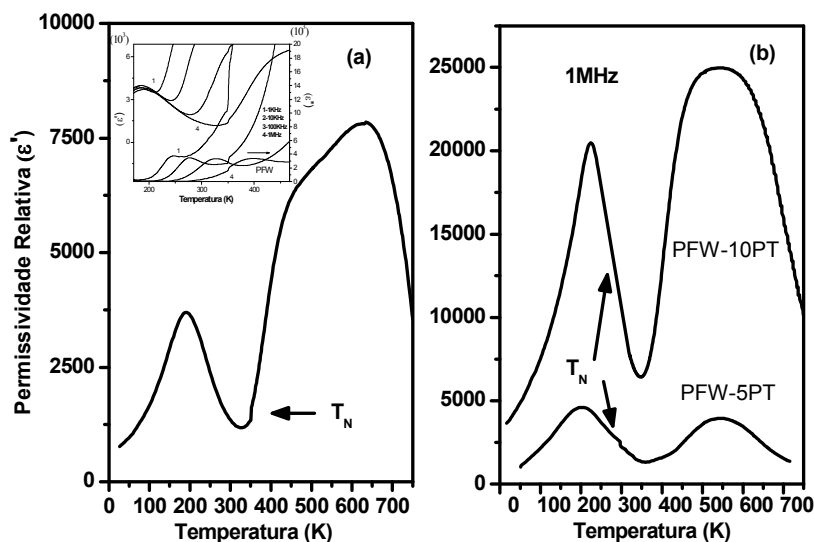


Figura 7. 7 – Permissividade dielétrica real e imaginária para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -10PbTiO₃ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -10PbTiO₃, a 1MHz.

No entanto, observamos que o aumento da constante dielétrica a altas temperaturas, dando origem a picos a temperaturas superiores à transição dielétrica (denominados PAT no capítulo 3, onde foram atribuídos a origens condutivas), acontece a altas freqüências no entorno da temperatura de transição AFM-PM. Igual acontece para as outras amostras da solução sólida, mantendo-se o fenômeno constante em temperatura. Porém, como vemos no insert da Figura 7. 7, estes picos são muito dependentes da freqüência de medida. Infelizmente, a altas freqüências (medidas na região de microondas) nossos equipamentos possuem uma limitação em temperatura de até 400K. Não obstante, observamos que em todos os casos, tivemos anomalias entre 320-340K, na temperatura de transição do PFW puro (Figura 6.6, Capítulo 6). Isto será mais bem discutido na seção 7.6.

A Figura 7. 8 apresenta a permissividade real a 100KHz para as amostras de PFW-15PT, PFW-17PT, PFW-20PT e PFW-30PT em função da temperatura, ao redor da temperatura de ordenamento magnético (T_N). A escolha desta frequência tem embasamento no fato de que a maiores frequências, menor a influência da condutividade, contudo, como vemos na Figura 7. 6, o comportamento da constante dielétrica foi similar para todas as frequências apresentadas. ϵ_{0b} é a constante dielétrica logo acima de T_N na fase paramagnética, extrapolada a menores temperaturas para cada uma das três amostras, com linhas tracejadas.

Notamos primeiramente, que o $\Delta\epsilon$ é positivo para as amostras com 15 e 17% de PT, ou seja, a constante dielétrica aumenta após a temperatura de transição, porém, para a amostra de PFW-20PT este resulta negativo.

Na Figura 7. 9 temos a porcentagem desta variação relativa em T_N das propriedades dielétricas. Estes valores foram obtidos no entorno da transição, já que abaixo da T_C ferroelétrica não existem equações que modelem o comportamento da permissividade elétrica. Da mesma forma que a susceptibilidade magnética, esta variação foi calculada como

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{0b}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{0b}}{\epsilon_{0b}} \quad (7. 7)$$

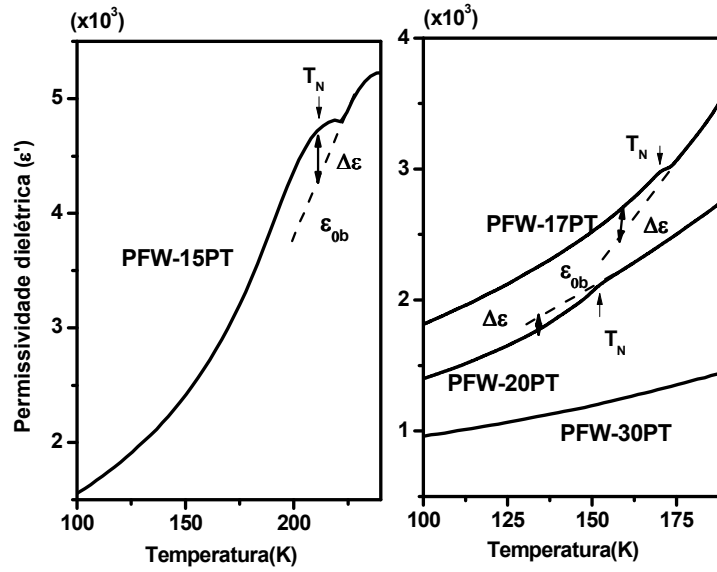


Figura 7. 8 – Permissividade dielétrica real medida a 100KHz para as amostras de $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 15PbTiO_3$, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 17PbTiO_3$, $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 20PbTiO_3$ e $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 30PbTiO_3$.

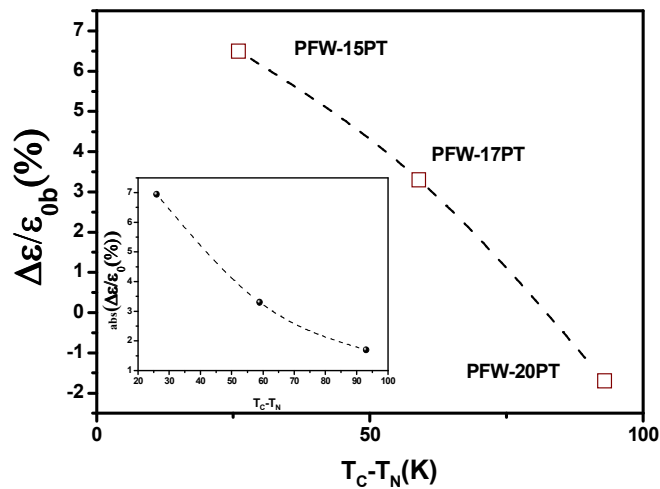


Figura 7. 9 – Diferença relativa de valores da susceptibilidade elétrica acima e abaixo de TN para as amostras $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - xPbTiO_3$, $x=15, 17$ e 20 insert: Diferença relativa absoluta.

No insert da Figura 7. 9 temos a diferença relativa absoluta ($|\Delta\epsilon/\epsilon|$) em função da diferença entre as temperaturas de estabelecimento dos ordenamentos. Notamos que estes valores são maiores quanto menor a quantidade de PT, ou seja, quanto mais

próximas estão as transições entre si, sendo que o maior valor foi obtido para a amostra de PFW-15PT. Isto em princípio não estaria influenciado pelo caráter ferroelétrico da amostra, já que as amostras com maior quantidade de PT teriam melhores características dielétricas, assemelhando-se mais a transições normais, senão que predominantemente pela diferença de temperatura entre o estabelecimento dos dois ordenamentos. Não obstante, apresentaremos uma discussão do efeito das propriedades da amostra no acoplamento magnetoelétrico intrínseco na penúltima seção deste capítulo.

7.2.3 - Coeficiente Magnetoelétrico intrínseco

Quase sempre, a célula unitária de um multiferróico é complicada, mesmo as estruturas perovskitas. Os cátions magnéticos estão separados por íons não magnéticos e a energia de interação de troca é indireta. Os íons da rede são deslocados na temperatura de ordenamento FE. Geralmente, isto altera as distâncias de equilíbrio dos íons magnéticos, alterando a integral de troca (exchange). A partir do efeito Stark, a mudança do campo elétrico interno no cristal na transição de fase FE, perturba a função de onda dos elétrons magnéticos e dos outros átomos intermediários que participam na troca indireta. Conseqüentemente, isto altera a superposição das funções de onda dos elétrons e, portanto, a magnitude da interação de troca. O efeito inverso (mudança na polarização como resultado da ordem magnética) pode ser vista como resultado do efeito Zeeman, que provoca o desdobramento dos níveis magnéticos, que, através da interação elétron-fônon, é acompanhada pelo deslocamento dos íons, provocando mudanças na polarização. A mudança na energia de troca resulta da interação direta do subsistema de spin com o subsistema ferroelétrico.

Na seção 1.3.1 do capítulo 1 vimos que o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico intrínseco está associado aos coeficientes magnetoelástico e eletroelástico ($\eta \approx c^{-1}\beta_1g_1$ para um material isotrópico, uma análise mais completa nos daria uma combinação destas constantes). Para que o coeficiente de acoplamento (e, portanto, a variação na susceptibilidade magnética ou elétrica) seja positivo, ambos estes coeficientes devem ser positivos. Da mesma forma, para que este seja negativo, temos

que ter sinais contrários. Ou seja, ou os coeficientes eletrostrictivos ou os magnetostrictivos são negativos [17,18]. Em outras palavras, se $T_C > T_N$ o acoplamento ME positivo ($\eta > 0$) aumenta a polarização logo abaixo de T_N , levando ao aumento anômalo da susceptibilidade elétrica. Por outro lado, se o coeficiente for negativo, a constante dielétrica sofre uma diminuição na região de temperatura próxima a T_N . O mesmo acontece no caso da susceptibilidade magnética, para $T_N > T_C$, em T_C . Na Figura 7. 10 temos esquematicamente o comportamento esperado no caso de cada acoplamento.

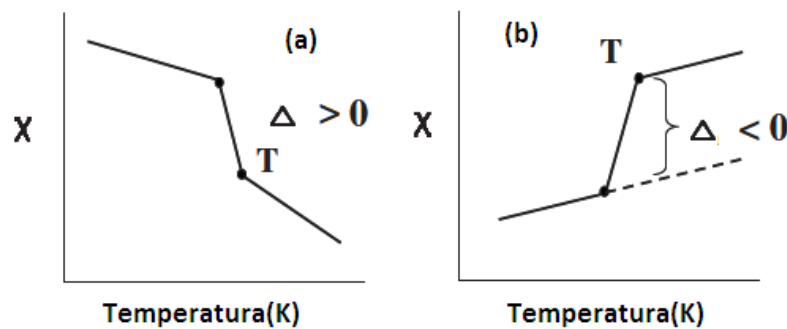


Figura 7. 10 - Comportamento esperado para a susceptibilidade (elétrica ou magnética) no caso de cada sinal para o acoplamento magnetoelétrico (a) positivo, (b) negativo.

Considerando as duas respostas observadas, ou seja, as variações na constante dielétrica em T_N e na susceptibilidade magnética em T_C , analisamos a variação relativa absoluta na susceptibilidade magnética e na constante dielétrica, já que são as principais responsáveis do comportamento do coeficiente magnetoelétrico. Na Figura 7. 11 vemos esta variação em função da diferença entre as temperaturas de transição FE e AFM.

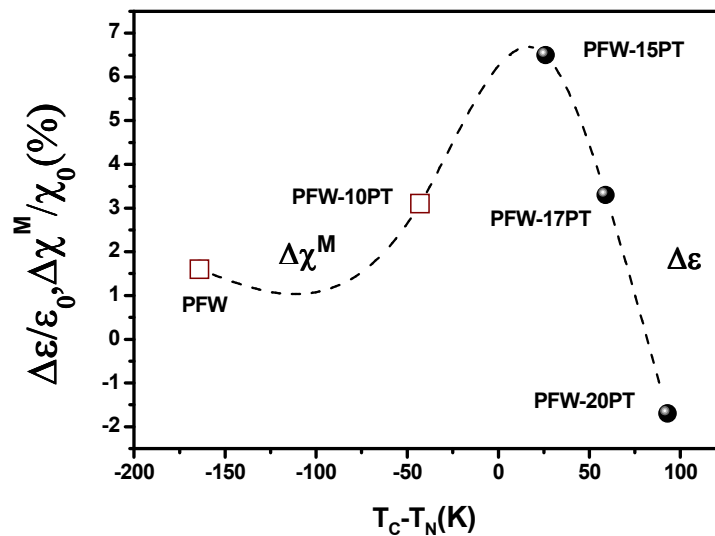


Figura 7. 11 - Variação relativa na susceptibilidade magnética e na constante dielétrica em função da diferença entre as temperaturas de transição FE e AFM para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0,0, 0,10, 0,15, 0,17, 0,20$.

Notamos um máximo na variação relativa absoluta na região onde estas temperaturas se igualariam, ou seja, onde as transições ocorreriam simultaneamente. No caso das amostras de PFW, PFW-10PT, PFW-15PT e PFW-17PT esta variação é positiva, enquanto que para a amostra de 20PT é negativa, ou seja, pelos nossos resultados, varia o sinal do acoplamento magnetoelétrico com a quantidade de PT na rede. Como o coeficiente electrostrictivo em princípio seria positivo, a origem deve estar na contribuição magnética.

No sistema ferromagnético $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ existe um Contorno de Fases Morfotrópico (CFM) magnético, que separa as duas fases magnética com simetrias cristalinas diferentes. A existência de CFM leva a uma melhoria significativa das propriedades magnéticas. Semelhante ao CFM no PZT, o CFM magnético no sistema $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ também apresenta uma melhoria significativa nas propriedades magnetostrictivas, sendo que apresenta propriedades diferentes para o composto com 80% de DyCo_2 , logo acima do CFM. No entanto, sem dar uma explicação do porquê isto acontece. No caso do PFW-20 PT, temos um material logo abaixo do CFM, onde a simetria do sistema estaria variando para tetragonal, enquanto que diminui a quantidade de íons

de ferro na rede. Esta poderia ser a razão desta variação. Porém, mais estudos precisam ser feitos para determinar o porquê desta mudança de sinal.

Aqui é importante ressaltar que não encontramos na literatura estudos referidos ao acoplamento magnetoelétrico intrínseco de um material policristalino, e, além disso, menos de uma solução sólida completa onde puderam se comparar estas magnitudes. Em monocristais, têm-se feito estudos em amostras de niobato de ferro e chumbo, onde se observaram variações da constante dielétrica na região de transição AFM[19]. Os mesmos autores realizaram estudos em filmes finos de PFN, chegando a resultados similares. Porém, outros diversos estudos têm-se feito no mesmo material em forma policristalina não se observando nenhuma variação [20,21,22], sendo preciso elevar a frequência, para a região de microondas, para observar a influência da ordem magnética [22]. E como vimos no capítulo 6, a técnica de medida tem a influência do strain. Atribuímos à resposta aqui observada à proximidade das transições. Ou seja, transições suficientemente próximas tendem a aumentar o acoplamento magnetoelétrico. Isto se confirma ao não observarmos nenhuma influência da ordem magnética nas amostras com 30% de PT, onde as transições já estão distantes (o delta entre as temperaturas de transição FE e AFM é da ordem do encontrado para o PFN).

7.3 – Acoplamento magnetoelétrico com campos externos aplicados, na região de transição de fase.

Nesta seção apresentaremos medidas de susceptibilidade magnética e constante dielétrica em presença de campos magnéticos e elétricos aplicados respectivamente. Buscaremos estudar a influência da presença de campo magnético na transição de fase ferroelétrica detectada a partir de medidas de susceptibilidade magnética e o comportamento da constante dielétrica na região da transição antiferromagnética com um campo elétrico aplicado. Enfatizamos aqui que o intuito destas medidas não foi medir o coeficiente magnetoelétrico linear α , que é o mais común na literatura, onde este geralmente é determinado a partir da voltagem induzida sob a ação de um campo magnético externo, senão, estudar a influência do campo aplicado no estabelecimento do ordenamento, seja este magnético ou ferroelétrico. O objetivo aqui é maximizar as

propriedades do material, por exemplo, no caso da aplicação de um campo elétrico, alinhar os domínios ferroelétricos na direção do campo elétrico externo, maximizando as propriedades ferroelétricas.

7.3.1 – Efeito de um campo magnético DC aplicado na susceptibilidade magnética, na região de ordenamento ferroelétrico

Na Figura 7. 12 apresentamos os gráficos de derivada da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para as amostras de PFW com 10, 20 e 30% de PT. Um campo de 200 Oe foi aplicado a temperatura ambiente, e medida a susceptibilidade simultaneamente durante o resfriamento. Observamos anomalias claras na região de transição de fase FE além das esperadas na região de estabelecimento da fase AFM, indicando as temperaturas de variação da susceptibilidade.

Na amostra de PFW-10PT temos a anomalia clássica a T_{N1} e logo, entre 205 e 225K um aumento na susceptibilidade associado com a transição FE. O mesmo acontece na amostra de 20% de PT, onde temos um aumento a 260-280K aproximadamente. Na amostra de 30 PT esta anomalia está próxima ao limite do intervalo de medida, mas observamos mesmo assim uma variação nessa região.

Na amostra de 10PT, como no caso da amostra de PFW pura, isto é esperado já que a transição ferroelétrica dá-se numa região onde já temos algum tipo de ordenamento magnético, e portanto, a possibilidade de acoplamento magnetoelétrico. As anomalias no caso das amostras de 20 e 30PT são de menor intensidade, contudo seriam próprias de algum tipo de ordem magnética presente, vindo de temperaturas superiores, o que em princípio não pode comprovar-se. Contudo, como vem sendo sugerido em capítulos anteriores, em medidas indiretas, assim como na literatura [23] (e será mais bem discutido na seção 7.6) provavelmente tenhamos uma ordem magnética estabelecendo-se a altas temperaturas ($T > T_C$) para todas as amostras.

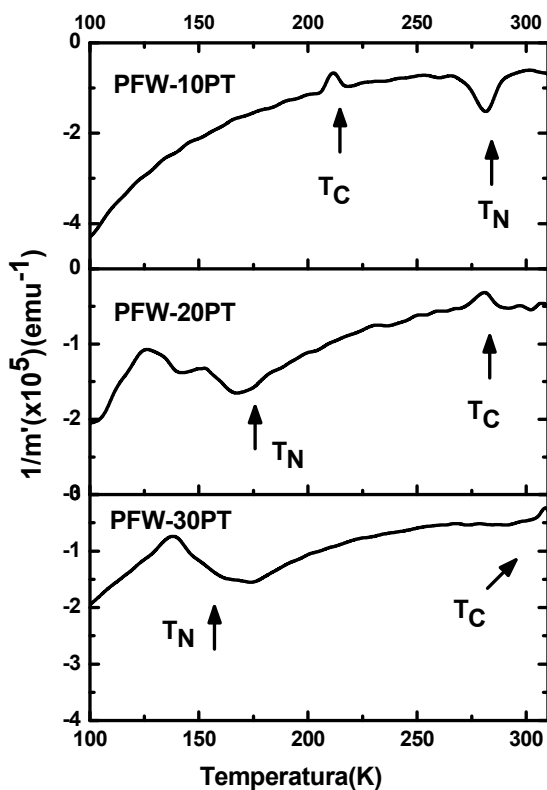


Figura 7. 12 – Inverso da derivada da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -10PbTiO₃, $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -20PbTiO₃ e $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -30PbTiO₃, medidas com um campo magnético aplicado (DC) de 200Oe.

