

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

Rafael Rodrigo Garofalo Paranhos

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MULTIFERROICOS DE
MANGANITA La:Sr E TITANATOS DE Ba e Sr.

SÃO CARLOS-SP

MARÇO 2011

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MULTIFERROICOS DE
MAGANITA La:Sr E TITANATOS DE Ba e Sr

Rafael Rodrigo Garofalo Paranhos

Dissertação de mestrado submetida ao
programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Mestre em
física

Orientação: Prof^o. Doutor Claudio Antonio Cardoso

SÃO CARLOS-SP

MARÇO 2011

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

P223sc

Paranhos, Rafael Rodrigo Garofalo.

Síntese e caracterização de compósitos multiferroicos de manganita La : Sr e titanatos de Ba e Sr / Rafael Rodrigo Garofalo Paranhos. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
93 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Física da matéria condensada. 2. Material multifuncional. 3. Método de Pechini. 4. Compósito particulado. I. Título.

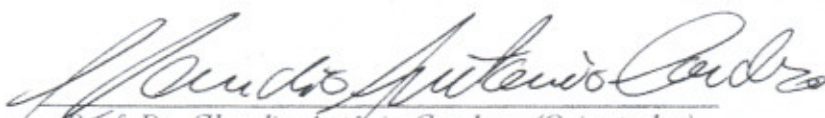
CDD: 530.41 (20ª)

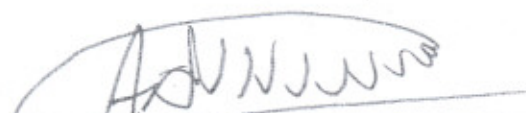
RAFAEL RODRIGO GAROFALO PARANHOS


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

Aprovado em: 18 de março de 2011

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Claudio Antônio Cardoso (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF


Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos – DF


Prof. Dr. João Paulo Sinnecker
Centro Brasileiro de Pesquisa Física

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Osvaldo Roberto Paranhos e Maria Izabel Garofalo Paranhos.

“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

Fernando Pessoa

“Penso 99 vezes e nada descubro. Deixo de pensar, mergulho no silêncio, e a verdade me é revelada”

Albert Einstein

Agradecimento

Ao pai Oxalá pela força para seguir a vida.

Aos técnicos de laboratório: Antonio, Denis, Ortega, Madalena e Natália pela inestimável ajuda.

Aos amigos: Drielle, Maycon, Otávio, Luciano, José Tadeu e Mariama pelas horas de conversas, ora descontraídas, ora sérias.

A Prof^a Dr^a. Ducinei Garcia, e aos alunos do GCFerr, Bárbara, Fábio, Flávio, e Washington, pela ajuda na construção dos conhecimentos deste trabalho e pela permissão de utilização do laboratório.

Ao Prof^o Dr. Adilson e ao aluno de doutorado Alexandre Gualdi pelo apoio.

Ao Prof^o Dr. Cláudio Cardoso pelas horas gastas na orientação e dedicação sobre este trabalho.

Sumário

Dedicatória.....	i
Agradecimento.....	iii
Sumário.....	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	12
Abstract.....	13
1 Introdução.....	14
2 Objetivo	17
3 Revisão Bibliográfica	18
3.1 Histórico.....	18
3.3 Estado da arte.....	19
4 Fundamentos Teórico	20
4.1 Materiais multiferroicos.....	20
4.2 Acoplamento magnetoelétrico	23
4.3 Materiais dielétricos.....	26
4.4 Materiais Magnéticos.....	32
4.5 Estrutura Perovskita.....	35
4.6 Materiais compósitos	36
5 Materiais e métodos.....	38

5.1	Materiais	38
5.1.1	Manganita de (La:Sr).....	39
5.1.2	Titanato de Bário	40
5.1.3	Titanato de Estrôncio.....	40
5.2	Síntese.....	41
5.3	Conformação e conectividade	45
5.4	Métodos de Caracterização	46
5.4.1	Análise estrutural.....	46
5.4.2	Análise microestrutural.....	48
5.4.3	Análises físicas: estudo densimétrico	49
5.4.4	Caracterização elétrica.....	52
5.4.5	Medidas magnéticas	59
5.4.6	Acoplamento magnetoelétrico.....	59
6	Resultados e discussões	62
6.1	Propriedades estruturais e microestruturais das fases constituintes.....	62
6.2	Análise densimétrica.....	69
6.3	Análise resistividade.....	72
6.4	Análise dielétrica	73
6.5	Análise ferroelétrica.....	78
6.6	Análise magnética.....	79
7.	Considerações finais	82

8	Atividades futuras.....	85
9	Apresentação de trabalhos	87
10	Bibliografia.....	88

Lista de Figuras

FIGURA 1. GRÁFICO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NOS ÚLTIMOS 5 ANOS EM FUNÇÃO DAS PALAVRAS-CHAVES UTILIZADAS. FONTE:

SCIENCE DIRECT..... **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 2. GRÁFICO COMPARATIVO SOBRE A PARTICIPAÇÃO DOS MATERIAIS PROPOSTO NO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES NO ANO DE

2010. FONTE: SCIENCE DIRECT..... **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 3 DIAGRAMA REPRESENTATIVO DOS POSSÍVEIS ORDENAMENTOS FERRÓICOS ENTRE OS SISTEMAS MAGNÉTICO, ELÉTRICO E

TENSIONAL [8], OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES REPRESENTAM OS ÍNDICES TENSORIAIS DE CADA GRANDEZA FÍSICA.22

FIGURA 4. ILUSTRAÇÃO DE UM SISTEMA DIELÉTRICO ENTRE PLACAS CONDUTORAS UTILIZADOS NA CONSTRUÇÃO DO CAMPO LOCAL [11].

.....27

FIGURA 5 DEPENDÊNCIA TEMPORAL DA POLARIZAÇÃO EM UM DIELÉTRICO APÓS A APLICAÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO EM $T = 0$ [11].