Esta mudança na susceptibilidade magnética devida ao aparecimento da polarização espontânea altera o estado magnético da amostra, podendo mudar o tipo de transição ou apenas provocar um re-ordenamento dos spins, porém mantendo o mesmo tipo de ordenamento magnético.

Vemos na Figura 7. 13 a variação no $\Delta\chi^M/\chi^M$ na região de ordenamento FE das medidas com campo magnético aplicado (200 Oe) com respeito as medidas sem campo externo. Vemos que a variação é maior para as amostras com campo aplicado, porém esta é pequena (menos de 1%). Mesmo considerando este campo baixo (menor que o campo coercitivo obtido a 150K), isto nos leva a ver que o campo magnético aumenta o acoplamento magnetoelétrico. Por outro lado, a variação é maior para a amostra com 10% de PT.

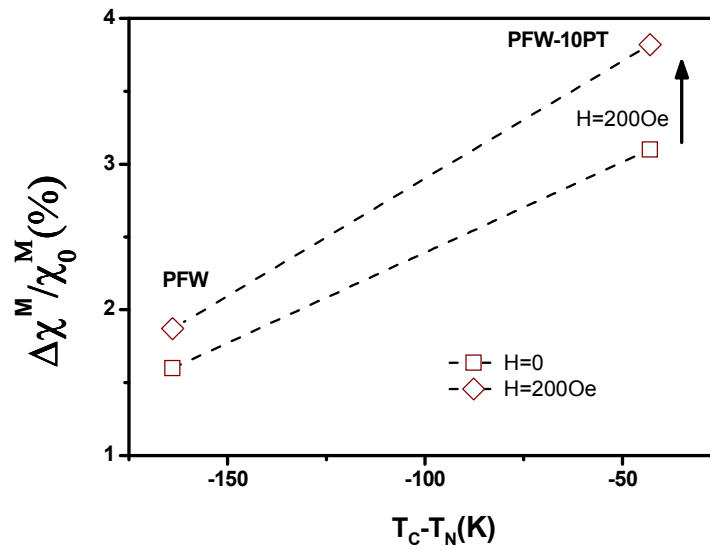


Figura 7. 13 – Variação da susceptibilidade magnética relativa em função da temperatura entre as transições de fase ferroelétricas e antiferromagnéticas para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e o (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - 10\text{PbTiO}_3$ na região da transição de fase ferroelétrica.

Na Figura 7. 14 temos a temperatura de transição ferroelétrica obtida pelas medidas dielétricas convencionais (círculo), e a temperatura de transição ferroelétrica detectada na susceptibilidade magnética com campo aplicado (quadrados). A diferença absoluta entre as duas é maior quanto mais próximas estão entre si as transições ferroelétrica e magnética. Porém, para amostras onde a transição FE está acima da magnética, T_{CFE} se desloca para temperaturas superiores, enquanto que para amostras onde $T_C < T_N$ o deslocamento é para temperaturas inferiores, com respeito às obtidas por medidas dielétricas.

Campos magnéticos externos aplicados implicam em uma mudança na temperatura de Curie FE por uma quantidade [9]:

$$\Delta T_{CFE} = T_{CFE}(H) - T_{CFE}(0) = -\eta H^2 C (2\pi b_1^2)^{-1} \quad (7.8)$$

onde C é a constante de Curie. Ou seja, segundo a equação 7.8, para materiais onde $\eta > 0$, é esperado um decréscimo da temperatura de transição ferroelétrica ao aplicar

um campo magnético externo, enquanto que para materiais com $\eta < 0$, é esperado um acréscimo (Figura 7. 14).

Seguindo esta teoria, temos que as amostras de PFW e PFW-10PT teriam a constante de acoplamento ME positiva, já que a temperatura de transição FE diminui com o campo aplicado. As outras amostras, não seriam multiferróicas a essas temperaturas em princípio (recordando que nestes casos $T_C > T_N$), portanto não podemos afirmar certamente que o aumento da temperatura se deva a uma constante positiva na equação. Porém, supondo uma ordem magnética estabelecida a maiores temperaturas que a ordem ferroelétrica e a AFM convencional, discutidas nos capítulos anteriores, (que poderiam ser confirmadas com as anomalias indicando o T_N do PFW puro em medidas elásticas, anelásticas e ainda elétricas e dielétricas no caso da amostra de 15 e 17% PT) estas seriam negativas.

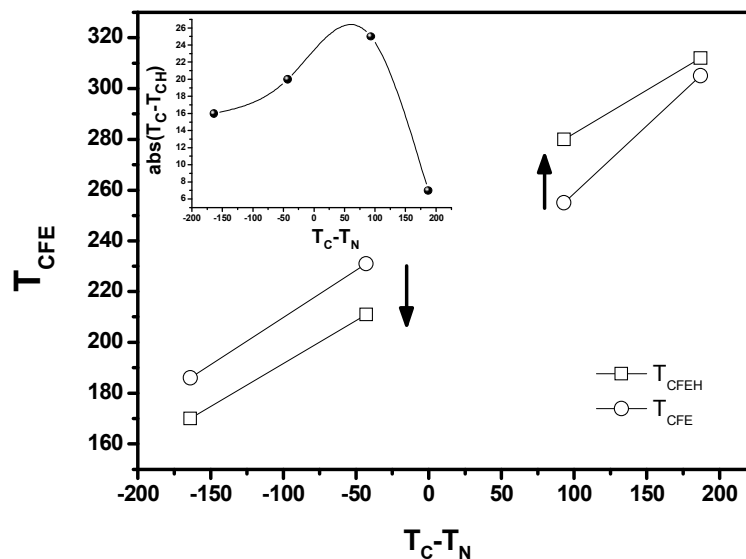


Figura 7. 14 – Temperatura de transição ferroelétrica, com e sem campo magnético aplicado, para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$.

Também observamos que a diferença entre as temperaturas é maior quanto menor a diferença entre as temperaturas de ordenamento FE e AFM. Isto pode estar associado

diretamente com o comportamento de η , já que o campo aplicado foi o mesmo em todos os casos e a constante de Curie não deve variar muito de uma amostra a outra.

7.3.2 – Efeito de um campo elétrico DC aplicado na constante dielétrica na região de ordenamento antiferromagnético

Apesar de termos as variações nas constantes dielétricas para as amostras de 15, 17 e 20% de PT, não possuímos a magnetização destas amostras ao redor da temperatura de transição. Porém, como vimos no capítulo 4, os valores de magnetização não variam substancialmente de uma amostra a outra, com diferentes quantidades de PT, pelo que se espera que a diferença entre os coeficientes de acoplamento entre as amostras dependam principalmente da variação na constante dielétrica na região da transição.

Buscamos estudar a dependência desta variação ($\Delta\epsilon$) com um campo elétrico estático (bias) (DC) aplicado. Em nosso caso, aplicamos um bias de entre 300 e 1000V/mm a temperatura ambiente e medimos simultaneamente a constante dielétrica durante o resfriamento. Vemos em todos os casos um aumento da influência do ordenamento magnético na constante dielétrica. Na Figura 7. 15 temos a permissividade relativa das amostras de PFW-17PT medidas com campo elétrico aplicado, de 600V/mm durante o resfriamento. Vemos um decréscimo das temperaturas de transição tanto FE (218K, frente a 246K sem campo) como AFM (127K, frente a 173K sem campo elétrico aplicado). O mais notável é o aumento do $\Delta\epsilon$ gerado na temperatura de Néel comparado com ou sem campo aplicado, sendo que para este campo de 600V/mm, foi de quase 17%, frente a apenas 3% nas medidas sem campo.

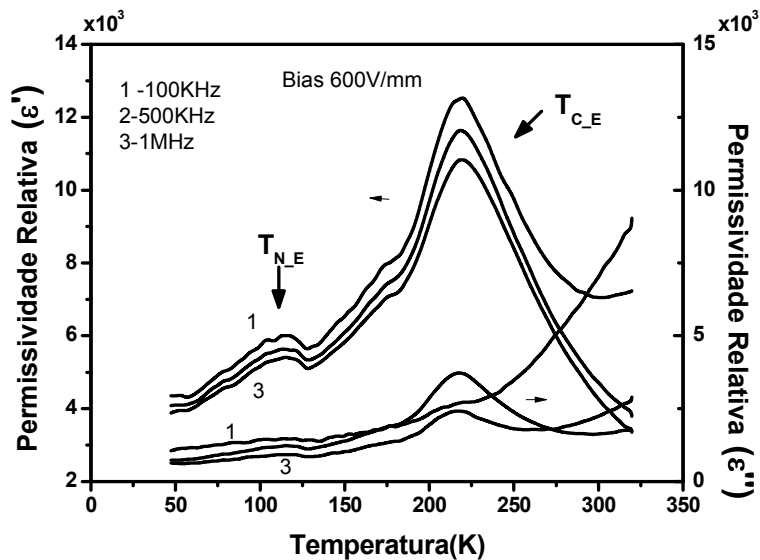


Figura 7. 15 – Constante dielétrica em função da temperatura com um campo elétrico bias de 600V/mm para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -17 PbTiO_3 .

Na permissividade relativa imaginária, também vemos a influência do campo no ordenamento antiferromagnético.

Vemos na Figura 7. 16 a mesma tendência para a amostra de PFW-20PT, constatando um leve aumento no caso da amostra com bias aplicado, variando o $\Delta\epsilon$ em quase 1% nas medidas com campo elétrico externo. Nesta amostra, porém, a variação é menor do que a obtida na amostra com 17% de PT. Observamos também, um pequeno aumento da temperatura de transição magnética, assim como no caso das medidas magnéticas com campo aplicado, tivemos um aumento de T_C .

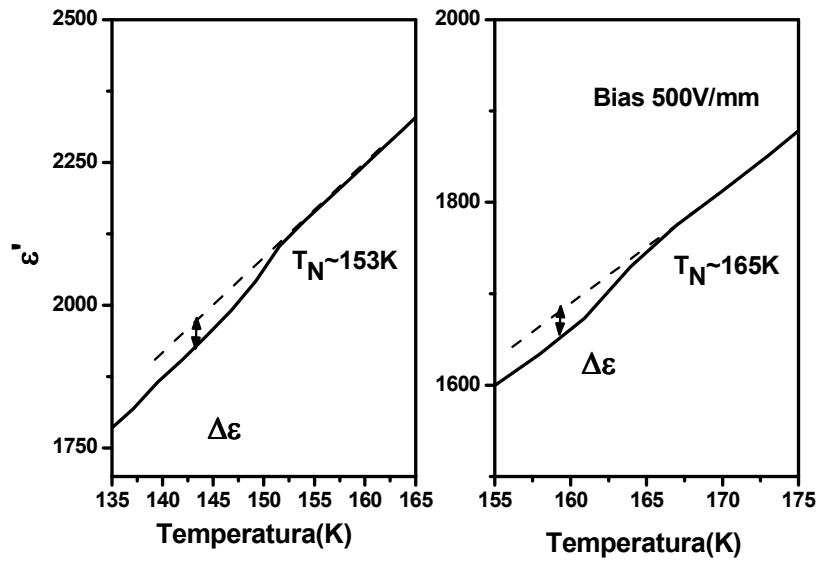


Figura 7. 16 – Constante dielétrica sem campo elétrico aplicado (a) com um campo elétrico bias de 500V/mm (b) para as amostras de $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - 20PbTiO_3$.

Como já mostramos no caso da susceptibilidade magnética com campo magnético aplicado, um campo elétrico externo também pode variar a temperatura de transição de fase magnética, para um multiferróico com $T_{FM} < T_{CFE}$. Esta variação está dada por [17]:

$$\frac{\partial T_{FM}}{\partial E} = -\frac{\partial \varphi}{\partial P^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)^{-1} P \chi^E \tag{7. 9}$$

Onde $\varphi = \varphi(T, P^2)$ é o coeficiente de M^2 , e, portanto, isto implica que a variação na temperatura está relacionada de forma linear com o campo elétrico aplicado e o coeficiente magnetoelétrico η .

Na Figura 7. 17 temos a constante dielétrica em função da temperatura a 100KHz (a) sem campo aplicado (b) com um campo elétrico bias de 300V/mm, (c) 600V/mm. Em todos os casos se faz evidente o aumento na constante dielétrica na região de transição magnética. Vemos na Figura 7. 17(d) a variação relativa da permissividade na região da transição AFM com o campo aplicado, sendo que quanto maior o campo aplicado, maior foi a variação. Porém, a curva parece tender à saturação para maiores campos. Observamos na Figura 7. 17 (e) a variação da temperatura de ordenamento

magnético em função do campo elétrico aplicado, verificando a linearidade sugerida na equação 7.9.

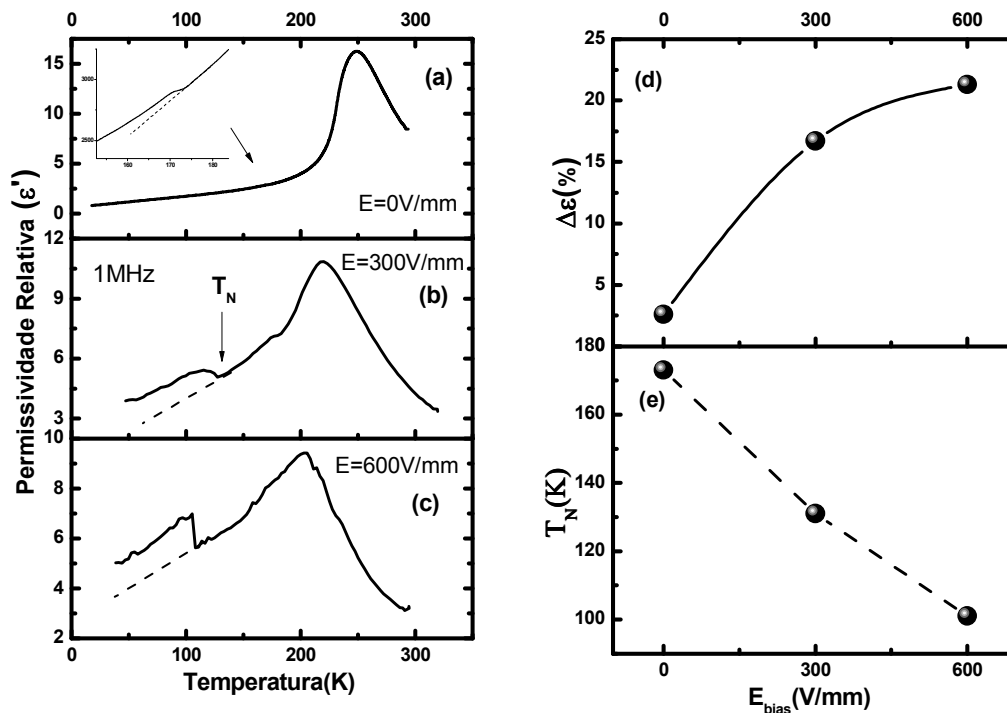


Figura 7. 17 – Constante dielétrica em função da temperatura (a)sem campo aplicado (b) com um campo elétrico bias de 300V/mm , (c) 600V, (d) variação da permissividade relativa na região de transição AFM e temperatura de Neél em função do campo bias aplicado, para as amostras de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-17\text{PbTiO}_3$.

Vemos novamente que, seguindo a linha anterior, as amostras de PFW-15 e 17PT tiveram variações negativas na temperatura, ou seja, T_N é menor que o obtido em medidas magnéticas e em medidas elásticas, enquanto que no caso da amostra de PFW-20PT a temperatura de transição AFM aumentou (Figura 7. 16). Conjuntamente com o $\Delta\epsilon < 0$ obtido para esta amostra, temos indícios de que a constante de acoplamento é negativa. Estas amostras seriam as que esperaríamos em princípio variações na constante dielétrica, devido a ter temperatura de transição magnética menor que a ferroelétrica (Figura 7. 18).

7.3.3 – Coeficiente Magnetoelétrico

Como dissemos ao começo da seção, o objetivo da aplicação de campos foi estudar a influência do campo externo no estabelecimento do ordenamento, antiferromagnético ou ferroelétrico, maximizando as propriedades do material. Observando as Figura 7. 16 e Figura 7. 17 vemos que a aplicação de um campo elétrico na região de transição de fase antiferromagnética intensificou a variação na constante dielétrica para as amostras de 17 e 20% de PT, enquanto que para as amostras de PFW e PFW-10PT a aplicação de um campo magnético na região de transição de fase ferroelétrica aumentou a variação relativa na susceptibilidade magnética. Para as amostras com 15% de PT foi impossível verificar a variação com o campo, as transições FE e AFM estão muito próximas entre si, levando a termos um pico difuso onde ambas as transições são indistinguíveis. O efeito desta proximidade já foi visto em medidas por microondas (capítulo 6).

A variação relativa neste caso resultou novamente maior para amostras onde as transições estejam próximas. Neste caso, a variação não está associada ao acoplamento intrínseco “puro”, já que devido à presença de campos, podemos ter alguma componente associada ao acoplamento linear ou ainda quadrático com o campo aplicado que nos leve a um aumento na polarização da amostra.

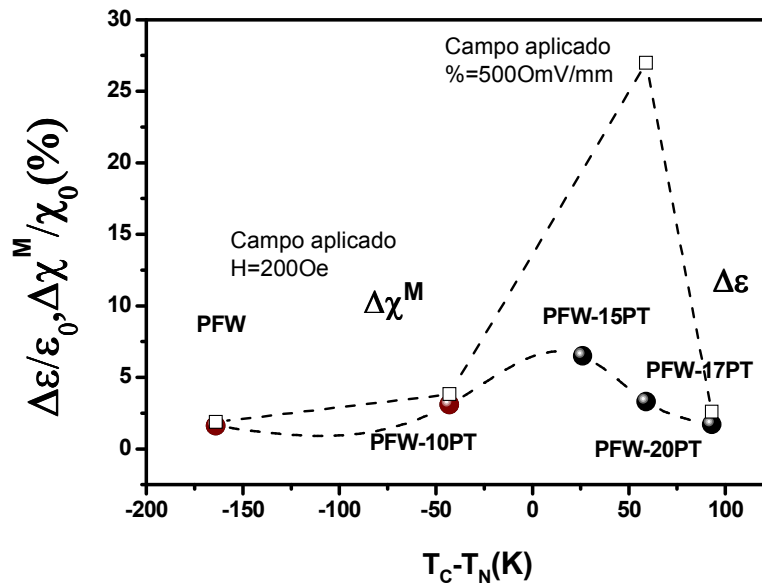


Figura 7. 18 - Variação relativa absoluta na susceptibilidade magnética e na constante dielétrica em função da diferença entre as temperaturas de transição FE e AFM para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$.

7.4 - Contribuição magneto-eleto-elástica ao acoplamento magnetoelétrico

7.4.1 - Variações na constante elástica na região de transições de fase

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. Porém, geralmente, ao escrever a energia livre de um cristal, se consideram somente a expansão na polarização, no caso dos ferroelétricos, ou na magnetização, no caso dos materiais magnéticos, ou ainda destes dois parâmetros, no caso de materiais multiferróicos, desconsiderando as contribuições elásticas [24,25].

Esta aproximação pode não ser correta na região de transições de fase, onde as propriedades elásticas do material também sofrem modificações, e podem gerar grandes contribuições[26,27,28]. REWALD formulou um modelo descrevendo o

comportamento das constantes elásticas de um cristal ao sofrer uma transição de fase ferroelétrica [27]. Apesar de que transições em ferromagnéticos já vêm sendo extensivamente estudadas, não existe uma teoria como a proposta por REHWALD para transições de fase estruturais em ferroelétricos para descrever as transições magnéticas.

A seguir adotaremos uma abordagem similar à de REHWALD para transições de fase em materiais multiferróicos em geral, buscando encontrar uma equação que descreva as mudanças nas constantes elásticas em um multiferróico, na região onde ambas as ordens coexistem.

Supondo que um strain é imposto a baixa frequência ao cristal, podemos escrever a constante elástica como $c_{nm} = \frac{\partial F}{\partial S_n \partial S_m}$, sendo F a energia livre, a diferença $\Delta c = c^{\text{NO}} - c^{\text{O}}$ (O - ordenada, NO - não ordenada), é dada por

$$\Delta c = \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial S} \left\{ \frac{-\frac{\partial^2 F}{\partial M \partial S} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)^{-1} + \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial P} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial P \partial S}}{1 - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M \partial P}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)^{-1}} \right\} + \frac{\partial^2 F}{\partial P \partial S} \left\{ \frac{-\frac{\partial^2 F}{\partial P \partial S} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)^{-1} + \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial P} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial M \partial S}}{1 - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M \partial P}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)^{-1}} \right\} \quad (7.10)$$

onde o primeiro termo corresponde à variação do módulo elástico devido ao estabelecimento da ordem magnética e o segundo devido ao ordenamento ferroelétrico.

Temos então dois casos:

- A ordem ferroelétrica se estabelece a temperaturas superiores que a ordem magnética (caso A)
- A ordem magnética se estabelece a temperaturas superiores que a ordem ferroelétrica (caso B).

No primeiro caso então (caso A), consideramos o estabelecimento da ordem antiferromagnética com uma ordem ferroelétrica existente desde mais altas temperaturas, e, portanto, temos somente o primeiro termo entre parênteses da equação, somado ao termo correspondente ao estabelecimento da ordem FE sem influência da transição AFM. Substituindo as derivadas, de acordo com as energias potenciais de acoplamento apresentadas no capítulo 1, (eq. 1.3 e 1.6), temos

$$F = \frac{1}{2}cS^2 + \frac{1}{2}a_2P^2 + \frac{1}{4}a_4P^4 + \frac{1}{2}b_1M^2 + \frac{1}{4}b_2M^4 + g_1SM^2 + g_2S^2M^2 + \beta_1P^2S + \beta_2S^2P^2 \quad (1.3)$$

$$F_S(M, P) = \eta M^2 P^2 \quad (1.6)$$

$$\Delta c = -\beta^2 \chi_e^{-1} + g \left\{ \frac{-g\chi_m^{-1} - \eta\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}\beta}{1 - \eta^2\chi_e^{-1}\chi_m^{-1}} \right\} \quad (7.11)$$

Considerando a região do aparecimento do ordenamento magnético (segundo termo da equação 7.11), temos duas contribuições para o módulo elástico, uma do estabelecimento da magnetização espontânea, acoplada com o strain, que podemos chamar de “intrínseca AFM” ($\Delta c_{intAFM} = -g^2\chi_m^{-1}$) e a outra, da magnetização com a polarização elétrica ou da polarização com o strain.

Da mesma forma, no caso B, temos que a contribuição à constante elástica está dada por:

$$\Delta c = -g^2\chi_m^{-1} + \beta \left\{ \frac{-\beta\chi_e^{-1} - \eta\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}g}{1 - \eta^2\chi_e^{-1}\chi_m^{-1}} \right\} \quad (7.12)$$

onde, analogamente, temos um termo correspondente à contribuição do ordenamento FE ao módulo elástico e um correspondente à contribuição devida ao estabelecimento da polarização espontânea, com o primeiro termo correspondente à contribuição da ordem magnética já estabelecida a temperaturas mais altas.

Nas equações acima, β depende do tipo de acoplamento entre a polarização e strain, enquanto que g depende do tipo de acoplamento entre a magnetização e o strain.

Se ambos os ordenamentos não estão presentes simultaneamente, $\eta \sim 0$ (e dependendo do caso, g ou β também) e a contribuição aos coeficientes elásticos

correspondem às contribuições “intrínsecas”, ou seja, à contribuição eletro-elástica no caso de ordem FE somente ($\Delta c \approx \Delta c_{intFE} = -\beta^2 \chi_e^{-1}$) e magneto-elástica no caso de ordem AFM ($\Delta c \approx \Delta c_{intAFM} = -g^2 \chi_m^{-1}$).

Aqui o termo “intrínseco” não se refere ao acoplamento magnetoelétrico intrínseco, cujo coeficiente está representado por η , senão ao acoplamento intrínseco FE ou AFM entre o strain e o parâmetro de ordem, que aconteceria no caso de termos somente uma das ordens presentes. No caso dos ferroelétricos, esta teoria foi descrita por REWALD [28] e usada com sucesso por outros autores [26,29]. No caso dos materiais magnéticos não existe uma teoria totalmente formulada como no caso dos ferroelétricos, porém fazendo uma analogia, pode-se demonstrar que a variação na constante elástica da fase paramagnética para a fase com ordenamento magnético depende diretamente da susceptibilidade magnética a strain constante e do tipo de acoplamento entre o strain e a magnetização. A seguir discutiremos os possíveis casos, considerando a energia livre dada pela equação 1.3 acima. Uma análise matemática mais detalhada deste desenvolvimento termodinâmico foi desenvolvida no apêndice B.

Acoplamento quadrático na polarização e no strain:

Consideramos inicialmente somente o termo da energia livre de acoplamento que tenta descrever o acoplamento quadrático entre a deformação e a polarização, sem a ordem magnética presente. Para este caso:

$$\Delta c \propto -\beta^2 \chi_e^{-1} \quad (7.13)$$

e a dependência da variação da constante elástica com o estabelecimento da polarização com a temperatura é determinada principalmente pela susceptibilidade elétrica. A dependência da constante elástica com a temperatura está representada na Figura 7.19 (a).

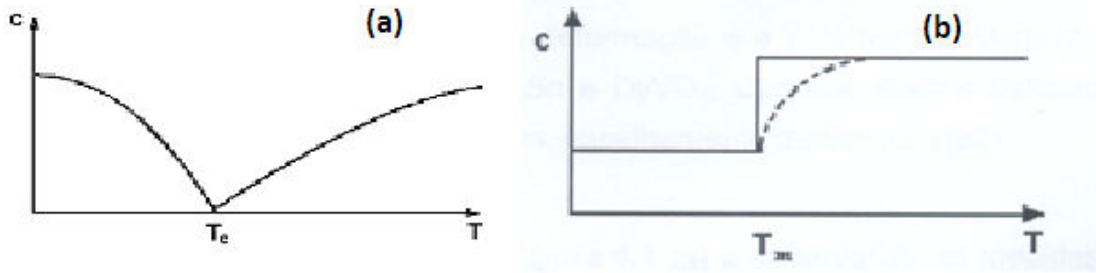


Figura 7. 19 - Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento quadrático entre a polarização e o strain (a), Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento quadrático entre a polarização e o strain. A curva sólida corresponde a variação supondo a_4 independente da temperatura, a linha tracejada corresponde à forma da curva obtida experimentalmente [28].

Acoplamento Quadrático na polarização e linear no strain:

Considerando o termo quadrático na polarização e linear no strain na equação 1.3

$$\Delta c = -\beta^2 P^2 \chi_e^{-1} \quad (7.14)$$

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 $\chi_e(T)$ e P^2 se cancelam [30], portanto a constante elástica decresce de uma quantidade (Figura 7. 19 (b)):

$$\Delta c_{int} = \frac{\beta_1^2}{2a_4} \quad (7.15)$$

onde a_4 é o coeficiente de quarta ordem na polarização da expansão de F segundo a equação 1.3. A curva sólida corresponde à variação supondo a_4 independente da temperatura, a linha tracejada corresponde à forma da curva obtida experimentalmente, já que a dependência de $\chi(T)$ e P^2 não são totalmente inversas considerando a dependência com a temperatura. Ou seja, o que fundamentalmente distingue ambos os comportamentos para os distintos tipos de acoplamento é o comportamento da constante dielétrica a menores temperaturas que a da transição FE.

De maneira totalmente análoga ao caso FE, temos os casos magnéticos, quando a ordem FE ainda não se estabeleceu, ($\Delta c \approx \Delta c_{int} = -g^2 \chi_m^{-1}$):

- Acoplamento Quadrático na magnetização e no strain (Figura 7. 20(a)):

$$\Delta c_{int} = -g^2 \chi_m^{-1} \quad (7. 16)$$

que devido à dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura [31], resulta em

$$\Delta c_{int} = 2g_2 M^2 \quad (7. 17)$$

- Acoplamento Quadrático na magnetização e linear no strain (Figura 7. 20(b)):

$$\Delta c_{int} = \frac{g_2^2}{2b_2} \quad (7. 18)$$

Se o acoplamento entre as fases FE e FM é pequeno, também é de esperar-se que as variações nas constantes elásticas estejam próximas da intrínseca.

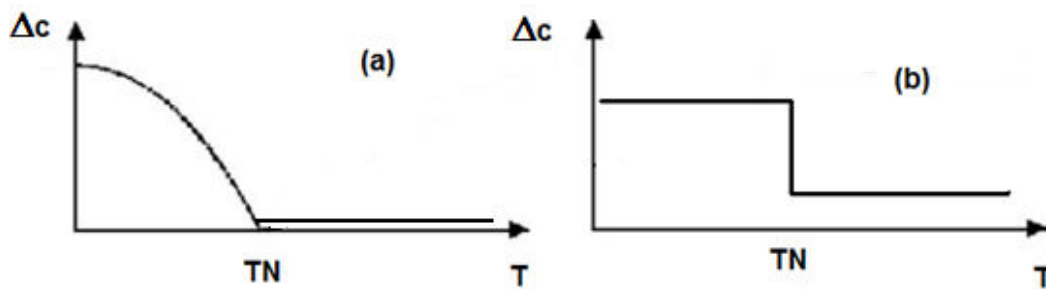


Figura 7. 20 - Dependência do módulo elástico com a temperatura para um acoplamento do tipo quadrático (a) e linear (b) entre a magnetização e o strain.

Como vimos no capítulo 5 para todas as amostras, apresentamos anomalias nas constantes elásticas na região de transição de fase, tanto ferroelétrica como antiferromagnética, indicando o acoplamento do parâmetro de ordem com o strain e justificando a presença de algum termo correspondente ao strain na energia livre. Se ambas as fases estão presentes, η pode jogar um papel importante na contribuição total à constante elástica.

Nas seções seguintes tentaremos quantificar a contribuição do acoplamento magnetoelétrico ao acoplamento magnetoelástico intrínseco nas amostras na região de transição AFM e FE. Tentaremos também confirmar a dependência quadrática do termo $\eta P^2 M^2$ correspondente ao acoplamento das ordens quadráticas na magnetização e polarização com o strain.

7.4.2 – Influência do acoplamento magnetoelétrico no acoplamento magnetoelástico na região de transição AFM

LEISURE e MOSS [32,33,34] e BENNET [35,36] obtiveram resultados teóricos para a atenuação e a velocidade ultra-sônica em antiferromagnéticos, que conjuntamente com dados experimentais os levaram 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%

no entorno da transição, 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 [37] reuniu dados experimentais que confirmam esta teoria, onde vemos que geralmente esta mudança relativa é da ordem de 0.001% 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 elástico[37,38,39,40].

É importante ressaltar que esta condição se dá para materiais puramente magnéticos, isto é, não encontramos referências de medidas elásticas em materiais multiferróicos sem ser o de PORTIER referido anteriormente, onde somente se tem em conta o acoplamento magnetoelástico e os valores obtidos estão dentro deste “valor máximo” para Δc (0.07% aproximadamente), não obstante de terem-se obtidos valores bem maiores que para materiais puramente AFM (não FE).

Para a constante elástica, portanto, esta variação está limitada por

$$\frac{\Delta c(T)}{c_0(T)} = \frac{\rho v_0^2(T) - \rho v^2(T)}{\rho v_0^2(T)} \cong \frac{2(v_0 - v)}{v_0} \cong 2 \frac{\Delta v}{v_0} < 0.2\% . \quad (7.19)$$

Na Figura 7. 21 temos a variação relativa na constante elástica (c_{11}) na região PM_AFM do $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$. A dependência com a temperatura (em forma de degrau) sugere um acoplamento tipo linear com o strain (sempre quadrático na magnetização). Por outro lado, a variação nessa região é de 0.12%, ou seja, dentro dos limites esperados para transições AFM, porém, como dissemos anteriormente, maior em duas ordens ao menos do que o geralmente obtido na literatura. Isto pode estar sugerindo a existência de algum tipo de acoplamento adicional já a essas temperaturas (seria esperado acoplamento magnetoelétrico abaixo de 180K, onde ambas as ordens estariam estabelecidas).

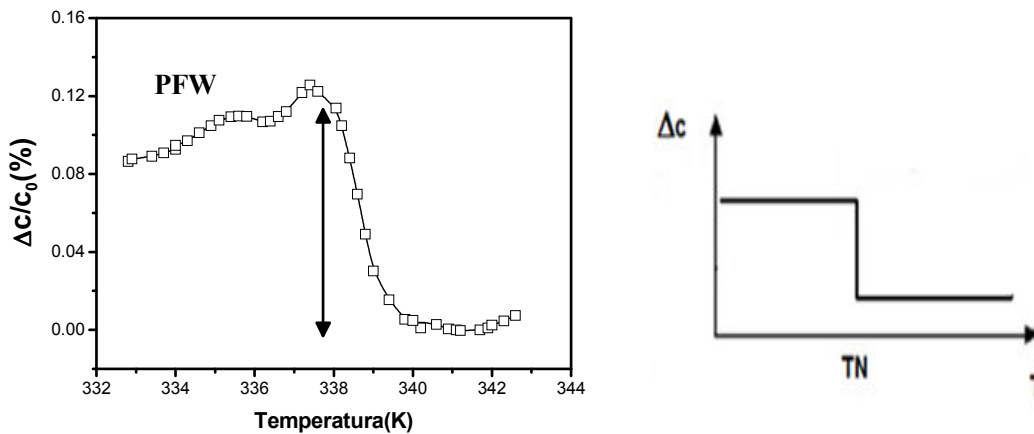


Figura 7. 21 - Variação relativa na constante elástica (c_{11}) na região PM_AFM do $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [26,28].

Como nestas temperaturas ainda não temos estabelecido nenhum outro ordenamento que o AFM, a equação usada para descrever o acoplamento magneto-mecânico neste caso é a 7.18, $\Delta c_{int} = \frac{g_2^2}{2b_2}$. Aqui g_2 é o acoplamento magneto-mecânico e b_2 o parâmetro de quarta ordem na magnetização (eq. 1.3). Como não temos como estimar este parâmetro, vamos estimar o coeficiente de acoplamento neste material como sendo a contribuição completa, ou seja, como um $g' = \frac{g_2^2}{2b_2}$. Isto é justificável pelo fato de que as propriedades magnéticas das amostras sofrem maiores variações com a quantidade de PT (ver seção 7.5). No caso do PFW, $g' = 9.65 \times 10^8$.

No caso das amostras de PFW e PFW-10PT as transições AFM dão-se a temperaturas superiores que a FE e, portanto, em princípio, seriam transições “puras”, sem a influência da outra ordem. Já para as outras amostras, temos a influência do coeficiente magnetoelétrico.

Em todos os casos as transições são do tipo degrau (Figura 7. 20 (b)), indicando um acoplamento linear no strain com a magnetização. Ou seja, temos que as variações na região de transição de fases para as amostras do sistema PFW-PT são consistentes com um acoplamento do tipo linear entre a magnetização e o strain ($\propto SM^2$). Na Figura 7. 22 temos a variação relativa da constante elástica na região de transição de fase para as amostras de PFW-10PT e PFW-20PT, mostrando esse tipo de acoplamento, comparado ao previsto teoricamente. No caso da amostra de PFW-10PT espera-se uma contribuição menor que 0.2%, por ser uma transição sem influência da ordem FE, contudo, encontramos valores bem maiores que para o caso da amostra com 20% de PT, onde ambos os ordenamentos já estão estabelecidos.

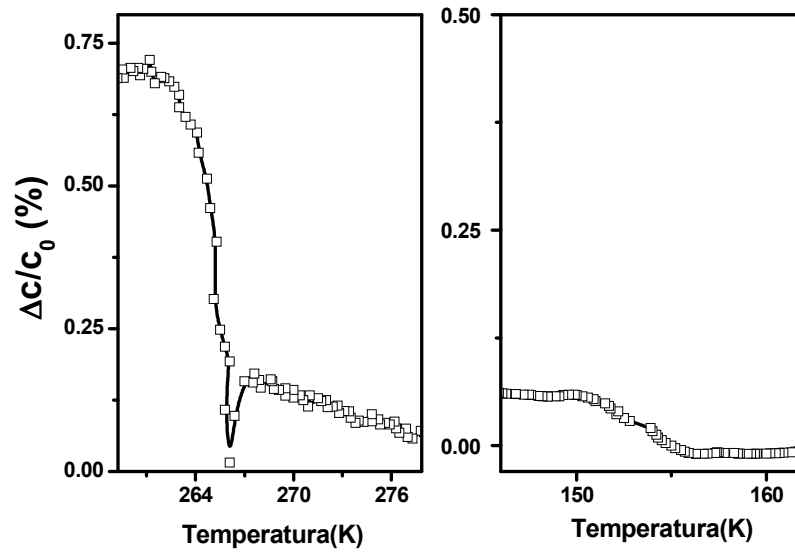


Figura 7. 22 - Variação relativa das constantes elásticas na região de transição AFM para as amostras de (a) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -10PbTiO₃ e (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -20PbTiO₃.

Na Tabela 7. 1 temos os valores obtidos a partir do ajuste das constantes elásticas com a equação 7.18, da mesma forma que como suposto para o PFW, para todas as amostras da solução sólida com PT, ou seja, considerando o “degrau” completo. Este está associado diretamente com o coeficiente magnetoelétrico, já que na região de ordenamento AFM a contribuição total à constante elástica está dada por $\Delta c = \left\{ \frac{-\Delta c_{intAFM} + g\eta\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}\beta}{1 - \eta^2\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}\beta} \right\}$, que se corresponde com o segundo termo da equação 7.12.

Vamos a analisar, portanto, o comportamento das constantes c_{11} em relação ao seu valor a T_N .