.....28

FIGURA 6. DESENHO ESQUEMÁTICO DAS DIFERENTES CONTRIBUIÇÕES PARA A POLARIZAÇÃO ELÉTRICA EM UM MATERIAL DIELÉTRICO

[10]29

FIGURA 7 DESENHO REPRESENTATIVO DA PARTE REAL E IMAGINÁRIA DA PERMISSIVIDADE PELA FREQUÊNCIA.30

FIGURA 8. LAÇO DE HISTERESE DE UM FERROELÉTRICO IDEAL [12]31

FIGURA 9 DESENHO REPRESENTATIVO DA DUPLA-TROCA ENTRE OS ÍONS DE MANGANÊS $3+$ E $4+$ COM O ÍON DE OXIGÊNIO33

FIGURA 10 CURVA DE HISTERESE FERROMAGNÉTICA ONDE 'A' É A MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO; 'B' CAMPO DE REMANESCENTE E 'C' E

'F' CAMPO COERCITIVO.34

FIGURA 11 DESENHO DA ESTRUTURA PEROVSKITA CÚBICA IDEAL, AS ESFERAS PRETAS REPRESENTAM OS CÁTIOS DE TERRAS RARAS,

POSICÃO A; E AS ESFERAS EM BRANCO REPRESENTAM OS ÍONS DE OXIGÊNIO, E AO CENTRO ENCONTRA-SE O ÍON DE MANGANÊS,

POSICÃO B. [15].....35

FIGURA 12. DESENHO ILUSTRATIVO DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE PRECURSORES NO MÉTODO DE PECHINI (A) REAÇÃO DE QUELAÇÃO

E (B) REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....42

FIGURA 13. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DOS MATERIAIS PELO MÉTODO PECHINI.....43

FIGURA 14. DESENHO ILUSTRATIVO DA CONFORMAÇÃO PARTICULADA.....46

FIGURA 15. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE POLIMENTO PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL48

FIGURA 16 CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE A UM MATERIAL DIELÉTRICO REAL.....53

FIGURA 17. DESENHO ESQUEMÁTICO DO CIRCUITO SAWYER-TOWER REFERÊNCIA [12]56

FIGURA 18 DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A ANÁLISE FERROELÉTRICA [12]56

FIGURA 19. DIAGRAMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE DAS PERMISSIVIDADES [12].	57
FIGURA 20. DESENHO ILUSTRATIVO PARA A MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE DAS AMOSTRAS COMPÓSITOS [7].	58
FIGURA 21. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X COM PICOS INDEXADOS DA FASE FERROELÉTRICA BaTiO_3 , AS FASES ESPÚRIAS ESTÃO INDICADAS POR *	63
FIGURA 22. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X COM PICOS INDEXADOS DA FASE PARAELÉTRICA SrTiO_3	63
FIGURA 23. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X COM PICOS INDEXADOS DA FASE MAGNÉTICA $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ AS FASES ESPÚRIAS ESTÃO INDICADAS POR *	64
FIGURA 24. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA O COMPÓSITO (15/85) LSMO/BTO, LINHA VERMELHA E (10/90) LSMO/BTO LINHA PRETA, (1250°C/2H) OS SÍMBOLOS * INDICAM A FASE LSMO E O SÍMBOLO # INDICAM A FASE BTO.	66
FIGURA 25 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA O COMPÓSITO (10/90) LSMO/STO	67
FIGURA 26 IMAGEM DE FEG DO COMPÓSITO LSMO/STO	68
FIGURA 27. IMAGEM DE FEG DO COMPÓSITO (15/85) LSMO/BTO AMOSTRA NÃO POLIDA	68
FIGURA 28. IMAGEM DE FEG DO COMPÓSITO (10/90) LSMO/BTO, SINTERIZAÇÃO 1250°C/2H	69
FIGURA 29. GRÁFICO DA DENSIDADE RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS COMPÓSITOS, TEMPO DE SINTERIZAÇÃO 2 HORAS	70
FIGURA 30. GRÁFICO DA DENSIDADE RELATIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS COMPÓSITOS LSMO/BTO, TEMPO DE SINTERIZAÇÃO 4 HORAS	71
FIGURA 31. GRÁFICO DA CORRENTE ELÉTRICA VERSUS VOLTAGEM.	72
FIGURA 32. GRÁFICO DA PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA PARA BaTiO_3 PURO EM 10kHz	74
FIGURA 33. GRÁFICO DA PARTE REAL (LINHAS SÓLIDAS) E IMAGINÁRIA (LINHAS TRACEJADAS) DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA PARA BaTiO_3 EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	75
FIGURA 34. GRÁFICO DA PARTE REAL DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA PARA (15/85) LSMO/BTO PURO EM 10kHz	77
FIGURA 35. GRÁFICO DA PARTE REAL (LINHAS SÓLIDAS) E IMAGINÁRIA (LINHAS TRACEJADAS) DA PERMISSIVIDADE ELÉTRICA PARA (15/85) LSMO/BTO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA	77
FIGURA 36. GRÁFICO DO LAÇO DE HISTERESE.	79
FIGURA 37. GRÁFICO DA ANÁLISE EXPERIMENTAL DA ACURÁCIA DO APARATO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO.	51
FIGURA 38. IMAGEM ILUSTRATIVA DO APARATO EXPERIMENTAL PRODUZIDA.	52

Lista de Tabelas

TABELA 1. LISTA DE REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS COMPÓSITOS MULTIFERRÓICOS	44
TABELA 2. PARÂMETROS REFINADOS DA FASE FERROELÉTRICA BaTiO_3	64
TABELA 3. PARÂMETROS REFINADOS DA FASE ELÉTRICA SrTiO_3	65
TABELA 4. PARÂMETROS REFINADOS DA FASE MAGNÉTICA $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	65
TABELA 5. RESULTADOS DA ANÁLISE DE RESISTIVIDADE PARA AS AMOSTRAS COMPÓSITOS.....	73
TABELA 6. RESUMO DOS RESULTADOS EXTRAÍDO DA FIGURA (36) SOBRE AS PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS DAS AMOSTRAS.	79
TABELA 7. LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS PARA A BRICOLAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA A MEDIÇÃO DA DENSIDADE APARANTE PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES.	50

Resumo

Neste trabalho, buscamos preparar compósitos multiferroicos extrínsecos cujo potencial para aplicações tecnológicas, em especial na indústria eletrônica, e a possibilidade de ocorrência de novos fenômenos fundamentais de interesse científico fizeram com que o tema multiferroicos tenha atraído a atenção e os esforços da comunidade científica. Tais compósitos apresentam em sua constituição a combinação do ferroelétrico titanato de bário, do paraelétrico titanato de estrôncio e com o ferromagnético manganita de lantânio-estrôncio. Esta escolha se deve às interessantes propriedades magnéticas das manganitas e seu forte acoplamento entre as propriedades magnéticas, elétricas e estruturais, levando à ocorrência de magnetostrição gigante [1]. O ferroelétrico escolhido tem uma estrutura compatível com a da manganita. Além disso, a possibilidade do ajuste da temperatura de transição ferromagnética da manganita, através de dopagem química, poderia abrir espaço para a otimização das suas propriedades à temperatura ambiente. O método de síntese escolhido foi a rota química Pechini, por apresentar boas condições de uniformidade em suas características finais e a conformação do corpos de provas foi a (0-3)

Para a caracterização das amostras foi proposto um protocolo de caracterizações partindo da estrutural e química, utilizando os perfis de difratometria de raios-X, passando pela microestrutural utilizando um microscópio eletrônico de alta resolução, caracterizações físicas de densidade relativa, resistividade, propriedades dielétricas e ferroelétricas e, finalizando, análise do acoplamento magnetoelétrico. Os resultados que merecem destaque são a correta formação de fase nos materiais compósitos e uma boa densificação dos corpos de provas, acima de 90%. Pode-se observar a deterioração das propriedades elétricas nos materiais compósitos

Abstract

In this paper, we seek to prepare composite multiferroics extrinsic whose potential for technological applications, especially in the electronics industry, and the possibility of new phenomena of fundamental scientific interest made the subject multiferroics has attracted attention and efforts of the scientific community. Such composites have in its constitution the combination of ferroelectric barium titanate, strontium titanate in paraelectric and the ferromagnetic lanthanum-strontium manganite. This choice is due to the interesting magnetic properties of manganites and its strong coupling between the magnetic properties, electrical and estrututrais, leading to the occurrence of giant magnetostricção [1]. The ferroelectric chosen has a structure compatible with that of the manganite. Moreover, the possibility of adjusting the ferromagnetic transition temperature of the manganite, through chemical doping could make room for the optimization of their properties at room temperature. The synthesis method chosen was the Pechini chemical route, featuring good conditions of uniformity in their characteristics and the final conformation of the specimen was (0-3)

For the characterization of the samples was proposed a protocol starting from the structural characterizations and chemical profiles using X-ray diffraction, microstructural through the electron microscope using a high-resolution physical characterizations of relative density, resistivity, dielectric and ferroelectric properties and, finally, analysis of magnetoelectric coupling. The results that deserve mention are the correct phase formation in composite materials and a good densification of the bodies of evidence, above 90%. We can observe the deterioration of electrical properties in composite materials

1 Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias é, sem dúvida, uma necessidade em nossa sociedade. Contudo, o surgimento de novas tecnologias depende diretamente da descoberta e fabricação de novos materiais. Em contrapartida, o desenvolvimento de materiais depende diretamente da aplicação para o qual é proposto. Uma área que tem apresentado grande interesse são os materiais que apresentam multifuncionalidade. Materiais multiferroicos, os quais serão objeto deste estudo, são tidos como multifuncionais já que apresentam em sua constituição ordenamentos ferroicos distintos como, por exemplo, ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferromagnetismo. Materiais multiferroicos possuem diversas propriedades físicas de grande interesse, sendo que merece destaque o acoplamento magnetoelétrico (acoplamento ME), que pode ser definido, como a resposta elétrica devido à aplicação de um campo magnético externo, o efeito reverso que é a observação de uma resposta magnética à aplicação de um campo elétrico externo também. [2]

Estes materiais apresentam um grande leque de aplicações nas áreas da eletrônica e informática e, em especial, em dispositivos de armazenamento de dados. Através de materiais multiferroicos é possível propor um armazenamento do tipo quadribit, onde pode-se unir a polarização elétrica + ou - (ferroeletricidade) com o estado de spin up e down (ferromagnetismo). [3]

Na literatura encontramos dois caminhos possíveis para a ocorrência do acoplamento magnetoelétrico: um primeiro caso consiste na ocorrência da interação direta entre duas ordens presentes no material de fase única, classificado como multiferróico intrínseco (MFI), onde o acoplamento ME pode ocorrer independentemente da natureza da ordem magnética e elétrica. Mas, também é possível obter o acoplamento magnetoelétrico indiretamente, por

intermédio, por exemplo, do acoplamento mecânico (tensão/stress) em materiais classificados como multiferróicos compósitos (MFC), formados pela composição de materiais com propriedades ferróicas distintas. [4]

Mas, para que esses novos materiais cheguem a ter uma aplicação tecnológica são necessários estudos mais fundamentais de suas propriedades físicas, em especial, o acoplamento ME. Conforme será discutido posteriormente, para que os materiais MFC propostos apresentem tal acoplamento é necessária uma série de propriedades estruturais e cristalográficas que devem ser verificadas e controladas como, por exemplo, densidade relativa, porosidade e tamanho de grãos. É importante também verificar as propriedades físicas do composto, através de métodos de caracterização, dentre os quais se podem citar, condutividade elétrica e polarização elétrica. Assim, se faz necessário estudar suas propriedades e entender suas inter-relações antes de se observar o acoplamento ME. Podemos extrair da literatura e de estudos desenvolvidos previamente, as condições para que haja uma boa intensidade do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico. Faz-se necessário que a amostra possua uma grande resistividade elétrica, a qual influencia diretamente na polarização elétrica do material. A amostra deve apresentar também uma alta densificação, acima de 95%, para garantir que ocorra um bom acoplamento mecânico entre as fases constituintes. [5]. Para a determinação experimental da densidade relativa das amostras cerâmicas desenvolvemos, ao longo deste trabalho, um aparato experimental baseado no método de Arquimedes.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. Na seção 2 apresentam-se os objetivos do trabalho; na seção 3 faremos uma breve revisão da literatura, focando os principais desenvolvimentos na área nos últimos anos. Já na seção 4 serão discutidos alguns dos princípios teóricos básicos necessários para a compreensão do tema. Na seção 5 serão apresentadas as principais características dos materiais propostos; detalhes da rota de síntese escolhida; o tipo de conformação e conectividade da amostra; e, por fim, discute-se sobre os

métodos experimentais utilizados para a caracterização das amostras. A seguir, na seção 6 discute-se os resultados obtidos das análises experimentais, na seção 7 fecha-se o estudo através das considerações finais e nas últimas seções, 8 e 9, apresentamos os frutos deste trabalho através das atividades futuras e apresentação de trabalhos, respectivamente. Finalizamos com as referências bibliográficas na seção 10, e um apêndice na seção 11, onde estão os detalhes sobre o densímetro desenvolvido.