Este comportamento dependerá principalmente do termo $\vartheta = g\eta\beta\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}$. Supondo que g , η e β variem fracamente com a temperatura na região, o inverso da susceptibilidade elétrica pode aproximar-se pela lei de Curie ferroelétrica, $\chi_e^{-1} \approx (T_C - T)^{-1}$, onde T_C é a temperatura de transição FE; enquanto que o inverso da susceptibilidade magnética pode aproximar-se pela lei de Curie Weiss, $\chi_m^{-1} \approx T + T_N$, e portanto, abaixo de T_N , χ_m^{-1} aumenta enquanto χ_e^{-1} diminui, ou seja, tem comportamentos predominantemente inversos. Assim sendo, é de se esperar que em princípio, ϑ varie pouco com a temperatura, contribuindo como uma “constante”

adicional tendo a variação na constante elástica o comportamento dominado pelo termo intrínseco.

Assim, materiais antiferromagnéticos com acoplamento linear entre a magnetização e o strain possuem uma variação na forma de degrau na região de transição no gráfico da variação da constante elástica em função da temperatura, segundo a Figura 7. 20(b), enquanto que materiais com acoplamento quadrático com o strain possuem uma dependência como a da Figura 7. 20(a), desde que o parâmetro de ordem magnético pode escrever-se como $M \approx \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\delta$ na região de ordenamento AFM [31]. Da mesma forma, podemos inferir que a variação das constantes elásticas está diretamente associada ao coeficiente de acoplamento magnetoelétrico na região da transição, já que o valor de ϑ depende diretamente deste acoplamento. Vemos na Figura 7. 23 qualitativamente sua influência na variação das constantes elásticas com a quantidade de PT presente nas amostras, e, tendo em conta os valores de T_N e T_C obtidos nas medidas dielétricas e magnéticas, é possível ver a variação da influência do coeficiente magnetoelétrico com a proximidade das fases entre si.

Tabela 7. 1– Valores obtidos para o coeficiente magneto-elástico a partir do ajuste das constantes elásticas com a equação 7.18 para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$.

Amostra	T_N	$g'(\times 10^8)(\text{N/A})$
PFW	335	9.7
PFW-5PT	318	8.8
PFW-10PT	257	11.6
PFW-15PT	208	13.2
PFW-17PT	195	12.6
PFW-20PT	165	1.8

Esta variação passa por um máximo em torno de uma amostra virtual com 12-13% de PT, para logo voltar a diminuir para diferenças maiores.

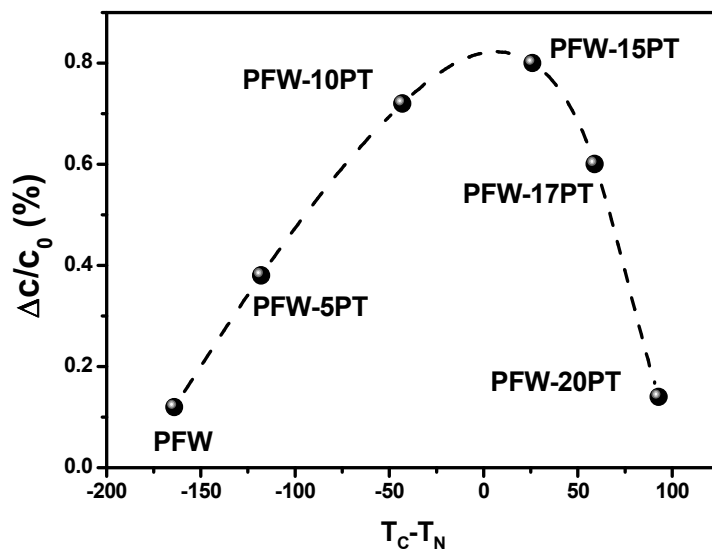


Figura 7. 23 - Variação relativa das constantes elásticas na região de transição AFM para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$.

Primeiramente, vemos que a influência do acoplamento magnetoelétrico nas constantes elásticas é maior quanto mais próximas estão as temperaturas de ordenamento entre si, porém, sem corresponder com uma curva simétrica. O máximo se dá em uma região próxima a temperatura relativa igual a zero. Podemos quantificar a influência do acoplamento magnetoelétrico nas constantes elásticas. Para a amostra de 10% de PT, temos que a variação nas constantes elásticas é de aproximadamente 0.7%, enquanto que para a amostra de 5% de PT esta variação foi de 0.38%, em uma região, onde por ser o material AFM e ainda não FE, deveria ser teoricamente inferior a 0.2%, e enfatizando os resultados experimentais obtidos para materiais puramente AFM, ainda menor em várias ordens de grandeza. Isto nos mostra que existe alguma contribuição adicional ao acoplamento puramente AFM e, atribuindo esta diferença à existência de acoplamento magnetoelétrico, vemos que este pode se dar ainda não estejam as duas fases totalmente presentes. Em um material ferroelétrico relaxor, a temperaturas superiores à temperatura de máximo, considerada como temperatura de ordenamento, já existem regiões polares onde o material já possui algumas características ferroelétricas e, portanto, já estão susceptíveis ao acoplamento magnetoelétrico. Isto nos mostra que a existência de acoplamento magnetoelétrico

pode se dar ainda não estejam as duas fases presentes. A Figura 7. 23 nos sugere que, apesar de termos considerado a amostra de 12PT como a amostra com características multiferróicas (e magnetoelétricas) a mais altas temperaturas (ambos os ordenamentos estabelecidos abaixo dos 235-240K aproximadamente), a amostra com 5% de PT já apresenta propriedades magnetoelétricas abaixo de 295-300K, onde ocorre o ordenamento AFM. Isto nos levaria a duas conclusões: por um lado, já temos algum tipo de acoplamento magnetoelétrico para as amostras com 5% de PT a temperatura ambiente, apesar de ser de menor magnitude que o observado para as amostras de 10, 15 e 17% de PT e, em segundo lugar, afirmar a vantagem de um material possuir propriedades relaxoras com respeito a propriedades ferroelétricas normais, se a transição AFM se encontra a temperaturas superiores que a FE, antecipando a temperatura de acoplamento ME à temperatura de estabelecimento de ambas as ordens.

Observamos que a influência do acoplamento do parâmetro de ordem com o parâmetro elástico nas constantes elásticas é maior quanto mais próximas estão as temperaturas de ordenamento entre si, porém sem corresponder-se com uma curva simétrica: em ambos os casos vemos que é maior para a amostra de 15% de PT que para a de 10%. Este resultado confirma a tendência obtida na seção 7.2.3 e ainda, está em acordo com o proposto na introdução teórica, que a maior contribuição ao acoplamento magnetoelétrico é a dada pela parte elástica se este é via rede.

7.4.3 – Influência do acoplamento magnetoelétrico no acoplamento eletroelástico na região de ordenamento ferroelétrico

Apesar de na transição FE geralmente serem geradas deformações relativas da ordem de 10^{-2} - 10^{-3} , não existem na literatura predições sobre um valor máximo para o Δc como no caso das transições AFM. Porém, como dissemos na seção 7.1, para materiais onde $T_N > T_C$ e estas temperaturas estejam suficientemente separadas, o processo de ordenamento FE pode não ser afetado pela ordem AFM existente, sendo válidas todas as leis obtidas para FE tradicionais no entorno da transição.

Conforme a equação 7.12, na vizinhança da fase paraelétrica – ferroelétrica o segundo termo da equação, $\Delta c = \beta \left\{ \frac{-\beta \chi_e + \eta \chi_m \chi_e g}{1 - \eta^2 \chi_m \chi_e} \right\}$ descreveria a variação da constante elástica na região da transição PE-FE. Esta equação prevê um comportamento similar ao obtido para materiais FE (não multiferróicos), já que no entorno da transição FE, a maior variação dos termos da equação vem da susceptibilidade elétrica: g o acoplamento magnetoelástico é uma constante abaixo da temperatura de ordenamento AFM, por ser um acoplamento do tipo linear no strain (como visto na seção anterior), enquanto que a variação na susceptibilidade magnética em torno da transição FE foi vista na seção 7.2.1, é de baixa magnitude, especialmente quando comparada com a variação da susceptibilidade elétrica no estabelecimento da transição. Supondo então, com todos os argumentos anteriores, que o ordenamento AFM não influencia na *dependência* com a temperatura da constante elástica na região de transição de fase PE-FE, faremos um ajuste análogo ao feito por FARIA e colaboradores [26], para contribuições FE “puras” para todas as amostras, analogamente ao feito no caso das transições AFM, supondo a contribuição magnetoelétrica como um adicional à contribuição eletro-elástica. Para associar os comportamentos dielétrico e mecânico (acoplamento eletromecânico) re escreve-se a equação apresentada:

$$\Delta c = \beta^2 \chi^{-1} \quad (7. 20)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica. Desta forma, os dados experimentais que representam a constante elástica na fase não polar, serão ajustados segundo a equação:

$$c^p = -\beta^2 \chi_e^{-1} + c^{np}, \quad (7. 21)$$

onde a equação que representa a constante elástica na fase não polar (np) é do tipo

$$c^{np} = c^{np}(T_1) + \kappa(T_1 - T). \quad (7. 22)$$

Esta última representa o comportamento para o PFW caso não houvesse nenhum outro ordenamento ferróico na faixa de temperatura de medida. Este é o comportamento do tantalato de potássio, que não apresenta nenhuma anomalia na dependência com a temperatura, e sua velocidade é representada por uma reta, e espera-se que seja igual para todos os materiais. Esta curva está representada na

Figura 7. 24 para o PFW. Apesar da inclinação da curva ser baseada no comportamento do material para temperaturas acima da transição, não foi possível medir as constantes elásticas a temperaturas suficientemente altas para que c^{np} fosse totalmente caracterizada. Neste trabalho, os parâmetros desta equação foram obtidos a partir de ajustes, conjuntamente com os que descrevem a susceptibilidade elétrica, porém limitando sua inclinação (κ) de forma que se assemelhasse com a obtida a temperaturas inferiores à temperatura de transição FE, onde o comportamento “normal” estaria estabelecido [28,41], e de forma que os parâmetros que descrevem a constante dielétrica estejam próximos aos obtidos a partir das medidas dielétricas, apresentados no capítulo 3. A equação proposta para o ajuste foi então

$$c_{11}^p = [c^{np}(T_1) + \kappa(T_1 - T)] - \beta_1^2 \left(\frac{\epsilon'_m}{1 + \left(\frac{T-T_C}{\delta}\right)^\gamma} \right), \quad (7. 23)$$

onde usou-se a equação Santos-Eiras descrita no capítulo 3 [42] para descrever o comportamento da susceptibilidade elétrica. Como se explicou no capítulo 3, γ e δ são constantes que descrevem a difusividade da transição FE. Na prática, ajustamos a equação 7.24 para todas as composições:

$$c_{11}^p = [A + BT] - C^2 \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{T-D}{E}\right)^F} \right), \quad (7. 24)$$

onde A, B, C, D, E e F foram nossas incógnitas de ajuste. No gráfico seguinte apresentamos a função ajustada, assim como a reta obtida para c^{np} .

A Figura 7. 24 apresenta a medida de constante elástica em função da temperatura para o PFW. Observa-se um comportamento semelhante ao obtido por REHWALD [27,28,43], FARIA [26] e MORENO[29] no caso de um acoplamento quadrático (observando principalmente a temperaturas inferiores à transição FE). Como foi dito na introdução teórica, na vizinhança da fase ferroelétrica, o decaimento observado na constante elástica entre a fase romboédrica e a fase cúbica pode ser descrito a partir do parâmetro de acoplamento β .

Vemos que o ajuste concorda até aproximadamente 26 OK, aonde se desvia na região das instabilidades magnéticas, continuando em certo intervalo de temperatura amplo

quase paralelo aos dados experimentais. Ou seja, isto nos estaria indicando que as anomalias magnéticas apenas provocaram um decréscimo na constante elástica, sem mudar a dependência na região da transição. Comportamentos similares foram observados na intensidade dielétrica ($\Delta\epsilon$) e na frequência característica do fenômeno dispersivo a altas frequências descritas no capítulo 6 (figuras reproduzidas abaixo, na Figura 7. 24). Os valores obtidos no ajuste se encontram na Tabela 7. 2.

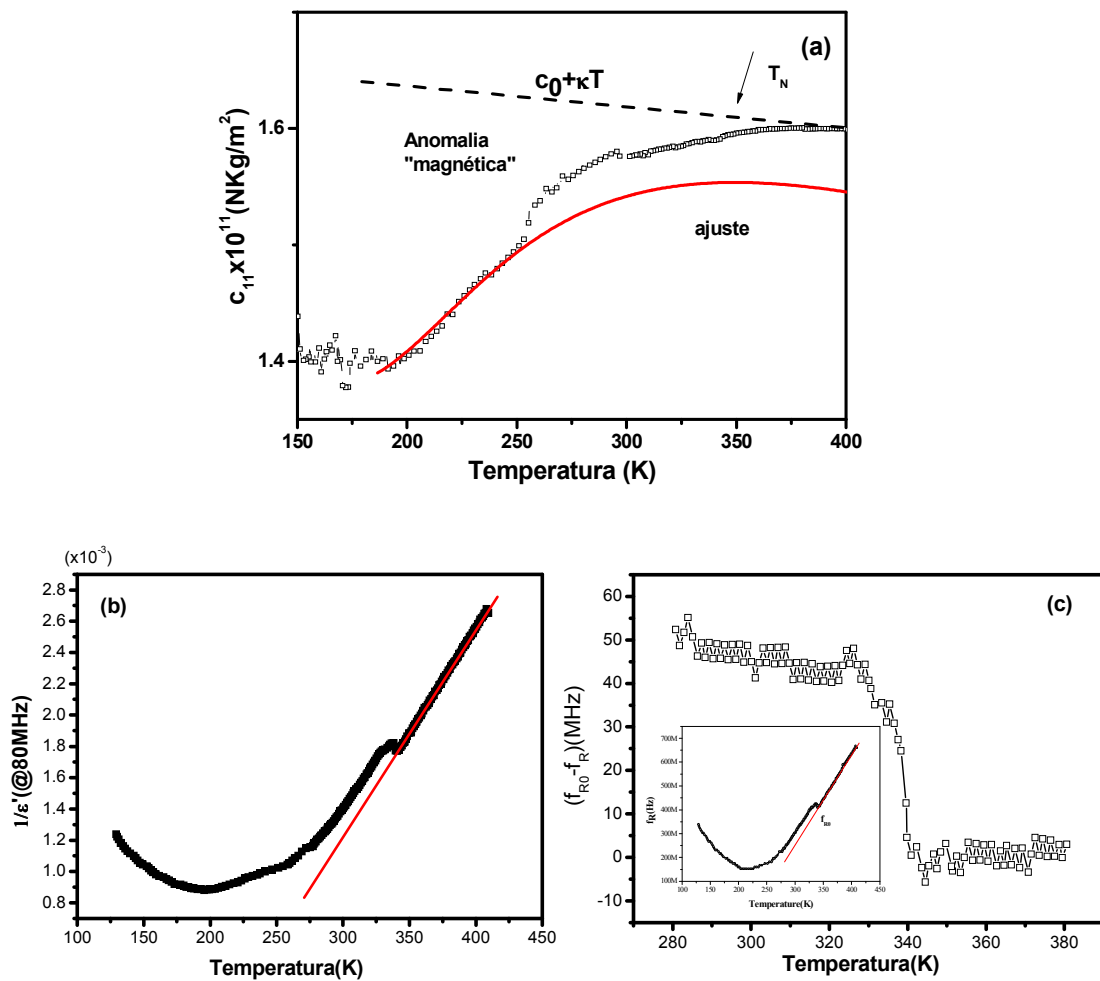


Figura 7. 24 – (a) Dependência com a temperatura para a constante elástica c_{11} para a amostra de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$. Linha contínua: ajuste pela equação 7.24. Linha tracejada: ajuste equação 7.22, (b) Susceptibilidade dielétrica a 80MHz e (c) variação na frequência característica (f_R) em função da temperatura para a cerâmica $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

Fizemos o mesmo tratamento de dados para as amostras de PFW-PT. Primeiramente, na Figura 7. 25 temos os ajustes obtidos na região de transição FE para as amostras de PFW-10PT e PFW-20PT. Para todas as amostras foi considerado um acoplamento quadrático e o ajuste segue a equação 7.24.

Por outro lado, a “forma” da equação é independente do tipo de acoplamento considerado (linear ou quadrático) e o ajuste depende exclusivamente das propriedades dielétricas.

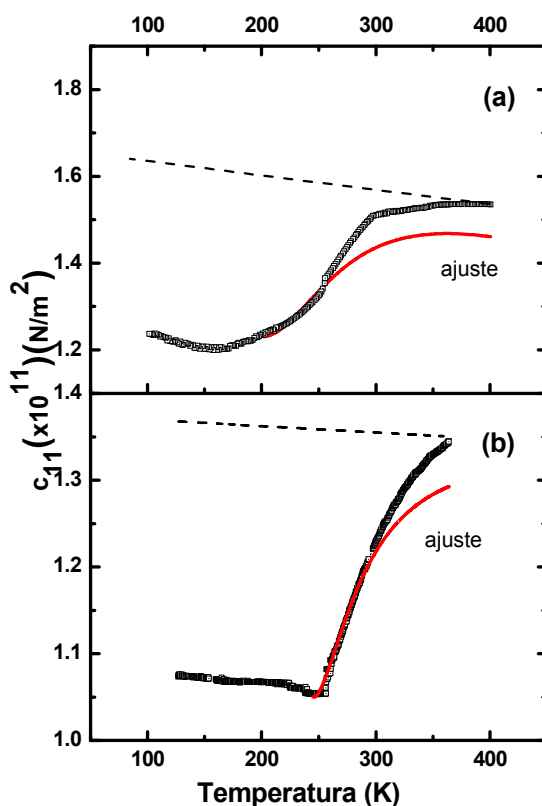


Figura 7. 25 – (a) Dependência com a temperatura para a constante elástica c_{11} para a amostra de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -10PbTiO₃ e (b) $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ -20PbTiO₃. Linha cheia: ajuste pela equação 7.24. Linha tracejada: ajuste equação 7.22.

Os valores de ajuste não são um bom parâmetro comparador tratando-se da transição FE no sentido que temos uma mudança de “tipo de transição”, segundo vimos no capítulo 3 (relaxor-normal), em uma porcentagem entre 15 e 17%PT, visto por medidas dielétricas. Porém, segundo vemos aqui, os valores de ajuste para as

transições FE destes parâmetros de difusividade aparecem levemente maiores que quando obtidos diretamente das medidas dielétricas (Capítulo 3).

A mesma tendência se observa para o delta (δ). O parâmetro alfa, correspondente à pendiente de c^{np} se desestabiliza para as composições na mudança relaxor-normal diminuindo para as composições com mais PT, levando à forma de “degrau” esperada, confirmando o acoplamento quadrático.

Tabela 7. 2 – Valores obtidos a partir do ajuste das constantes elásticas com a equação 8.11 para as amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$.

Amostra	T_c	δ	γ	$C_0(\times 10^{11})(\text{N}/\text{m}^2)$	$\alpha(\times 10^7)(\text{N}/\text{m}^2\text{T})$	$\beta(\times 10^{10})(\text{Nm}/\text{C})$
PFW	175	92	2	1.88	6,97	4.1
PFW-5PT	190	88	1.97	1.72	7.42	4.8
PFW-10PT	195	84	1.9	1.73	9,48	5.03
PFW-15PT	225	71	1.68	1.71	15,1	5.53
PFW-17PT	239	60	1.7	2.0	2.25	4.51
PFW-20PT	245	52	1,62	1.36	1,66	4.16

O mesmo acontece para o β efetivo obtido, ou seja, o parâmetro C da equação 5.14 ajustada. Este valor representa o coeficiente eletro-elástico e seu comportamento em função do delta temperatura entre as transições AFM e FE está representado na Figura 7. 26.