2 Objetivo

O Objetivo desta dissertação é o estudo da síntese, caracterização estrutural e propriedades físicas de novos materiais multiferroicos, buscando identificar a geração da multifuncionalidade, em especial, o acoplamento ME, através da manutenção das propriedades ferroicas de cada fase constituinte. Dentro das linhas de pesquisa do grupo e buscando compósitos inovadores que pudessem apresentar resultados eventualmente superiores àqueles usualmente estudados, propusemos a preparação de compósitos à base de manganitas e titanatos nos compósitos: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LSMO/STO); $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (LSMO/BTO), materiais que apresentam propriedades interessantes e que pudessem ser preparados tanto na forma de policristais como em multicamadas de filmes finos.

3 Revisão Bibliográfica

Ao se iniciar um estudo científico, ao longo do mesmo se faz necessário uma pesquisa bibliográfica sobre a temática escolhida. Dessa pesquisa retira-se importantes informações sobre o estado da arte e do histórico. Tal pesquisa teve como objetivo principal buscar informações históricas sobre o efeito magnetoelétrico, a identificação das técnicas e metodologias experimentais utilizadas, bem como os principais resultados já obtidos. Secundariamente buscou-se identificar e situar o trabalho no cenário científico mundial, através de dados bibliométricos. Detalhes sobre a metodologia da pesquisa e os principais resultados estão apresentados na seção 3.1

3.1 Histórico

A descoberta do efeito magnetoelétrico data de 1888, quando Röntgen observou a magnetização de um dielétrico através da movimentação do mesmo em um campo elétrico externo. Já em 1894, P. Curie discutiu os efeitos magnetoelétricos através de elementos de simetria em materiais de fase única, conhecidos como materiais multiferroicos intrínsecos (MFI). [4] Os primeiros estudos sobre o acoplamento magnetoelétrico data dos anos 1960. Nesta época houve um grande número de trabalhos publicados sobre os materiais MFI, especialmente devido à grande possibilidade de aplicação tecnológica em novos dispositivos eletrônicos. Nessa fase inicial, cerca de 80 compostos foram largamente estudados, dentre os quais o Cr_2O_3 se destaca pelo seu pioneirismo e grande utilização em pesquisas científicas. Contudo, em 1970, os estudos logo foram abandonados, devido, principalmente, à observação de um baixo coeficiente do acoplamento ME. Em meados da primeira década do século XXI estudos do acoplamento magnetoelétrico ressurgem, principalmente com a utilização de novos materiais, denominados multiferroicos compósitos (MFC) ou multiferróicos extrínsecos Tais materiais foram propostos por Van suchtelen em 1972. Nesses materiais o acoplamento ME

ocorre indiretamente, principalmente, devido ao acoplamento mecânico, entre as fases constituintes piezoelétrica e magnetostritivas, as quais não apresentam a o acoplamento ME separadamente.

3.2 Estado da arte

Realizando um estudo sobre as bibliografias encontradas podem-se retirar importantes informações sobre o efeito magneto-elétrico em materiais multiferroicos. Encontramos em [4], o maior acoplamento ME para os materiais de fase única foi observado em 1984 no material TbPO₄ $\alpha_{aa}=36,7\text{psm}^{-1}$. Analisando os materiais compósitos encontramos em [6] uma tabela onde são listados diversos valores de coeficientes de acoplamento, assim como se observa que há uma grande possibilidade de rota de síntese, de tratamento térmico de sinterização e ainda métodos de aferimento do acoplamento ME. Todos esses itens serão discutidos em maiores detalhes nas devidas seções, porém, convém destacar os maiores valores encontrados para o coeficiente ME. Começamos pelo valor de 5.150 (mV/CmOe) para um compósito laminado de (Terfenol-DP/PMN-PT/Terfenol-D), medido pelo método dinâmico, seguido por 3.300 (mV/CmOe) para o compósito particulado de (NZF/PZT), prensado a quente, mensurado pelo método dinâmico e na frequência de ressonância do material ferroelétrico. O resultado o qual apresentou a metodologia mais semelhante à aplicada neste trabalho encontramos 45(mV/CmOe) para o compósito particulado (CFO/PZT/NZFO), sinterizado e medido pelo método dinâmico de ME.

4 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão discutidos os fundamentos teóricos necessários para o entendimento do acoplamento magnetoelétrico em materiais multiferroicos. Assim, iniciamos com uma discussão sobre estados multiferroicos e suas multifuncionalidades e, a seguir, passa-se a discutir as características básicas das fases elétricas e magnéticas.

4.1 Materiais multiferroicos

Podemos definir materiais multiferroicos como sendo aqueles que apresentam dois ou mais ordenamentos ferroicos acoplados de forma a garantir que as propriedades de cada estado ferroico seja preservada. [7]

Materiais que apresentam ordenamento ferroicos são aqueles que possuem dois ou mais domínios que são possíveis estados de orientação como, por exemplo, orientação dos estados de spin. Tais domínios podem ser modificados pela ação de uma força externa sobre os domínios devido à movimentação das paredes de domínio que separam dois estados de orientações diferentes. A modificação de domínios pode ser provocada por estímulos externos, como por exemplo, campo magnético (H), campo elétrico (E) e tensão mecânica (X) ou uma combinação entre eles. Os três ordenamentos ferroicos primários são ferromagnetismo, ferroeletricidade, e ferroelasticidade. Tais estados de ordenamento são definidos pela presença de variáveis intensivas espontâneas ao sistema: magnetização (M_0), polarização (P_0) e deformação (χ_0). [7]

O equilíbrio termodinâmico de um domínio é determinado pela energia livre de Gibbs que tem sua forma diferencial [7]

$$dG = SdT - \chi_{ij}dX_{ij} - P_i dE_i - M_i dH_i \quad \text{Equação 1}$$

Os índices tensoriais ij referem-se ao sistema cartesiano de coordenadas e variam conforme $i,j=1, 2, 3$