Temos aqui um máximo de β para composições perto dos 12-13% de PT, novamente, que corresponderia às mesmas temperaturas de ordenamento FE e AFM. Aqui vale ressaltar que nas composições de $x=0, 5$ e 10% de PT este estabelecimento da ordem FE ocorre com um ordenamento AFM já estabelecido e não obtivemos um aumento significativo dos valores de acoplamento. Vemos que a proximidade das transições continua predominando sobre a ordem em que estas transições ocorrem.

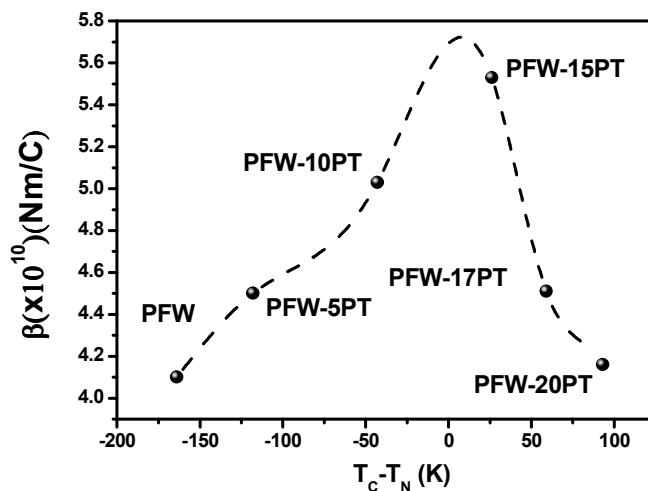


Figura 7. 26 - Dependência com a proximidade entre as transições ferroelétrica e antiferromagnética das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$ do coeficiente de acoplamento eletromecânico “efetivo” .

7.7.4 – Coeficiente Magnetoelétrico Intrínseco

Podemos a partir dos dados de constante elástica em função da temperatura, ao redor da transição AFM, estimar e de certa forma ministrar uma “cota inferior” aos valores dos coeficientes magnetoelétricos para a solução sólida PFW-PT. Isto pode se ver tendo em conta novamente a equação $\Delta c = \left\{ \frac{-\Delta c_{int} + g\eta\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}\beta}{1 - \eta^2\chi_m^{-1}\chi_e^{-1}\beta} \right\}$, onde, a partir dos dados experimentais de χ_e , χ_m e Δc , assim como dos valores de β (coeficiente eletroelástico) obtidos dos ajustes dos dados experimentais na seção 7.4.3, e do valor máximo para Δc_{int} (conforme a equação 7.19, $\Delta c/c_0 < 0.2\%$ [35,36,44]), pode-se obter uma aproximação para η . Os dados de constante dielétrica foram obtidos a partir de medidas de constante dielétrica na região de microondas, para diminuir a contribuição condutiva aos valores experimentais.

A tendência obtida está representada na Figura 7. 27, em função da diferença entre as temperaturas de ordenamento. Rigorosamente, estes cálculos somente poderiam ser feitos para as amostras de PFW com 15, 17 e 20% de PT. Contudo, como vimos na seção 7.4.2, já as amostras de PFW-10PT apresentaram contribuições adicionais às

esperadas no caso de um ordenamento AFM puro (sem a presença de nenhum tipo de ordenamento adicional). Devido a isto, a estimativa foi feita para todas as amostras.

Enfatizamos aqui o fato de esta ser uma cota inferior para o valor do coeficiente magnetoelétrico para cada uma das amostras. Como já dissemos anteriormente, estes valores são bem menores para as transições AFM puras reportadas na literatura [33,34,35,36,37,38,40,44,45,46], obtendo valores de duas ordens de grandeza maiores se tomados os ΔC_{int} da ordem dos observados experimentalmente.

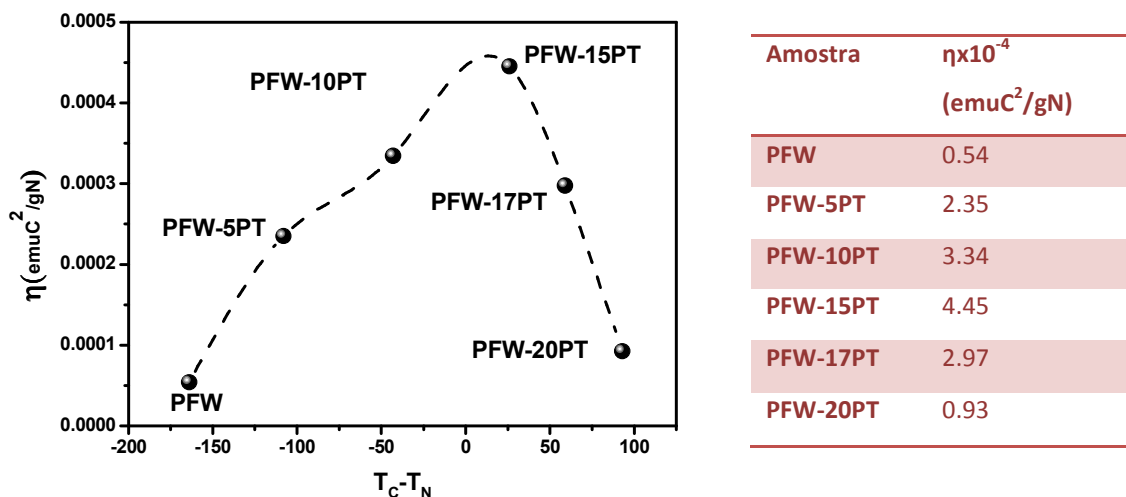


Figura 7. 27 – Dependência do coeficiente magnetoelétrico intrínseco com a proximidade entre as transições ferroelétrica e antiferromagnética das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.20$. Esquerda: estimativa dos valores do coeficiente magnetoelétrico intrínseco obtido a partir de medidas elásticas.

Outro comentário a nosso ver importante é a não possibilidade de uma comparação direta destes valores experimentais com dados obtidos da literatura. Ainda que um ressurgimento do estudo do efeito magnetoelétrico tenha acontecido no começo deste século, com as novas possibilidades de formulação de materiais, um estudo *fundamental* completo deste tipo de acoplamento somente foi feito por Smolenskii e colaboradores nos anos 1950-1960 [9,17,47,48,49,50]. Vários autores neste século têm

feito estudos apoiando esta linha, introduzindo novos efeitos, porém sem adicionar novos fundamentos [3,18,51,52,53,54,55,56] e ainda, baseados no acoplamento linear na presença de campos. Encontramos somente um trabalho na literatura onde o coeficiente magnetoelétrico intrínseco foi calculado explicitamente, para amostras de PFW e PFW-PMW. Os dados foram obtidos por LEVSTIK [7] e colaboradores através de medidas de magnetização e polarização remanescentes, em medidas de curvas de histereses ferromagnéticas e ferroelétricas respectivamente, calculando o coeficiente como $\Delta\chi^M/P^2$. Os valores obtidos oscilam entre 1×10^{-7} e 1×10^{-6} emu C^2m^2/gN . Primeiramente, os valores de η resultam bem menores que os obtidos para as nossas amostras da solução sólida, como comparativo. Em segundo lugar, encontramos que os valores obtidos experimentalmente com este método podem estar a nosso ver influenciados pela aplicação de campos elétricos e magnéticos, que, como mostramos na seção 7.3, maximiza as propriedades do material, não sendo um efeito totalmente intrínseco.

7.5 –Influência das propriedades ferroelétricas e magnéticas da solução sólida no acoplamento magnetoelétrico.

Como dissemos anteriormente, poucos estudos tem sido feitos em materiais multiferróicos monofásicos quanto ao acoplamento magnetoelétrico, e menos ainda, os dirigidos ao acoplamento intrínseco.

O termo de acoplamento magnetoelétrico linear é dominante em materiais que apresentam alta permissividade elétrica e alta susceptibilidade magnética, porém precisa da aplicação de altos campos para ser detectado. Em materiais monofásicos a magnitude do coeficiente magnetoelétrico linear está limitado pela condição [3]

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_{ij}\mu_{ij}, \quad (7.25)$$

que resume a necessidade de condições ferroelétricas e ferromagnéticas otimizadas. Porém, não existem estudos sobre condições “limitantes” no caso do acoplamento intrínseco.

Nesta seção buscamos discutir o efeito das propriedades ferroelétricas e magnéticas no efeito magnetoelétrico, assim como a seqüência e proximidade das temperaturas de transição de fase neste efeito, comparando com resultados obtidos na literatura para outros materiais. Nas seções anteriores, a partir de variações de susceptibilidade magnética e elétrica na região de transição ferroelétrica (FE) e antiferromagnética (AFM), respectivamente, estimamos a tendência de variação dos coeficientes magnetoelétricos para as amostras da solução sólida PFW-PT. A partir destes resultados, comprovamos que o acoplamento é maior (em valor absoluto) quanto mais próximas estão as temperaturas de estabelecimento dos ordenamentos FE e AFM entre si. As medidas anelásticas estariam indicando a presença do strain no acoplamento magnetoelétrico para todas as amostras e, a partir das equações obtidas das análises termodinâmicas, encontramos que o coeficiente magnetoelétrico está diretamente relacionado com a variação das constantes elásticas na região de transição. Em ambas as transições, FE e AFM, temos que o acoplamento com a parte elástica do sistema (magnetoelástico/eletroelástico) é máximo quando as transições estão próximas entre si, confirmando o resultado anterior.

Vimos do capítulo 3 que as amostras com maior quantidade de PT resultaram mais resistivas, no entanto, com a adição de manganês conseguimos equiparar as diferenças na condutividade, tendo propriedades elétricas similares para todas as amostras. As amostras com melhores propriedades ferroelétricas (maior polarização remanescente) resultaram ser as que contém entre 10 e 20% de PT, encontrando-se valores entre $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivamente, aumentando para as que possuem maior quantidade de PT. As amostras de 30PT possuem diferente simetria[57], encontram-se na região do contorno de fase morfotrópico [58] e, portanto, não podem ser tomadas como comparativo nesta propriedade. Quanto às propriedades dielétricas, temos altas constantes dielétricas para todas as amostras, sendo que as amostras entre 10 e 20% possuem maior constante dielétrica que as amostras de PFW puro e a de 30% de PT, sendo que até 15% aproximadamente possuem um comportamento relaxor e a maiores quantidades de PT um comportamento normal. Analisando as propriedades magnéticas (capítulo 4), não encontramos diferenças significativas quanto à magnetização remanescente, campo

coercitivo e valores absolutos de susceptibilidade magnética entre as amostras (Tabela 7. 3).

Tabela 7. 3 – Propriedades Ferroelétricas, dielétricas e magnéticas das amostras de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, com $x=0.0, 0.10, 0.20, 0.30$.

Amostra	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$\epsilon'(\times 10^3)$	$\chi_m(\times 10^{-3})$	$M_r(\text{emu}/\text{g})$
PFW	0.12	1.6	10.1	1.01
PFW-10PT	13	15	3.09	0.23
PFW-20PT	18	2.3	3.12	0.19
PFW-30PT	7.1	0.8	3.29	0.19

Ou seja, não temos indícios para afirmar que o maior acoplamento relativo obtido para as amostras entre 10 e 15% de PT esteja relacionado a uma otimização de suas propriedades ferroelétricas e magnéticas.

Poucos estudos tem-se feito em soluções sólidas de materiais monofásicos enquanto ao seu caráter magnetoelétrico em geral.

Muitas soluções sólidas ou substituições, como, por exemplo, $\text{Bi}(1-x)\text{A}(x)\text{FeO}(3)$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$), $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{DyFeO}(3)$, e a base de $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)(4)$ [59,60,61,62] têm sido sintetizadas por diferentes métodos, visando a busca de um material multiferróico com propriedades ferroelétricas e magnéticas otimizadas, sem realizar um estudo da influência destas propriedades isoladas no acoplamento magnetoelétrico.

AZUMA ET AL [63] estudaram a solução sólida formada por BiFeO_3 e BiMnO_3 no intervalo completo de composição, porém realizando somente estudos magnéticos e estruturais.

CHAIGNEAU [64] realizou um estudo da solução sólida $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$, através de uma abordagem estrutural, a partir de refinamento estrutural Rietveld e difração de raios X em função da temperatura, traçando um diagrama de fases para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ e estudando suas propriedades ferroelétricas, sem entrar no mérito do

material como multiferrítico. Da mesma forma, as composições $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) foram estudadas desde o ponto de vista estrutural e magnético, sem o complemento ferroelétrico [60].

O mecanismo de substituição heterovalente, bem como sua influência sobre as propriedades magnéticas de multiferríticos baseados em BiFeO_3 foi estudada por KHOMCHENKO [65], para vários dopantes e em várias quantidades, porém sem um estudo das propriedades ferroelétricas do sistema.

Um estudo mais completo foi feito para cerâmicas policristalinas de $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)-x(\text{BiFeO}_3)$ sintetizados pela método de Pechini [66]. Histereses ferroelétricas revelaram que a polarização ($23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $x=0.10$) diminui continuamente com o aumento do teor de BiFeO_3 , assim como o coeficiente piezoelétrico. Por outro lado, o estudo sistemático de ciclos de histerese magnética mostram comportamento antiferromagnético para as fases ricas em $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, enquanto as composições com 0.70 e 0.80 apresentam propriedades magnéticas ferrimagnéticas, otimizadas com respeito as outras composições [67]. O acoplamento magnetoelétrico foi determinado pela medida do coeficiente magnetoelétrico linear α (eq. 1.7) com campo magnético aplicado, para as amostras que foram possíveis. Contrariamente do esperado, este diminuiu com a proporção de BiFeO_3 no sistema [68]. Ou seja, o coeficiente magnetoelétrico linear resultou maior quanto melhor suas propriedades FE, parecendo dever-se a melhor polarização da amostra.

Não existem evidências de uma dependência do coeficiente magnetoelétrico intrínseco com as propriedades do sistema. Porém, a partir das Figura 7. 11, Figura 7. 23 e Figura 7. 26 vemos que apesar de que a variação relativa nas susceptibilidades magnéticas e elétricas e nas constantes elásticas na região de transição, assim como os coeficientes magnetoelástico, eletroelástico e magnetoelétrico possuem um máximo próximo à temperatura onde $T_N \approx T_C$, as figuras em si não apresentam pontos simétricos, sendo que em todos os casos as amostras com maior quantidade de PT resultam em variações maiores que as com menores quantidades, ou seja, a amostra com 10% de PT possui coeficiente de acoplamento magnetoelétrico relativamente menor que a de 15%.

Estas amostras apresentam melhores propriedades FE comparadas com as de 10% de PT, como dissemos anteriormente. As amostras de 10% de PT são FE com características ainda relaxoras, no entanto as de 15% de PT já possuem propriedades tendendo a um FE normal, e ainda, possuem a transição de fase FE a temperaturas maiores que a transição AFM. As propriedades FE e ainda o estabelecimento da fase FE a temperaturas superiores que a da fase AFM podem ser um diferencial neste sentido, sem deixar de enfatizar que o fator “proximidade” continua a ser predominante, já que o acoplamento parece ser muito menor nas amostras de PFW-20PT, que possuiria estas propriedades aprimoradas com respeito às amostras de 15% e ainda, às de 10% de PT.

7.6- Anomalias adicionais

Primeiramente, vimos por várias técnicas (elásticas, dielétricas na região de microondas e com campo aplicado e elétricas) anomalias na região de 350K, onde seria a transição paramagnética-antiferromagnética do PFW puro. Apesar de termos grandes variações nos T_N e T_C com a quantidade de PT, este fenômeno desconhecido permanece quase imutável com a temperatura. Isto, como dissemos anteriormente, nos leva a pensar que não temos um fenômeno puramente magnético, acoplado com o subsistema elástico. Algo similar foi observado também por medidas de emissão acústica por DUL'KIN [23] e explicado como tendo origem na existência de diferentes composições químicas nos núcleos e nos contornos de grãos das amostras de PFW-PT em forma cerâmica, como encontrado por LI ET AL [69] e YANG ET AL [70]. Análises por TEM indicam cátions de Ti em maior concentração nos núcleos que no contorno de grão. Portanto, é plausível esperar duas transições de fase magnéticas diferentes, nos núcleos e nos contornos de grão em cerâmicas. Além disso, a concentração de PT nos núcleos seria maior do que a concentração nominal de cerâmica PFW-xPT, portanto, se pode esperar uma maior dependência de T_N em com a quantidade de PT em cerâmicas que em monocristais, o que foi obtido comparando com os valores obtidos por FENG [71] em monocristais.

Como fizemos referência na seção 7.2.2, em altas frequências, temos anomalias nestas mesmas temperaturas, sendo inclusive de maior intensidade que as correspondentes à transição AFM intrínseca das composições da solução sólida em medidas dielétricas a altas frequências, sendo esta mais “intensa” quanto mais próxima da transição FE estiver esta temperatura. Da mesma forma, já em baixas frequências, temos uma série de picos na mesma região de temperatura, que poderiam estar relacionados com este fenômeno. Ou seja, esta possível transição magnética está gerando algum tipo de polarização, acopladas a partir do sistema elástico. Como nos referimos no capítulo 1, a possível existência de íons com múltiplas valências podem gerar distorções na rede, levando através da exchange-stricção (magnetoelasticidade), a uma polarização. Este fenômeno tem sido registrado em muitos multiferróicos, especialmente manganitas, porém a muito baixas temperaturas, quando o ordenamento magnético se estabelece. A presença de um acoplamento entre o strain e a polarização está demonstrada a partir de medidas anelásticas e dielétricas na região de microondas. Precisamos de novas medidas magnéticas para poder afirmar que estas anomalias possuem origens magnéticas.

Em todas as amostras também observamos as anomalias obtidas para o PFW em medidas magnéticas ao redor de 250- 260K, menos distinguíveis nas amostras onde a transição de fase FE está em temperaturas muito próximas, por medidas anelásticas e em menor intensidade nas medidas dielétricas na região de microondas. Vimos, porém, que assim como no caso da anomalia anterior, que este se “ativa” em medidas dielétricas sob a aplicação de um campo elétrico estático aplicado, assim como em medidas piroelétricas quando o campo DC é aplicado acima desta temperatura. Ou seja, também está acoplado com o subsistema elétrico.

No PFN visualizamos por várias técnicas (medidas elásticas, anelásticas, dielétricas e piroelétricas) a presença de anomalias a temperaturas próximas a 245K, ou seja, na mesma região [20]. BLINC e colaboradores [4] encontraram diferenças na susceptibilidade magnética medidas na presença e em ausência de campo magnético (FC e ZFC), atribuindo-as a movimento de nanodomínios em sistemas relaxores. O PFW é um sistema quase similar ao PFN, portanto supomos que ambos os processos devem-se a fenômenos similares.