Contudo, é possível induzir ao sistema, o aparecimento de magnetização, polarização e deformação a partir da aplicação de campos externos, assim de as variáveis extensivas e intensivas são relacionadas através de coeficientes de acoplamento que dependem diretamente da simetria cristalográfica de cada material. Portanto, a resposta observada no material, seja polarização elétrica, magnetização ou deformação mecânica depende de estímulos externos, como, campo elétrico, campo magnético e tensão, e pode ser descrita pelas equações (2.1-2.3)

$$x_{ij} = x_0 + s_{ijkl}X_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k \quad \text{Equação 2.1}$$

$$P_{ij} = P_0 + \chi_{ij}^E E_j + d_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ij}H_j \quad \text{Equação 2.2}$$

$$M_{ij} = M_0 + \chi_{ij}^M H_j + Q_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ji}E_j \quad \text{Equação 2.3}$$

Os parâmetros x_0 , P_0 , M_0 são, respectivamente, deformação, polarização elétrica e magnetização espontânea. Os termos s_{ijkl} , χ_{ij}^E e χ_{ij}^M são os tensores das constantes elásticas, e a susceptibilidade elétrica e magnética, respectivamente. Já, d_{kij} , d_{ijk} , Q_{ijk} e Q_{kij} são os coeficientes piezoelétricos e piezomagnéticos e, por fim, α_{ij} , α_{ji} são os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico. A Figura 3 representa um diagrama dos ordenamentos ferroicos possíveis, tanto os ordenamentos primários quanto a possibilidade de interação entre eles gerando o comportamento multiferroico.

É importante salientar que a temperatura possui grande influência sobre as propriedades dos materiais, em especial, os ordenamentos ferroicos. Contudo, tal variável foi excluída deste desenvolvimento devido a considerações de que os ordenamentos devem ocorrer em um mesmo intervalo de temperatura.

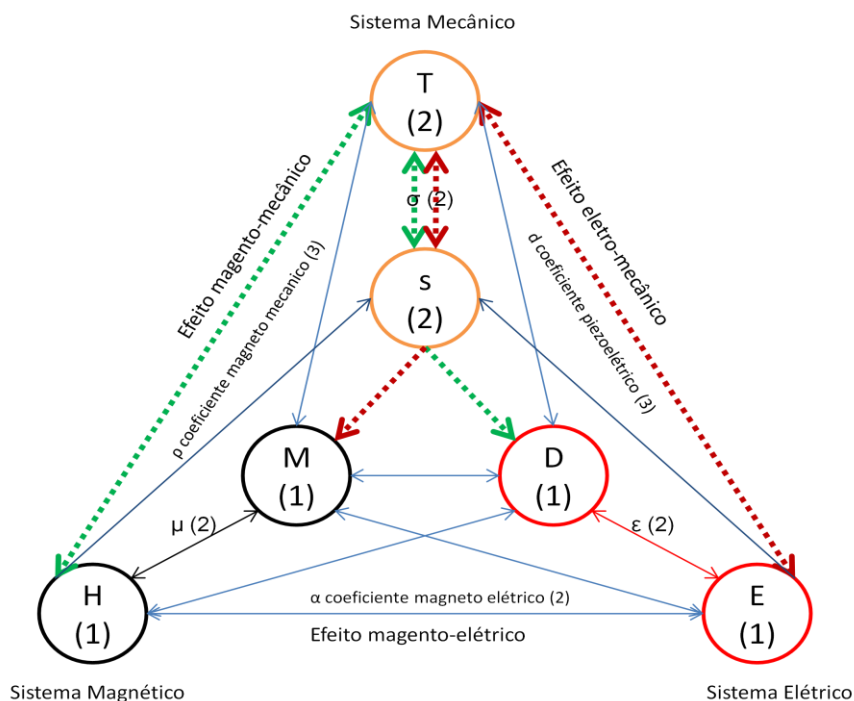


Figura 1 Diagrama representativo dos possíveis ordenamentos ferroicos entre os sistemas magnético, elétrico e tensional [8], os números entre parênteses representam os índices tensoriais das grandezas físicas, a saber, campo magnético (H), Magnetização (M), Campo elétrico(E), deslocamento elétrico (D), Tensão mecânica(T) e deformação (s).

Analisando a Figura 3, podemos observar que existem, ao menos, três possibilidades de ocorrer o acoplamento magnetoelétrico. O primeiro deles é o intrínseco, indicadas na figura pelas setas azuis claro, que ocorre em materiais de fase única. Outra possibilidade que é a de maior interesse neste estudo, o acoplamento indireto indicado pelas setas tracejadas em verde que indicam o acoplamento através da aplicação de um campo magnético externo e em vermelho escuro que indicam o acoplamento através da aplicação de um campo elétrico externo. Na seção seguinte apresentamos uma discussão sobre o acoplamento ME direto e indireto.

4.2 Acoplamento magnetoelétrico

O acoplamento ME em materiais de fase única pode ser discutido através da teoria de Landau, na qual descreve a energia livre do acoplamento (ME), proveniente da teoria termodinâmica, em termos das variáveis magnéticas, elétricas e moleculares da amostra. A expressão matemática para o acoplamento, utilizando a notação de Einstein [4] é

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k - \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k - \dots \quad \text{Equação 3}$$

Onde o significado de cada termo é apresentado a seguir:

- O primeiro termo, F_0 , é uma constante aditiva da energia livre.
- O segundo termo, $P_i^S E_i$, é a energia referente à polarização elétrica espontânea.
- O terceiro termo, $M_i^S H_i$, é a energia referente à magnetização espontânea.
- O quarto termo da soma a direita refere-se à contribuição resultante do campo elétrico, onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\varepsilon_{ij}(\mathbf{T})$ é um tensor de segunda ordem.
- O quinto termo refere-se à contribuição do campo magnético resultante, análogo ao quarto termo. Temos que μ_0 é permissividade do vácuo e $\mu_{ij}(\mathbf{T})$ é a permissividade magnética relativa.
- O sexto termo refere-se ao acoplamento magnetoelétrico linear, onde $\alpha_{ij}(\mathbf{T})$ é o coeficiente linear.
- Os demais termos referem-se ao acoplamento ME em ordens superiores. Assim, β_{ijk} e μ_{ijk} são os coeficientes de ordem quadrática.