A partir de nossos dados, não podemos concluir sobre a origem destas anomalias, mas podemos adicionar dados que levem no futuro a explicar sua procedência: acoplam os subsistemas elétricos, elásticos e magnéticos.

7.7- Conclusões do capítulo

A partir de variações de susceptibilidade magnética e elétrica na região de transição ferroelétrica (FE) e antiferromagnética (AFM) estimamos a tendência dos coeficientes magnetoelétricos para as amostras da solução sólida PFW-PT, comprovando que o acoplamento é maior (em valor absoluto) quanto mais próximas estão as temperaturas de estabelecimento dos ordenamentos FE e AFM entre si. As medidas anelásticas estariam indicando a presença do strain no acoplamento magnetoelétrico para todas as amostras, e a partir das equações obtidas das análises termodinâmicas, encontramos que o coeficiente magnetoelétrico está diretamente relacionado com a variação das constantes elásticas na região de transição. Em ambas as transições, FE e AFM, temos que o acoplamento com a parte elástica do sistema (magnetoelástico/eletroelástico) é máximo quando as transições estão próximas entre si, confirmando o resultado anterior. Ainda, em ambos os casos, o acoplamento do parâmetro de ordem-strain é do tipo linear-quadrático, justificando a presença do termo $\eta P^2 M^2$.

Estimamos um valor mínimo para os coeficientes magnetoelétricos a partir de medidas anelásticas na região de transição AFM.

As temperaturas de ordenamento magnético variam linearmente com o campo elétrico aplicado, diminuindo para as amostras com $x=0.15$ e 0.17 e aumentando para a de $x=0.20$, enquanto que a temperatura de transição ferroelétrica diminui com o campo magnético aplicado para a amostra de PFW-10PT, aumentando para as de 20 e 30% de PT. Essas variações obtidas nas temperaturas de transição FE e AFM com campos magnéticos e elétricos aplicados, respectivamente. Conjuntamente com as variações (positivas ou negativas) obtidas nas susceptibilidades elétricas e magnéticas na região onde a amostra se transforma em multiferróica, nos faz concluir que o

coeficiente de acoplamento magnetoelétrico é positivo para as amostras de PFW-xPT com $x=0.10$, 0.15 e 0.17 , porém negativo para a amostra de $x=20$.

7.8 – Referências

1. DONG, S. X. *et al.* **A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite.** *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 16, p. 3534-3536, 2004.
2. SHI, Z.; NAN, C. W. **Calculations of magnetoelectric properties in three-phase ferroelectric and ferromagnetic particulate composites.** *Acta Physica Sinica*, v. 53, n. 8, p. 2766-2770, 2004.
3. EERENSTEIN, W. *et al.* **Multiferroic and magnetoelectric materials.** *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
4. BLINC, R. *et al.* **Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.** *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 3, p. 033901-1-033901-5, 2007.
5. YANG, Y. *et al.* **Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals.** *Physical Review B*, v. 70, n. 13, p. 132101-1-132101-4, 2004.
6. CORREA, M. *et al.* **Observation of magnetoelectric coupling in glassy epitaxial $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ thin films.** *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 19, p. 192907-1-192907-3, 2008.
7. LEVSTIK, A. *et al.* **The magnetoelectric coefficients of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and $0.8\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$.** *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 6, p. 066106.1-066106.2, 2008.
8. SMOLENSK.GA *et al.* **Magnetically Ordered Ferroelectrics.** *Helvetica Physica Acta*, v. 41, n. 6-7, p. 1187-&, 1968.
9. SMOLENSKII G. A., C. I. E. **Ferroelectromagnets.** *Usp. Fiz. Nauk*, v. 137, p. 415-448, 1982.

10. 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.
11. BUSCHOV. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS.
12. DIONNE, G. F.; KIM, H. S. **Magnetostriction effects of 3d(4) and 3d(6) ions in dilute magnetic oxide films**. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07B3333-1-07B3333-3, 2008.
13. DIONNE, G. F. **Origin of the Magnetostriction Effects from Mn^{3+} , Co^{2+} , and Fe^{2+} Ions in Ferrimagnetic Spinel and Garnets**. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 6, p. 4263-4272, 1979.
14. YE, Z. G. *et al.* **Synthesis, structure and properties of the magnetic relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$ [PFW]**. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 32, p. S1028-S1031, 1998.
15. MITOSERIU, L. *et al.* **Magnetolectric coupling in the multiferroic $\text{PbFe}_2/3\text{W}_1/3\text{O}_3$ - PbTiO_3 system**. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 6, n. 2, p. 723-728, 2004.
16. SKINNER, S. M. **Magnetically Ordered Ferroelectric Materials**. *Ieee Transactions on Parts Materials and Packaging*, v. Pmp6, n. 2, p. 68-&, 1970.
17. MITSEK, A. I.; SMOLENSKII, G. A. **Thermodynamic Theory of Piezoferrromagnetism**. *Soviet Physics-Solid State*, v. 4, n. 12, p. 2620-2627, 1963.
18. PARK, J. H. *et al.* **Quasi-intrinsic magnetolectric coupling in multiferroic nanocomposite thin films**. *Physical Review B*, v. 77, n. 21, p. -, 2008.
19. YANG, Y. *et al.* **Magnetic and dielectric properties of ferroelectromagent $\text{Pb}(\text{Fe}_1/2\text{Nb}_1/2)\text{O}_3$** . *Acta Physica Sinica*, v. 54, n. 9, p. 4213-4216, 2005.
20. FRAYGOLA, B. M. *Caracterização elétrica, dielétrica e anelástica de transições de fase em cerâmica de $\text{Pb}(\text{Fe}_1/2 \text{ Nb}_1/2)$* . (2007). 144 f. mestrado (mestrado) - Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, 2007.

21. LAMPIS, N. *et al.* **Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 11, n. 17, p. 3489-3500, 1999.
22. LENTE, M. H. *et al.* **Nature of the magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics.** *Physical Review B*, v. 78, n. 5, p. -, 2008.
23. DUL'KIN, E. *et al.* **Burns, Neel, and structural phase transitions in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ detected by an acoustic emission (vol 103, art no 083542, 2008).** *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 12, p. 083542-083542-5, 2008.
24. DEVONSHIRE, A. F. **Theory of Barium Titanate .1.** *Philosophical Magazine*, v. 40, n. 309, p. 1040-1063, 1949.
25. DEVONSHIRE, A. F.. **Theory of Barium Titanate .2.** *Philosophical Magazine*, v. 42, n. 333, p. 1065-1079, 1951.
26. FARIA, T. T. A. *et al.* **Ultrasonic and dielectric investigation of the (Sr, pb) TiO_3 -SPT ferroelectric ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 336, p. 161-167, 2006.
27. REHWALD, W. **Study of Structural Phase-Transitions by Means of Ultrasonic Experiments.** *Advances in Physics*, v. 22, n. 6, p. 721-755, 1973.
28. REHWALD, W. **Ultrasonic Studies of Ferroelectric Phase-Transitions.** *Ferroelectrics*, v. 12, n. 1-4, p. 105-110, 1976.
29. MORENO-GOBBI, A. *et al.* **Ultrasound studies of phase transitions in tungsten bronze ferroelectric materials.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 310, p. 29-31, 2000.
30. SHIRANE, F. J. A. G. *Ferroelectric Crystals*. New York: Dover Publications, 1993.
31. BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. Oxford New York: Oxford University Press Inc., New York, 2001.

32. LEISURE, R. G.; BOLEF, D. I. **Temperature Dependence of Ultrasonic Paramagnetic Resonance in $MgO.Fe^{2+}$** . *Physical Review Letters*, v. 19, n. 17, p. 957–960, 1967.
33. LEISURE, R. G.; MOSS, R. W. **Ultrasonic Velocity in MnF_2 near Neel Temperature**. *Bulletin of the American Physical Society*, v. 14, n. 8, p. 840-844, 1969.
34. BENNETT, H. S. **Ultrasonic Studies of Magnetic Critical Points**. *Ieee Transactions on Sonics and Ultrasonics*, v. Su17, n. 1, p. 62, 1970.
35. BENNETT, H. S. **Ultrasonic Attenuation in Heisenberg Magnets**. *Physical Review*, v. 181, n. 2, p. 712-715, 1969.
36. BENNETT, H. S. **Ultrasonic Studies in Heisenberg Paramagnets**. *Ieee Transactions on Sonics and Ultrasonics*, v. Su17, n. 1, p. 62, 1970.
37. MASON, P. *Physical Acoustics*. Academy Press, 1971.
38. KONG, H. *et al.* **Ultrasonic study of $La_{1/3}Sr_{2/3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.05$)**. *Acta Metallurgica Sinica*, v. 39, n. 11, p. 1183-1185, 2003.
39. RAMANA, E. V. *et al.* **Structural and Magnetic Properties of $LaFeO_3$ - $BaTiO_3$ Solid Solutions**. *Journal of Magnetism*, v. 14, n. 3, p. 117-119, 2009.
40. YI, J. X. *et al.* **Ultrasonic study on Jahn-Teller distortions in $La_{1/3}Sr_{2/3}CoO_3$** . *Chinese Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 2, p. 136-140, 2008.
41. LEDBETTER, H. **Sound velocities, elastic constants: Temperature dependence**. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 442, n. 1-2, p. 31-34, 2006.
42. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. **Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics**. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 13, n. 50, p. 11733-11740, 2001.
43. REHWALD, W. **Ultrasonic Studies of Structural Phase-Transitions**. *Ferroelectrics*, v. 24, n. 1-4, p. 281-284, 1980.

44. BELOV, K. P. *et al.* **Internal Friction Anomalies in Ferromagnets and Antiferromagnets near the Curie Point.** *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 5, p. S153-S156, 1960.
45. BORISOV, P. *et al.* **Magnetoelectric Cr₂O₃ for spintronic applications.** *Integrated Ferroelectrics*, v. 99, p. 69-76, 2008.
46. SAHU, J. R. *et al.* **Charge-order-driven multiferroic properties of Y_{1-x}Ca_xMnO₃.** *Solid State Communications*, v. 149, n. 1-2, p. 49-51, 2009.
47. BOKOV, V. A. *et al.* **Ferroelectric Antiferromagnetics.** *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 15, n. 2, p. 447-449, 1962.
48. BOKOV, V. A. **Magnetic and Electrical Properties of Ferroelectric Yttrium and Ytterbium Manganates.** *Soviet Physics-Solid State*, v. 5, n. 12, p. 2646-2647, 1964.
49. ISUPOV, V. A. *et al.* **On the Criterion of Existence of Ferroelectricity in Oxide Crystals.** *Fizika Tverdogo Tela*, v. 29, n. 5, p. 1585-1587, 1987.
50. SMOLENSKII, G. A.; BOKOV, V. A. **Coexistence of Magnetic + Electric Ordering in Crystals.** *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 3p2, p. 915, 1964.
51. FIEBIG, M. **Revival of the magnetoelectric effect.** *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 38, n. 8, p. R123-R152, 2005.
52. FIEBIG, M.; SPALDIN, N. A. **Current trends of the magnetoelectric effect.** *European Physical Journal B*, v. 71, n. 3, p. 293-297, 2009.
53. HILL, N. A. **Why are there so few magnetic ferroelectrics?** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
54. HILL, N. A.; FILIPPETTI, A. **Why are there any magnetic ferroelectrics?** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 242, p. 976-979, 2002.
55. KHOMSKII, D. I. **Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, n. 1, p. 1-8, 2006.

56. MOSTOVOY, M. **Ferroelectricity in spiral magnets.** *Physical Review Letters*, v. 96, n. 6, p. 067601-067604- 2006.
57. MITOSERIU, L. *et al.* **Structural study of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system.** *Materials Letters*, v. 57, n. 3, p. 609-614, 2002.
58. MITOSERIU, L. **Phase coexistence in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions.** *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 23, p. 4422-4424, 2002.
59. CHAUDHURY, R. P. *et al.* **Magnetolectric effect and spontaneous polarization in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.** *Physical Review B*, v. 80, n. 10, p. 104424 , 2009.
60. KOVACHEV, S. *et al.* **Structure and magnetic properties of multiferroic $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).** *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 11, n. 10, p. 1549-1552, 2009.
61. MURARI, N. M. *et al.* **Structural, electrical, and magnetic properties of chemical solution deposited $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$ thin films on platinized silicon substrates.** *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 8, p. 084110-1-084110-6, 2009.
62. ZHU, W. M. *et al.* **Enhanced magnetization and polarization in chemically modified multiferroic $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{DyFeO}_3$ solid solution.** *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 14, p. 142908-1-142908-3, 2009.
63. AZUMA, M. *et al.* **Magnetic and structural properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 310, n. 2, p. 1177-1179, 2007.
64. CHAIGNEAU, J. *et al.* **Ferroelectric order stability in the $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ solid solution.** *Physical Review B*, v. 80, n. 18, p. 184107-1-184107-6, 2009.
65. KHOMCHENKO, V. A. *et al.* **Intrinsic nature of the magnetization enhancement in heterovalently doped $\text{Bi}(1-x)\text{A}(x)\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) multiferroics.** *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 41, n. 10, p. 102003-1- 102003-4, 2008.

66. RAMANA, E. V. *et al.* **Synthesis and characterisation of $1-x(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3)-x(\text{BiFeO}_3)$ ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 324, p. 55-61, 2005.
67. DORCET, V. *et al.* **Properties of the solid solution $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-(x)\text{BiFeO}_3$.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, n. 11, p. 1762-1766, 2009.
68. RAMANA, E. V. *et al.* **Synthesis and magnetoelectric studies on $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BiFeO}_3$ solid solution ceramics.** *Solid State Sciences*, v. 12, n. 5, p. 956-962, 2010.
69. LI, Z. R. *et al.* **Core-shell microstructures in $0.68\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-0.32\text{PbTiO}_3$ at the morphotropic phase boundary.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 17, n. 13, p. 2167-2175, 2005.
70. YANG, R. Y. *et al.* **Core-shell structures in pressureless-sintered undoped $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics.** *Acta Materialia*, v. 49, n. 13, p. 2597-2607, 2001.
71. FENG, L. *et al.* **Magnetic ordering in relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals.** *Journal of Materials Research*, v. 22, n. 8, p. 2116-2124, 2007.


Conclusões e considerações finais


Este trabalho buscou contribuir para um melhor entendimento do acoplamento magnetoelétrico em materiais monofásicos, a partir do estudo da relação entre as propriedades dielétricas, magnéticas, ferroelétricas e anelásticas das amostras da solução sólida PFW-PT.







Esta tese foi dividida em três partes principais:





- i. Síntese e estudo das propriedades estruturais e morfológicas das amostras cerâmicas multiferróicas da solução sólida $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$.
- ii. Caracterização das propriedades dielétricas, elétricas, ferroelétricas, magnéticas e anelásticas das cerâmicas da solução sólida.
- iii. Investigação das propriedades magnetoelétricas de multiferróicos monofásicos: caracterização do acoplamento magnetoelétrico intrínseco e da influência do strain neste acoplamento.

Pelas muitas técnicas utilizadas, cada capítulo apresentado contou com uma conclusão individual. Aqui apresentamos um resumo destas propriedades. Em função dos resultados experimentais obtidos podemos concluir que:

 O método da columbita modificado, ou método do precursor do sítio B modificado resultou adequado para a formação da fase pura das cerâmicas de PFW assim como da solução sólida com PT, com baixíssima porcentagem de fases espúrias, altas densidades e altas resistividades. (Capítulos 2 e 3).






 Dois tipos de ordenamento magnético foram encontrados: um ordenamento ferromagnético fraco (WFM), resultante da interação Fe-O-W-O-Fe, e um ordenamento antiferromagnético (AFM), originado do superexchange Fe-O-Fe. A temperatura de transição antiferromagnética (T_N) diminui com a quantidade de PT (Capítulo 4).

-  As maiores temperaturas (235-240 K) de estabelecimento dos ordenamentos magnéticos e ferroelétricos, em que a amostra se torna multiferróica (onde ambos os ordenamentos se estabelecem), ocorre em torno de 12% de PT. (Capítulos 3 e 4)
-  Medidas de velocidade ultra-sônica revelaram “amolecimentos” (diminuição da constante elástica) na região de transição tanto FE como AFM. A magnitude deste amolecimento depende da quantidade de PT presente na amostra (Capítulo 5).
-  As temperaturas em que foram obtidas as transições FE por medidas anelásticas, são sempre inferiores às obtidas por outras técnicas, porém as AFM foram similares (Capítulo 5).
-  Em ambas as transições, FE e AFM o acoplamento com a parte elástica do sistema é linear-quadrático, ou seja, $F(S,M)=gSM^2$ e $F(S,P)=\beta SP^2$, justificando a presença do termo ηM^2P^2 na energia livre (Capítulo 7).
-  A tendência de variação dos coeficientes magnetoelétricos intrínsecos para as amostras da solução sólida PFW-PT, obtida a partir de medidas de susceptibilidade elétrica e magnética, mostra que o acoplamento é maior (em valor absoluto) quanto mais próximas estão as temperaturas de estabelecimento dos ordenamentos FE e AFM entre si. Também, em ambas as transições, FE e AFM, o acoplamento com a parte elástica do sistema (dados pelos coeficientes magnetoelástico/eletroelástico) é máximo quando as transições estão próximas entre si (Capítulo 7).
-  Uma aproximação numérica do coeficiente ME foi obtida a partir dos coeficientes eletroelásticos, magnetoelásticos e dos valores de susceptibilidade elétrica e magnética. Novamente, esses coeficientes são maiores quanto mais próximas estão as temperaturas de estabelecimento dos ordenamentos FE e AFM entre si (Capítulo 7).

-  A partir das variações relativas nas constantes elásticas concluímos que embora a amostra onde ambos os ordenamentos se estabelecem a maiores temperaturas (235-240K) seja a de 12% de PT, já se observa o acoplamento magnetoelétrico na amostra com 5% de PT, na temperatura de ordenamento magnético (~ 300 K), devido às características relaxoras da composição (Capítulo 7).
-  As temperaturas de ordenamento magnético variam linearmente com o campo elétrico aplicado, diminuindo para as amostras com $x=0.10$, 0.15 e 0.17 e aumentando para a de $x=0.20$, enquanto que as temperaturas de ordenamento ferroelétrico variam com o campo magnético aplicado, diminuindo para as amostras com $x=0.00$, 0.10 e aumentando para a de $x=0.20$ e $x=0.30$. Isto, conjuntamente com as variações obtidas nas susceptibilidades elétricas e magnéticas nos leva a concluir que o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico é positivo para as amostras de PFW-xPT com $x = 0.10$, 0.15 e 0.17 , porém negativo para a amostra de $x = 0.20$. (Capítulo 7).
-  Observamos por várias técnicas (elásticas, dielétricas na região de microondas e com campo aplicado, elétricas e piroelétricas) anomalias na região de 350 K, onde seria a transição paramagnética-antiferromagnética do PFW puro, este fenômeno desconhecido permanece quase imutável com a temperatura.
-  Em todas as amostras observamos anomalias ao redor de 250- 260K, menos distinguíveis nas amostras onde a transição de fase FE está em temperaturas muito próximas, por medidas anelásticas e em menor intensidade nas medidas dielétricas na região de microondas.

Sugestões para trabalhos futuros

Para uma investigação mais completa da dinâmica do acoplamento magnetoelétrico em materiais monofásicos e a determinação da relação destes com as propriedades físicas, propomos um amplo estudo tanto nesta solução sólida, a partir de medidas adicionais, como em novos materiais. Desta forma propomos, em linhas gerais:

-  Desde o ponto de vista de síntese, um dos objetivos deste trabalho foi buscar uma “sintonização”, em torno de temperatura ambiente, da coexistência dos ordenamentos (magnético e ferroelétrico) de forma a obter materiais com resposta magnetoelétrica, com uma otimização das propriedades magnéticas e ferroelétricas, com potencial para aplicações tecnológicas. Como continuação deste trabalho propomos a síntese de materiais multiferróicos monofásicos a base de PFW-PT, dopados/substituídos com íons magneticamente ativos (Gd, Cr, Sm, Mn), buscando elevar a temperatura de ambos os ordenamentos estabelecidos assim como maximizar suas propriedades dielétricas e magnéticas.
-  Caracterizar o acoplamento magnetoelétrico extrínsecos (α) de todas as amostras, assim como a investigação sistemática quanto à dependência com as propriedades ferroelétricas e magnéticas do sistema.
-  Investigar a influência de campos magnéticos externos aplicados na susceptibilidade elétrica assim como a de campos elétricos na região de transição magnética.
-  Determinar as origens das anomalias encontradas pelas diversas técnicas a 260K e entre 320-340K aproximadamente.
-  Investigar o acoplamento magnetoelétrico intrínseco em outra composição relaxora, onde o ordenamento magnético esteja acima do ferroelétrico, para

confirmar que existe contribuição ao acoplamento magnetoelétrico dada pelas regiões polares acima da temperatura de máximo da constante ferroelétrica.

☞ Investigar a contribuição condutiva a altas temperaturas, enquanto aos mecanismos e tipos de portador.

☞ Investigar o efeito da adição de dopantes nas propriedades elétricas e dielétricas do sistema.

Estas propostas estão incluídas em um projeto de pós doutorado já aprovado pela FAPESP (Projeto 2010/11187-6) para ser desenvolvido junto ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos (GCFerr), projeto este incluído em uma das linhas de pesquisas do projeto temático em desenvolvimento no GCFerr (Projeto Temático “Materiais Multifuncionais Multiferróicos: Síntese, Propriedades, Fenomenologia e Aplicações” FAPESP- 2008 / 04025-0).

Publicações

A seguir, estão listadas as publicações e os trabalhos apresentados durante o desenvolvimento deste trabalho:

Artigos completos

1. Eiras, José Antônio, Fraygola, Bárbara M., Garcia, Ducinei
Structural and Dielectrics Properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics. **Key Engineering Materials**. , v.434-435, p.307 - 310, 2010.
2. Eiras, J. A., Fraygola, B. M., Lente, M. H., Frizon, N., Garcia, D.
Anelastic and Dielectric Characterization of $\text{Pb}(\text{Fe}_0.50\text{Nb}_0.50)\text{O}_3$ Multiferroic. **Ferroelectrics (Print)**. , v.380, p.69 - 72, 2009.
3. Lente, M. H., Guerra, J. D. S., de Souza, G. K. S., FRAYGOLA, Barbara Maraston, Raigoza, C. F. V., Garcia, D., EIRAS, J. A.
Nature of the magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**. , v.78, p.054109 - , 2008.
4. Fraygola, B. M., Frizón, N., Lente, M. H., Coelho, A. A., D. Garcia, Eiras, J. A.
MAGNETOELECTRIC CONTRIBUTION TO MAGNETOELASTIC COUPLING IN $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. **Integrated Ferroelectrics** (Aceito para publicação, 2010).
5. Freitas F. V., Santos I.A., Botero, E.R., Fraygola, B. M., D. Garcia, Eiras, J. A.
Piezoelectric Characterization of $(0.6)\text{BiFeO}_3$ $(0.4)\text{PbTiO}_3$ Multiferroic Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. (Aceito para publicação, 2010).

Trabalhos apresentados em congressos

1. Apresentação Oral no(a) **IX Encontro da SBPmat**, 2010. (Congresso)
Dielectric Electric and Ferroelectric proprieties of multiferroics PFW-PT system.
2. Apresentação Oral no(a) **XXXIII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada**, 2010. (Congresso)
Dielectric spectroscopy at microwave frequencies in multiferroics ceramics $\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3)\text{O}_3$.
3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **International Symposium on Integrated Functionalities**, 2010. (Congresso)
Magnetoelectric contribution to magnetoelastic coupling in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ multiferroics ceramics.
4. Apresentação Oral no(a) **54 Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2010. (Congresso)
PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS DO NIOBATO DE FERRO E CHUMBO ($\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ – PFN).
5. Apresentação Oral no(a) **XXXII Encontro Nacional de Física da Materia Condensada**, 2009. (Congresso)
Dielectric and electric proprieties of $(1-x)(\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3))_3\text{-xPT}$.
6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **11th International Conference on advanced Materials ICAM 2009 VII Encontro da SBPMat**, 2009. (Congresso)
Dielectric and electric proprieties of $(1-x)(\text{Pb}(\text{Fe}_2/3\text{W}_1/3))_3\text{-xPT-yMnO}_2$ multiferroics ceramics

at high temperatures.

7. Apresentação Oral no(a) **53º Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2009. (Congresso)
Influência da adição de PbTiO₃ nas propriedades elétricas e dielétricas de cerâmicas de (1-x)Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃+xPbTiO₃.
8. Apresentação Oral no(a) **52 Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2008. (Congresso)
Caracterização Dielétrica, Elétrica E Piroelétrica De Cerâmicas Multiferróicas De Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-(PFN).
9. Apresentação Oral no(a) **VII Encontro da SBPmat**, 2008. (Congresso)
Electromechanical, Electric and Pyroelectric measurements in Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PFN multiferroics ceramics.
10. Apresentação Oral no(a) **XXXI Encontro Nacional de Física da Materia Condensada**, 2008. (Congresso)
Transições de fase no multiferróico Niobato de ferro e chumbo (PFN).
11. Apresentação Oral no(a) **VI Encontro SBPMat**, 2007. (Congresso)
Anelastic and dielectric investigation in Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃.
12. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXX Encontro Nacional de Física da Materia Condensada**, 2007. (Congresso)
Caracterização Dielétrica e Anelástica de Cerâmicas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃.
13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **IV Congresso de pós graduação da UFSCar**, 2007. (Congresso)
Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de cerâmicas de Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃.

Apêndice A – Ordenamentos e transições de fase em ferroelétricos e ferromagnéticos

Nesta seção consideraremos os diferentes tipos de ordens magnéticas e ferroelétricas. As diferentes ordens magnéticas incluem os ferromagnéticos onde todos os momentos magnéticos estão paralelos, os antiferromagnéticos, onde momentos adjacentes se encontram alinhados antiparalelamente, as ordens helicoidais e espirais, onde o momento magnético sofre uma precessão ao redor de um cone ou de um círculo e os tipo spin glass, onde os momentos estão “congelados” em arranjos ao azar. Da mesma forma, nos ferroelétricos, os dipolos elétricos podem estar alinhados paralelos entre si (FE convencional), ou antiparalelos entre si (antiferroelétricos)

A existência de uma ordem espontânea a baixas temperaturas é um fenômeno fundamental para a física da matéria condensada. Ferromagnetismo, ferroeletricidade, supercondutividade são todas fases ordenadas que possuem características em comum. Por exemplo, todas se caracterizam por uma dependência física com a temperatura: várias propriedades físicas possuem marcada diferença acima e abaixo de uma temperatura crítica T_C . Para cada fase pode definir-se um parâmetro de ordem o qual é zero para $T > T_C$ e diferente de zero para $T < T_C$.

No caso do ferromagnetismo, este parâmetro é a magnetização e no caso do ferroeletricidade, a polarização. Considera-se cada tipo de estas ordens como uma quebra de simetria.

Características destes ordenamentos assim como das transições de fases para cada tipo de material serão mostradas nas seções seguintes.

A.1 – Ordenamentos magnéticos

Como dissemos anteriormente, materiais magnéticos podem ser ferromagnéticos, antiferromagnéticos, possuir ordens helicoidais, de espiral ou tipo spin glass. Estes estados estão ilustrados na Figura A. 2.

Por outro lado, 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. 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) (Figura A. 1) Quando todos os domínios ferromagnéticos estejam alinhados a esse campo magnético aplicado, a magnetização de saturação (H_s) é alcançada.

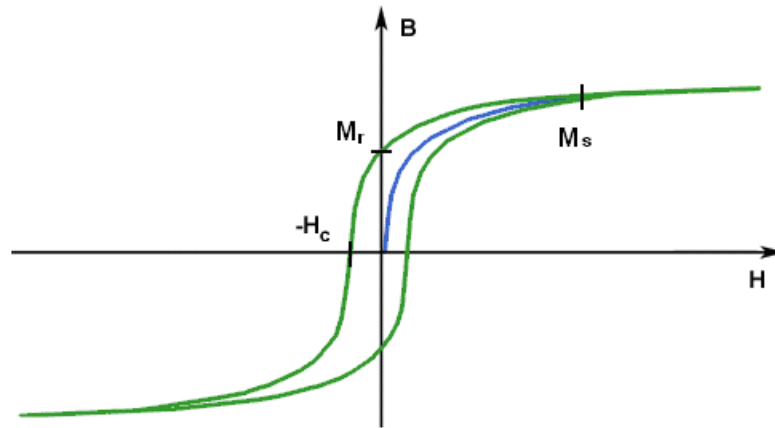


Figura A. 1 – Curva de histerese típica para materiais ferromagnéticos. H_c – campo coercitivo, M_s – magnetização de saturação e M_r – magnetização remanescente.

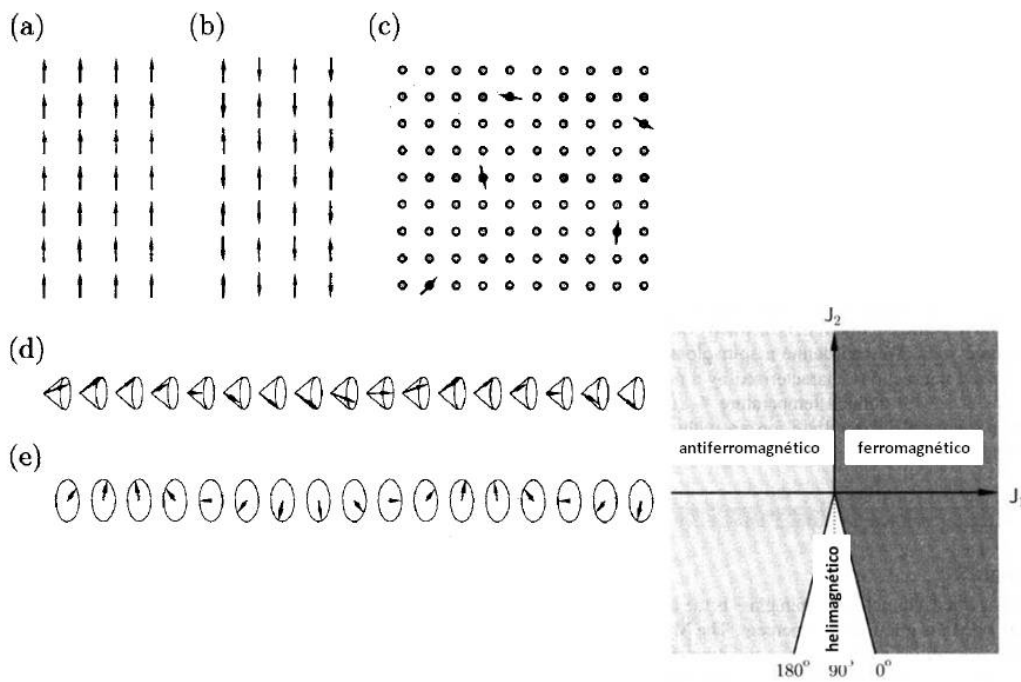


Figura A. 2 – Vários ordenamentos de spin em sistemas magnéticos ordenados: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo, (c) spin glass, (d) estrutura helicoidal e (e) estrutura espiral.

Antiferromagnéticos são materiais que possuem ordenamento magnético abaixo de uma temperatura dada (denominada temperatura de Neél (T_N)), porém não exibem

magnetização a nível macroscópico. Abaixo da temperatura de Neél, um antiferromagnético possui duas sub-redes magnetizadas (M_1 e M_2), com magnetizações iguais e opostas, que se anulam mutuamente ($M_1+M_2=0$). Nestes materiais define-se como parâmetro de ordem $M=M_1-M_2$, que é diferente de zero para temperaturas menores que a temperatura crítica. É de esperar-se, portanto, que mudanças durante a transição de algumas propriedades físicas como a 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.

Em uma célula antiferromagnética, existem muitos caminhos para situar iguais números de spins “up” e spins “down”. O tipo de ordenamento depende do tipo de spin e do tipo de célula unitária que possui o cristal. Uma seleção de alguns possíveis arranjos encontra-se na Figura A. 3. Em perovskitas cúbicas, que possuem os átomos magnéticos arranjados em uma rede cúbica simples, a ordem G é muito comum porque a interação de Exchange através dos oxigênios força os vizinhos mais próximos a manter o alinhamento paralelo. Este é o caso do $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ e da maioria das perovskitas complexas a base de ferro.

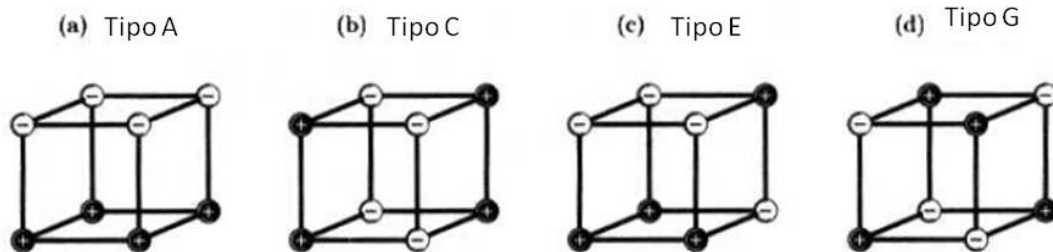


Figura A. 3 – Quatro tipos possíveis de ordem antiferromagnética em uma célula unitária cúbica simples. Os dois possíveis estados de spin estão marcados com os símbolos + e -.

Se as duas redes de um antiferromagnético não são equivalentes, ou seja, M_1+M_2 é diferente de zero, temos uma magnetização neta. Este fenômeno é conhecido como *ferrimagnetismo*.

A2 – Ordenamentos ferroelétricos

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 A. 4 mostra a classificação dos ferroelétricos dentro do subgrupo dos dielétricos polares.

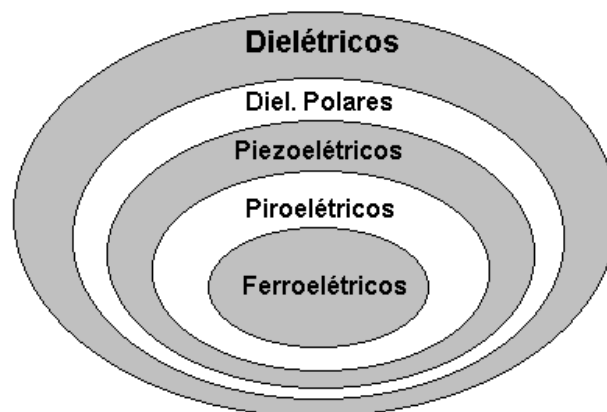


Figura A. 4 - Classificação dos materiais ferroelétricos como subgrupo dos dielétricos polares.

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 A. 5.

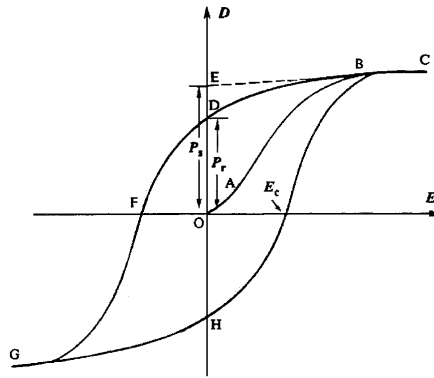


Figura A. 5 - Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos. E_c – campo coercitivo, P_s – polarização de saturação e P_r – polarização remanescente.

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.

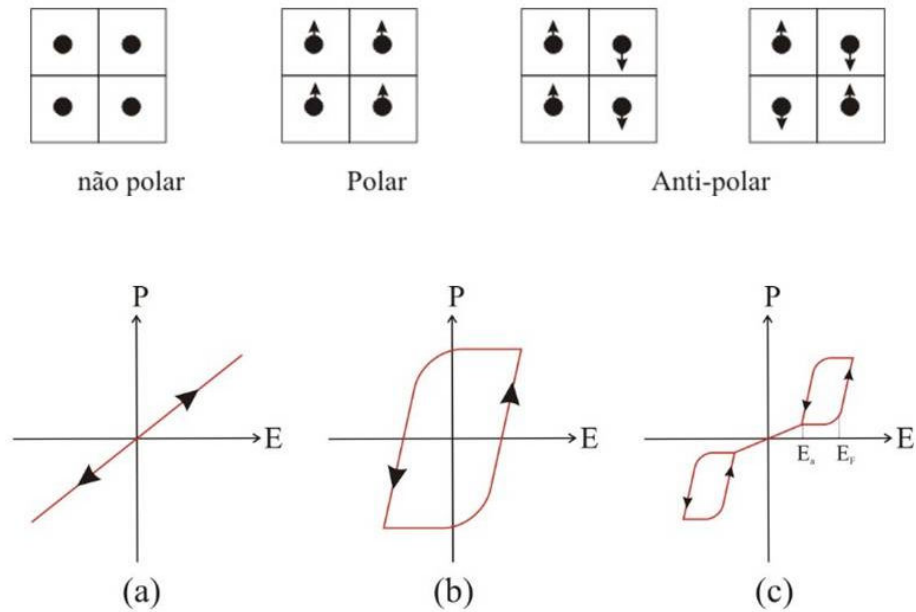


Figura A. 6 - Representação bidimensional hipotética da polarização espontânea dos dipolos em cristais não polar, polar e antipolar e Curvas de polarização versus campo elétrico para materiais paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c).

Cristais antiferroelétricos exibem mudança de fase estrutura e anomalia na permissividade dielétrica assim como outras propriedades iguais aos ferroelétricos. No entanto, um cristal antiferroelétrico não tem seu momento de dipolo chaveado como de um ferroelétrico, como consequência não exibe uma curva de histerese característica dos ferroelétricos. Este comportamento é usualmente resultado do alinhamento antiparalelo dos dipolos elétricos, ou seja, é um cristal antipolar. Exemplos típicos de materiais antiferroelétricos são WO_3 , PbHfO_3 e PbZrO_3 .