A polarização elétrica eq.(4) e a magnetização eq(5) são grandezas físicas de grande importância no estudo do acoplamento ME, em especial, no tratamento experimental. Tais grandezas são diretamente deriváveis da expressão acima. O procedimento resume-se a

calcular a primeira derivada da energia livre em relação ao campo elétrico e à magnetização, respectivamente. Assim, obtemos, para essas duas grandezas.

$$P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = P_i^s + \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad \text{Equação 4}$$

$$\mu_0 M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = M_i^s + \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad \text{Equação 5}$$

Desprezando a contribuição de ordens superiores na equação (3) tem-se que o coeficiente linear do acoplamento magnetoelétrico é dado por:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad \text{Equação 6}$$

A expressão acima indica uma limitação fundamental nos valores de α_{ij} , o que indica que para materiais multiferroicos intrínsecos tal acoplamento é inerentemente fraco, devido aos baixos coeficientes de permissividade e susceptibilidade.

Portanto, os materiais MFC surgiram como uma forma de solucionar a limitação no valor do acoplamento magnetoelétrico presente nos materiais intrínsecos, apresentados entre os anos de 1960 e 1980, portanto, temos um ressurgimento do interesse no efeito ME. Em geral, nesses materiais o acoplamento mecânico entre fases constituintes é um dos principais agentes geradores do efeito ME, de tal forma que podemos descrever, esquematicamente, o acoplamento por:

$$ME_E = \frac{\text{Elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}}.$$

$$ME_H = \frac{\text{Magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{Elétrico}}.$$

Assim, para se fabricar materiais MFC, as fases constituintes podem ser: magnetostritivas e eletrostritivas. A utilização desses materiais acarreta a “criação” de termos

cruzados na equação (3) e, conseqüentemente, o coeficiente de acoplamento não é mais definido pela equação (6).

Os estudos teóricos desses compósitos multifásicos se iniciaram em 1972 com van Suchtelen e van den Boomgard em materiais de duas fases. Para a descrição desse efeito deve-se considerar a influência de seis variáveis relacionadas com o campo elétrico, o campo magnético e o acoplamento mecânico. As equações 8.1 à 8.3 [4,7] relacionam essas grandezas.

$$\sigma = cS - e^t E - q^t H \quad \text{Equação 7.1}$$

$$D = eS - \epsilon E - \alpha H \quad \text{Equação 7.2}$$

$$B = qS - \alpha^t E - \mu H \quad \text{Equação 7.3}$$

Os componentes dessa equação são:

- Variáveis mecânicas **S** tensão e **σ** deformação
- Variáveis elétricas **E** campo elétrico e **D** deslocamento elétrico
- Variáveis Magnéticas **H** campo magnético e **B** campo de indução magnética.
- E os coeficientes: c, rigidez; e, coeficiente piezoelétrico; q, coeficiente piezo magnético; ϵ , constante dielétrica; μ , permeabilidade; α acoplamento ME linear.

Até aqui discutimos as propriedades dos materiais multiferroicos, Contudo, como trabalharemos com multiferroicos compósitos, convém detalhar as propriedades de cada uma das fases em separado, tanto elétrica quanto magnética. Essa discussão será apresentada a seguir, nas seções.4.3 a 4.6

4.3 Materiais dielétricos

Materiais dielétricos são definidos como materiais que quando exposto a um campo elétrico externo suas cargas são reorganizadas de modo a neutralizar a presença do campo no seu interior. Esse realinhamento de cargas resulta na indução de polarização elétrica. [9] A presença do campo elétrico externo produz uma reorientação ou alinhamento dos dipolos elétricos intrínsecos do material, com o objetivo de anular a influência do campo elétrico externo. Como consequência, há o surgimento de um campo elétrico interno responsável pela polarização do material dielétrico. Esse campo recebe o nome de campo local. Sua forma pode ser compreendida pela construção de um sistema de placas condutoras paralelas contendo em seu interior um meio dielétrico (Fig. 4). As placas condutoras, quando sujeitas a uma diferença de potencial, formam entre si o campo elétrico externo (E) que será aplicado no material dielétrico. Na presença desse campo, as cargas no interior do dielétrico se reorientam na tentativa de anular a presença de E formando um campo interno de despolarização (E_d) na superfície do dielétrico. Internamente, pode-se imaginar a existência de uma cavidade, onde estão isolados outros dipolos elétricos, os quais se desejam analisar. Na superfície dessa cavidade (de área superficial S) forma-se outro campo elétrico (E_s), também conhecido como campo de Lorentz, devido à reorientação ou redistribuição de cargas dos dipolos na superfície da cavidade e, dentro da mesma, os dipolos reorientados formam o campo elétrico E_0 . [10]

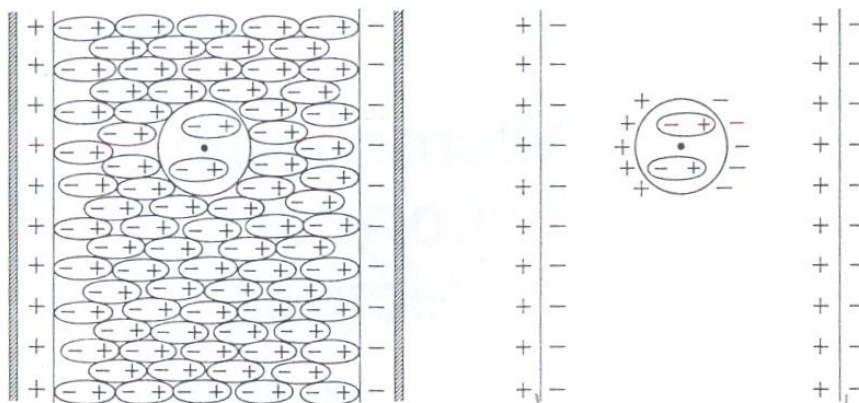


Figura 2. Ilustração de um sistema dielétrico entre placas condutoras utilizados na construção do campo local [11].

Considerando esta configuração, o campo local (E_0), no interior da cavidade, é expresso pela somatória sobre todas as contribuições e então expresso pela eq.8

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad \text{Equação 8}$$

Onde o campo E_1 , produzido pelas placas condutoras, pode ser expresso pela densidade de cargas superficial (σ) quando a separação entre as placas é desprezível comparada às dimensões das placas:

$$E_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \text{Equação 7}$$

Onde ϵ_0 corresponde à permissividade dielétrica no vácuo.

O campo E_2 corresponde ao campo devido às cargas concentradas na superfície do material dielétrico, e é dado por:

$$E_2 = -\frac{P}{\epsilon_0} \quad \text{Equação 8}$$

Onde P corresponde a densidade de carga na superfície do material dielétrico.

O campo E_3 é o campo devido à densidade de carga na superfície da cavidade e expresso por:

$$E_3 = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad \text{Equação 9}$$

O campo E_4 corresponde ao campo no interior da cavidade, é o único com dependência na estrutura cristalina.

Com essas considerações o campo local pode ser escrito como:

$$E_0 = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde $E = E_1 + E_2$.

A reorientação de cargas num meio dielétrico sob a ação de um campo elétrico externo possibilita a formação de momentos de dipolo elétrico, cujo valor por unidade de volume é conhecido como polarização (P). A polarização resultante pode ser dividida em duas partes: uma polarização quase instantânea, devido ao deslocamento de elétrons em relação ao núcleo; e uma contribuição da polarização dependente do tempo, devido à orientação dos dipolos no campo elétrico externo. Esse comportamento se observa na figura (5), de forma que assumindo que exista um tempo de relaxação τ , a taxa com que a polarização se aproxima da polarização de saturação (P_s) é proporcional à diferença entre elas, conforme (eq.13):

$$\tau \frac{dP}{dt} = P_s - P \quad \text{Equação 11}$$

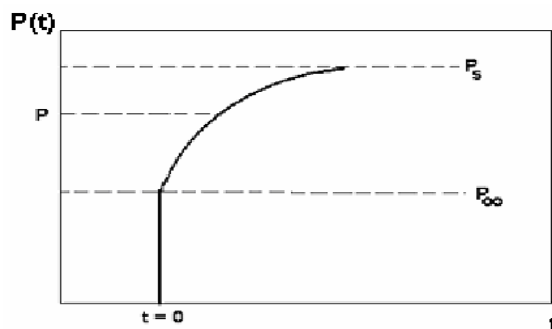


Figura 3 Dependência temporal da polarização em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$ [11].

Existem três tipos fundamentais de polarização, são elas: polarização eletrônica (P_e), iônica ou atômica (P_a) e reorientação dipolar (P_d). A polarização eletrônica ocorre devido ao movimento relativo da nuvem eletrônica nos átomos em relação ao núcleo. A contribuição iônica ocorre em consequência do deslocamento relativo entre íons na rede cristalina. Já a polarização dipolar, ocorre devido à reorientação dos dipolos elétricos pré-existentes no material. A figura (6) representa de forma esquematizada cada contribuição. Já na figura (7), encontramos a dependência das permissividades elétricas em função das diferentes contribuições de polarização e frequência.

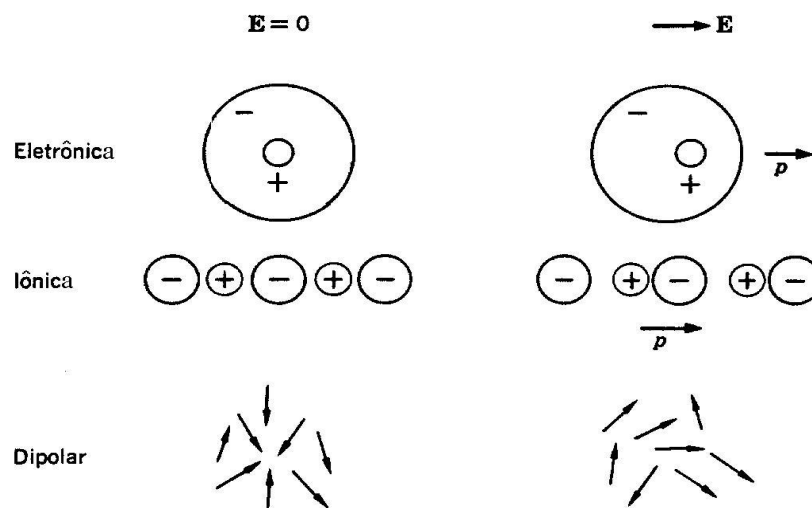


Figura 4. Desenho esquemático das diferentes contribuições para a polarização elétrica em um material dielétrico [10]

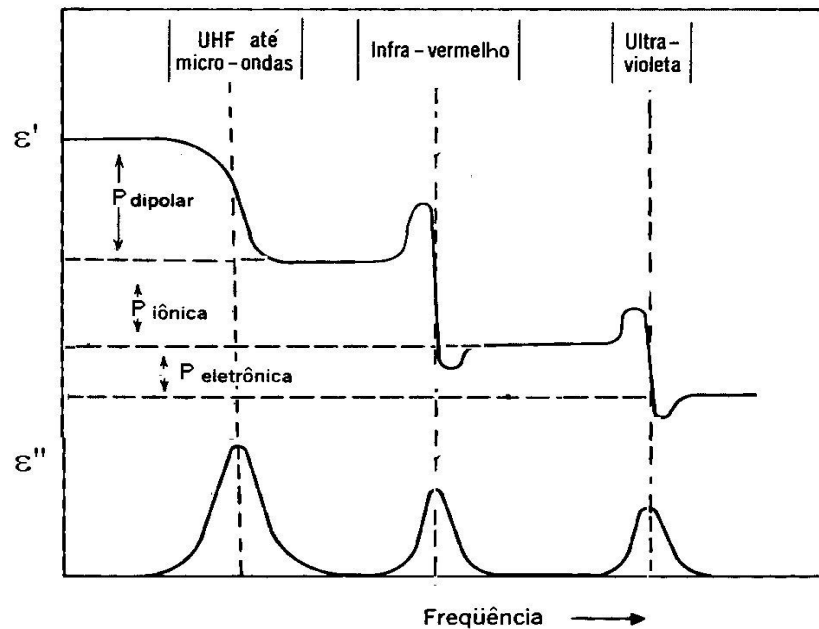


Figura 5 Desenho representativo da parte real e imaginária da permissividade pela frequência.

Materiais ferroelétricos são definidos pela existência de polarização espontânea, em um dado intervalo de temperatura, e principalmente, pela possibilidade de reorientação do vetor de polarização ao se aplicar um campo elétrico externo.