Cristais antiferroelétricos têm uma fase ferroelétrica que pode ser induzida pela aplicação de um campo elétrico com suficiente magnitude. O campo limite para induzir ferroeletricidade é denominado E_f como representado na Figura A. 6c. Se após a indução da fase ferroelétrica a magnitude do campo elétrico E for reduzida, o cristal retorna a fase inicial antiferroelétrica. O campo que esta transição ocorre é denominado E_a . Com a inversão do sentido do campo elétrico a fase ferroelétrica pode ser induzida novamente só que desta vez a polarização será negativa. As curvas de permissividade e perda

dielétrica são diferentes na fase antiferroelétrica e na fase ferroelétrica induzida por um campo elétrico.

A3- Transições de fase

A3.1 - Ferroelétricos

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 A. 7 se ilustra o caso típico do Titanato de Bário, $BaTiO_3$:

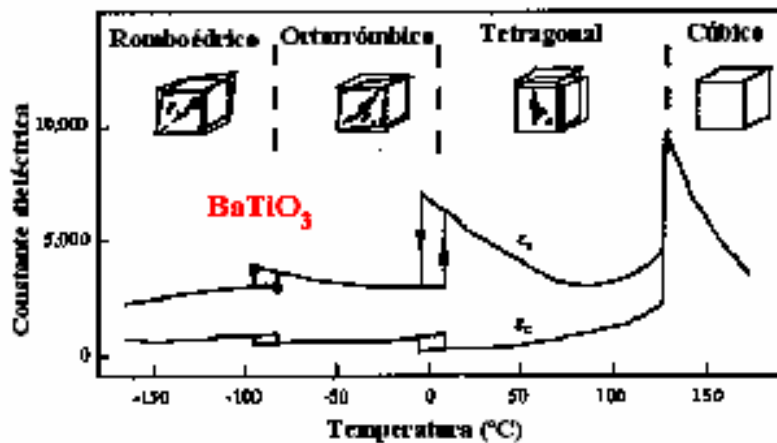


Figura A. 7 - Transições de fase do Titanato de Bário.

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 A. 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 A. 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.

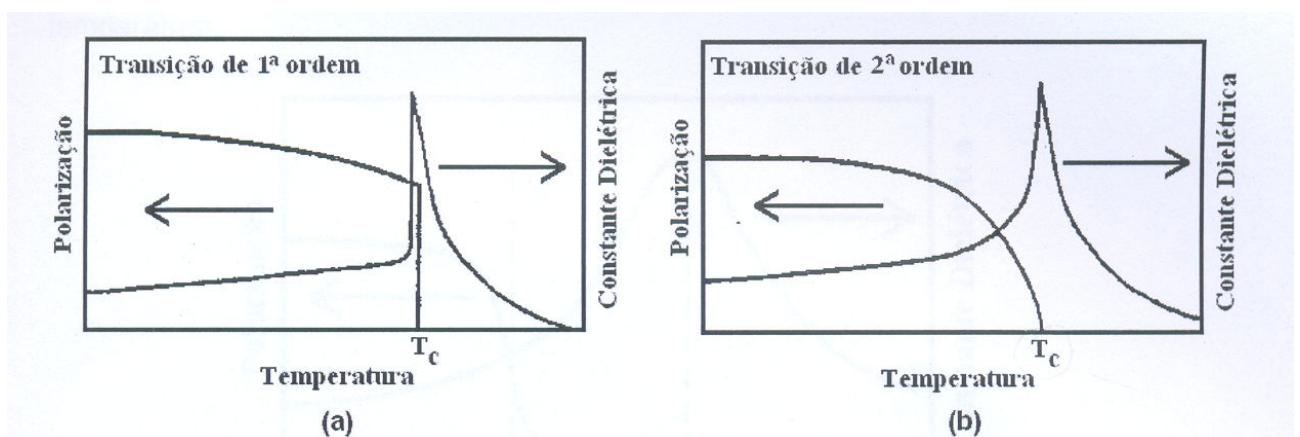


Figura A. 8 – Comportamento da polarização e constante da dielétrica em função da temperatura, para transições de fase de primeira ordem (a) e segunda ordem (b) em ferroelétricos.

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:

$$\varepsilon = \left. \frac{\partial D}{\partial E} \right|_{E=0}, \quad (1)$$

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:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_\theta}, \quad (2)$$

onde C é a constante de Curie e T_θ 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.

A3.2 – Materiais Magnéticos

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. 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 Neél (T_N)), porém não exibem magnetização a nível macroscópico. Abaixo da temperatura de Neél, um antiferromagnético possui duas sub-redes magnetizadas, com magnetizações iguais e opostas, que se anulam mutuamente.

Os possíveis comportamentos do inverso das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura estão ilustrados na Figura A. 9. Assim, podemos analisar e identificar a natureza magnética de um material observando o comportamento da inversa de suas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Dessa forma, observando, podemos definir que: o material em análise é diamagnético se a inversa da curva de susceptibilidade magnética for uma constante negativa o material em análise será paramagnético ideal se a inversa de sua curva de susceptibilidade tiver um comportamento linear com a temperatura cruzando o eixo das temperaturas em zero; Se a inversa da curva de susceptibilidade possui um comportamento linear com a temperatura acima de certa temperatura, temperatura de Néel, porém a extensão desta curva cruzar o eixo das temperaturas abaixo de zero, o comportamento do material em análise é antiferromagnético.

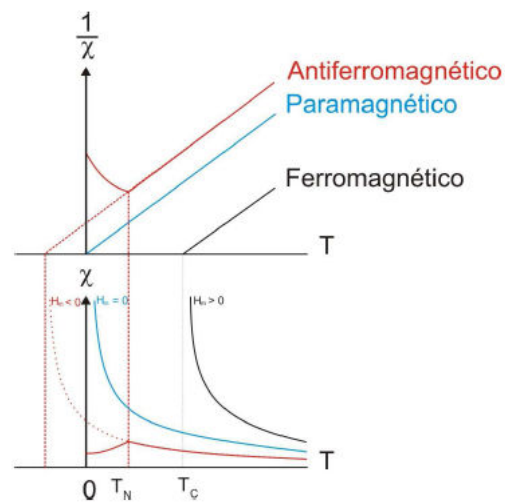


Figura A. 9 - Susceptibilidade magnética e inverso da susceptibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos, antiferromagnético e paramagnético.

Apêndice B – Acoplamento entre o strain e o parâmetro de ordem

B1 - 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 [1,2]. 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 [3,4]. Seguindo sua formulação, a energia livre pode escrever-se da seguinte forma:

$$F(S, P) = \frac{1}{2}a_2P^2 + \frac{1}{4}a_4P^4 + \frac{1}{6}a_6P^6 + \dots + \frac{1}{2}cS^2 + F_c(P, S), \quad (1)$$

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:

$$T = \left. \frac{\partial F}{\partial S} \right|_P = T(P, S), \quad (2)$$

$$E = \left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_S = E(S, P). \quad (3)$$

Podemos escrever as diferencias totais como:

$$dT_{ij} = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_P dP_m, \quad (4)$$

$$dE_n = \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right|_P dP_m. \quad (5)$$

Fazendo $E_n = 0 \rightarrow \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P dS_{kl} + \left. \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right|_S dP_m = 0$ (6)

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

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_S \frac{dP_m}{dS_{kl}} \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P = - \frac{\partial E_n}{\partial P_m} \frac{dP_m}{dS_{kl}} \quad (8)$$

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

$$\frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_P = - \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial P_m} \right|_S \left. \frac{\partial P_m}{\partial E_n} \right|_S \left. \frac{\partial E_n}{\partial S_{kl}} \right|_P. \quad (9)$$

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

$$c^P - c^{nP} = - \frac{\partial^2 F}{\partial S_{ij} \partial P_m} \left(\frac{\partial E_n}{\partial P_m} \right)^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial S_{kl} \partial P_n}, \quad (10)$$

(10)

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

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

Finalmente:

$$\Delta c = \frac{\partial^2 F}{\partial S_{ij} \partial P_m} \chi^{mn} \frac{\partial^2 F}{\partial S_{kl} \partial P_n}, \quad (11)$$

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 :

$$F_C(P, S) = \beta_{ln} S_l P_n + q_{jmn} S_j P_m P_n + \dots, \quad (12)$$

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:

$$\Delta c = \beta_{jm} \beta_{ln} \chi_{mn}, \quad (13)$$

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 B. 1:

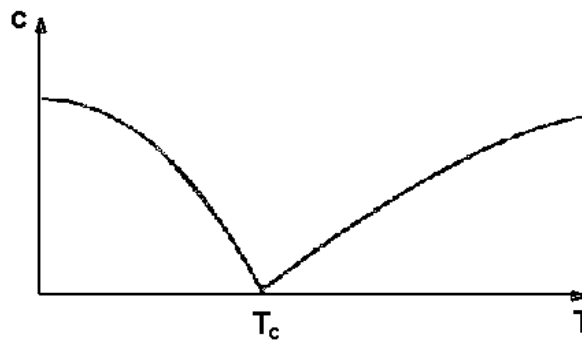


Figura B. 1 - Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento linear entre a polarização e o strain[4]

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

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

$$\Delta c = q^2 \chi P^2, \quad (14)$$

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 [5] portanto a constante elástica decresce de uma quantidade (Figura B. 2):

$$\Delta c(T) = \frac{q^2}{2a_4}, \quad (15)$$

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

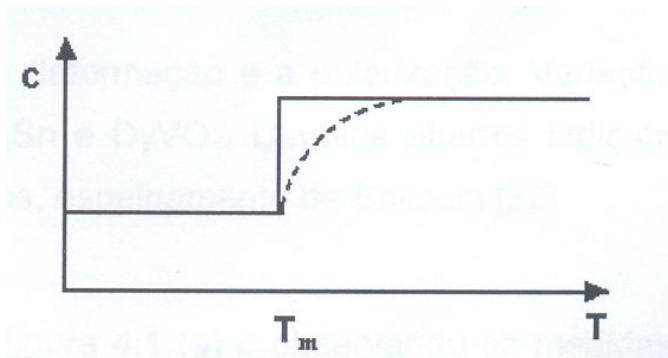


Figura B. 2 - Dependência da constante elástica com a temperatura, para o caso de um acoplamento quadrático entre a polarização e o strain [4]. A curva sólida corresponde a variação supondo a_4 independente da temperatura, a linha tracejada corresponde à forma da curva obtida experimentalmente.

Observa-se na Figura B. 3 a variação das constantes elásticas c_{11} e c_{44} com a temperatura para o titanato de estrôncio e chumbo (SPT) obtidas por FARIA e colaboradores [6] através de medidas ultra-sônicas. Foi proposto para o SPT um acoplamento do tipo quadrático, assemelhando-se a Figura B. 2. A variação destas constantes ao redor da transição para-ferroelétrica ($T_C \sim 220K$) é de aproximadamente 17% para c_{11} e 33% para c_{44} .

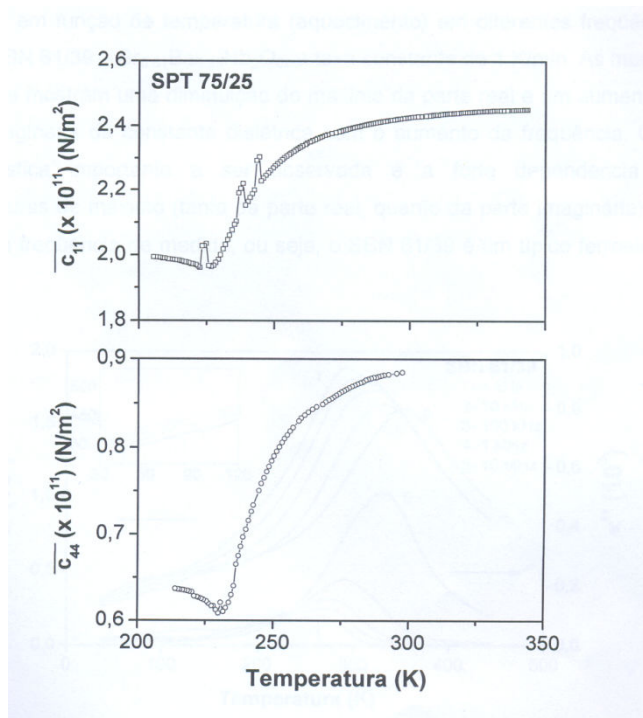


Figura B. 3 - Constantes elásticas em função da temperatura para o SPT cerâmico [6].

B2 - Acoplamento magneto-mecânico na região de ordenamento magnético 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 [4] 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 [7]

$$F(M_A, M_B, S) = \frac{\alpha_1}{2}(M_A^2 + M_B^2) + \alpha_2 M_A M_B + \frac{\beta}{4}(M_A^4 + M_B^4) + \frac{1}{2}cS^2 + F_c(M_A, M_B, S), \quad (16)$$

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:

$$F(M, S) = \frac{1}{2}a_2 M^2 + \frac{1}{4}a_4 M^4 + \frac{1}{6}a_6 M^6 + \dots + \frac{1}{2}cS^2 + F_c(M, S), \quad (17)$$

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

$$T = \left. \frac{dF}{dS} \right|_M = T(S, M), \quad (18)$$

$$H = \left. \frac{dF}{dM} \right|_S = H(S, M), \quad (19)$$

e as diferenciais totais podem se escrever:

$$dT_{ij} = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial M_m} \right|_S dM_m, \quad (20)$$

$$dH_n = \left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S dM_m. \quad (21)$$

Fazendo em (36) $dH_n = 0$,

$$\left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M dS_{kl} + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S dM_m = 0, \quad (22)$$

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

$$\left. \frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M = \left. \frac{\partial T_{ij}}{\partial M_m} \right|_S \frac{dM_m}{dS_{kl}}, \quad (23)$$

$$\left. \frac{\partial H_n}{\partial S_{kl}} \right|_M + \left. \frac{\partial H_n}{\partial M_m} \right|_S \frac{dM_m}{dS_{kl}} = 0. \quad (24)$$

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

obtemos:

$$\left. \frac{dT_{ij}}{dS_{kl}} - \frac{\partial T_{ij}}{\partial S_{kl}} \right|_M = - \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}} \frac{\partial M_m}{\partial H_n} \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}}. \quad (25)$$

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

$$c^M - c^{nM} = - \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}} \chi_{M,mn}^S \frac{\partial^2 F}{\partial M_m \partial S_{kl}}, \quad (26)$$

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:

$$\Delta c = \frac{\partial^2 F_C}{\partial M_m \partial S_{kl}} \chi_{M,mn}^S \frac{\partial^2 F_C}{\partial M_m \partial S_{kl}}, \quad (27)$$

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 [8], como são os casos do Ni_2MnGa , e do $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{40}$, que como mostram as seguintes figuras (Figura B. 4 e Figura B. 5), apresentam a forma das transições propostas na seção B1, porém não podemos afirmar sem uma análise prévia de que tipo de acoplamento entre a magnetização e o strain se trata.

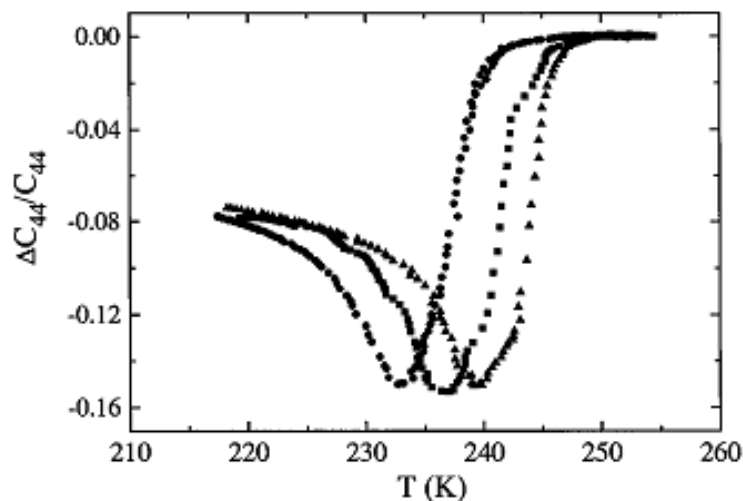


Figura B. 4 - Mudança relativa na constante C_{44} do Ni_2MnGa (ferromagnético) a diferentes stresses: 0 GPa (●), 1 MPa (■) e 4.5 MPa (▲)

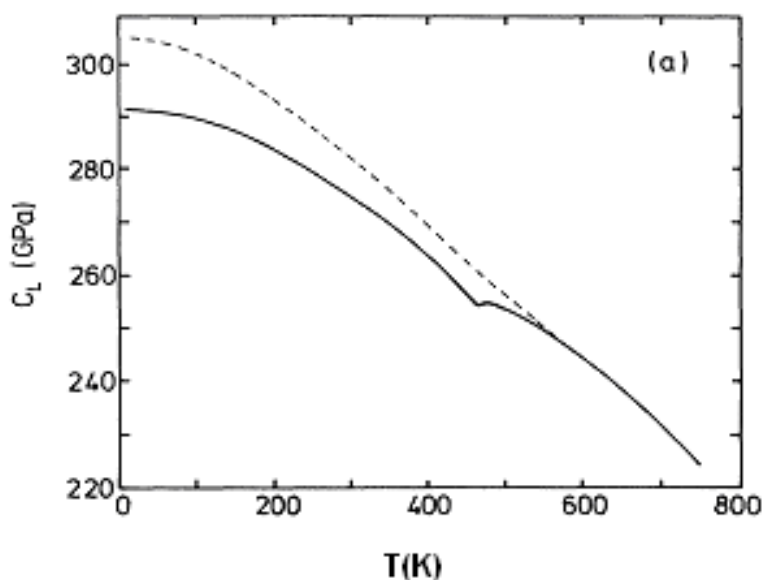


Figura B. 5 - Constante elástica do $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{40}$ (antiferromagnético): A linha pontilhada representa o comportamento normal esperado se não existisse transição

Referências

1. DEVONSHIRE, A. F. **Theory of Barium Titanate .1.** *Philosophical Magazine*, v. 40, n. 309, p. 1040-1063, 1949.
2. DEVONSHIRE, A. F. **Theory of Barium Titanate .2.** *Philosophical Magazine*, v. 42, n. 333, p. 1065-1079, 1951.
3. REHWALD, W. **Study of Structural Phase-Transitions by Means of Ultrasonic Experiments.** *Advances in Physics*, v. 22, n. 6, p. 721-755, 1973.
4. REHWALD, W. **Ultrasonic Studies of Ferroelectric Phase-Transitions.** *Ferroelectrics*, v. 12, n. 1-4, p. 105-110, 1976.
5. SHIRANE, F. J. A. G. *Ferroelectric Crystals*. New York: Dover Publications, 1993.
6. FARIA, T. T. A. *et al.* **Ultrasonic and dielectric investigation of the (Sr, pb) TiO₃-SPT ferroelectric ceramics.** *Ferroelectrics*, v. 336, p. 161-167, 2006.
7. BELOV, K. P. *et al.* **Internal Friction Anomalies in Ferromagnets and Antiferromagnets near the Curie Point.** *Journal of Applied Physics*, v. 31, n. 5, p. S153-S156, 1960.
8. REHWALD, W. **Ultrasonic Studies of Structural Phase-Transitions.** *Ferroelectrics*, v. 24, n. 1-4, p. 281-284, 1980.



A paciência é a ciência de saber aonde se quer chegar!

Advonssir Teixeira

Coc!!