Uma característica que diferencia os materiais ferroelétricos dos materiais dielétricos é a dependência do vetor de polarização com o campo elétrico, enquanto nos dielétricos essa dependência é linear, nos ferroelétricos é não linear, representadas pela curva de histerese ferroelétrica. Na figura (8), está representada uma curva de histerese de um ferroelétrico ideal com ilustrações da orientação dos dipolos incluídos. Partindo de um campo elétrico nulo e aumentando o campo na direção positiva, temos um aumento da polarização devido ao movimento dos domínios a campos mais baixos, seguido da rotação dos dipolos em campos mais altos. Dessa forma, o material atinge seu estado saturado, onde todos os dipolos estão alinhados com o campo aplicado e valor do campo necessário para essa saturação é denominado campo de saturação. Reduzindo o campo aplicado de volta a zero, vemos que a polarização volta por um outro caminho, o ramo superior do laço de histerese e, efetivamente,

passa a apresentar um valor finito mesmo para campo elétrico zero: essa é a chamada polarização remanescente, ou seja, mantemos um estado polarizado sem a aplicação de um campo elétrico. Agora, invertendo a polaridade do campo elétrico, pode-se observar que a polarização vai diminuindo até atingir o valor zero. Esse ponto é denominado de campo coercitivo. Até agora exploramos o ramo superior do laço de histerese, as propriedades do ramo inferior são idênticas ao ramo superior, diferenciando apenas na polaridade do campo elétrico e na direção de orientação dos dipolos elétricos.

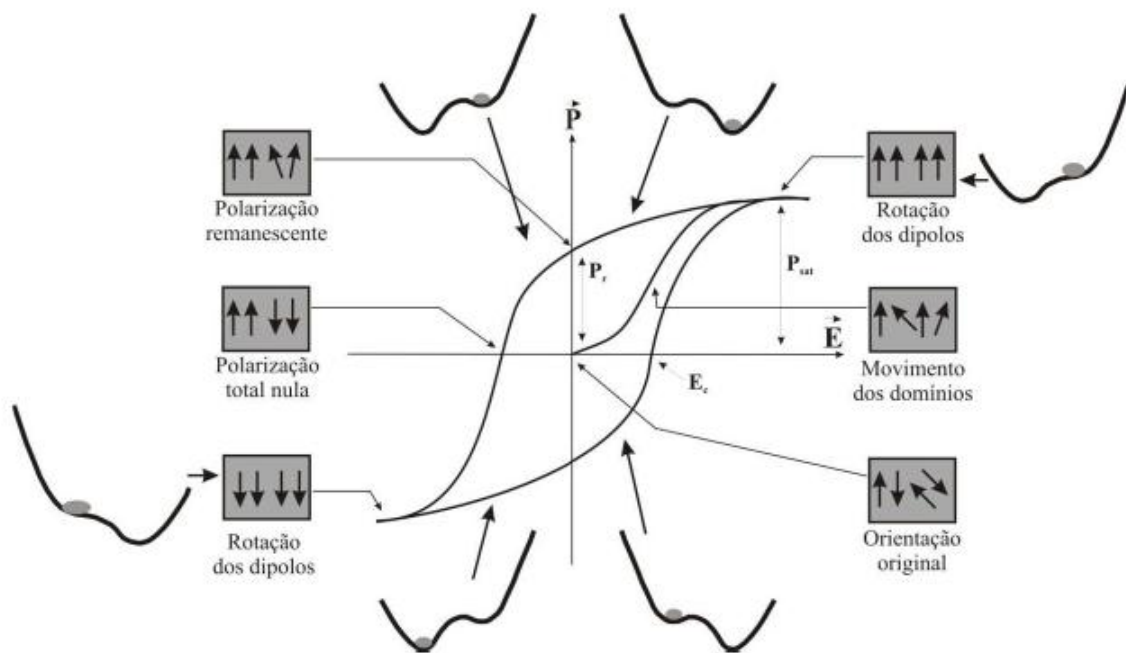


Figura 6. Laço de histerese de um ferroelétrico ideal [12]

De uma maneira geral, os materiais ferroelétricos apresentam, a baixas temperaturas, uma estrutura distorcida, o que origina a fase polar, em relação à fase não polar a altas temperaturas, que possuem estruturas mais simétricas. A fase polar de baixas temperaturas surge devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária, que dão origem a momentos de dipolos permanentes com direção reversível. As propriedades ferroelétricas desses materiais aparecem apenas a uma dada temperatura crítica, temperatura

característica da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e denominada temperatura de Curie. Na região ferroelétrica a amostra é composta por regiões de polarização uniforme, em direção e sentido, denominada de domínios ferroelétricos. [13]

4.4 Materiais Magnéticos

As propriedades magnéticas dos materiais são originadas, essencialmente, dos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos constituintes. [14] No grupo do elemento ferro os elétrons desemparelhados pertencentes à camada 3d e no grupo de terras-raras à camada 4f são os principais responsáveis pelo magnetismo em compostos com esses elementos. Também os elétrons desemparelhados na camada de condução podem desempenhar um papel importante no magnetismo em metais. Os materiais magnéticos possuem diversas classificações cuja principal e mais abrangente classe são os diamagnéticos.

O material proposto possui estrutura perovskita (ver página 39). Nessas estruturas as interações de super-troca e de dupla-troca determinam as ordens magnéticas dos materiais, tais interações promovem as trocas de portadores de cargas entre o cátion em B e o oxigênio. No caso das manganitas, temos para interação de super-troca o seguinte exemplo $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ e de dupla-troca $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$, a figura (9) representa a dupla-troca. Para que ocorra a dupla-troca é necessário que os elétrons mantenham a orientação de seu spin, e que os átomos envolvidos tenham uma diferença no número de elétrons em suas camadas de valência. O principal efeito das possíveis substituições de íons é a mudança nos ângulos de ligação e a distância interatômica. Outro motivo que influencia sobre a ordem magnética do material são as duas distorções estruturais. A primeira é a pequena diferença relativa entre os raios dos átomos de oxigênio e átomos do sítio A, terras raras. A segunda é devido à distorção Jahn-

Teller. A distorção Jahn–teller é definida como um rearranjo estrutural que ocorre em moléculas não lineares, onde há presença de estados degenerados, o que gera uma instabilidade na molécula. Assim, a estrutura cristalina tende a ser acomodada, gerando assim distorções na rede, eliminando o efeito da degenerescência e minimizando a energia total do sistema.

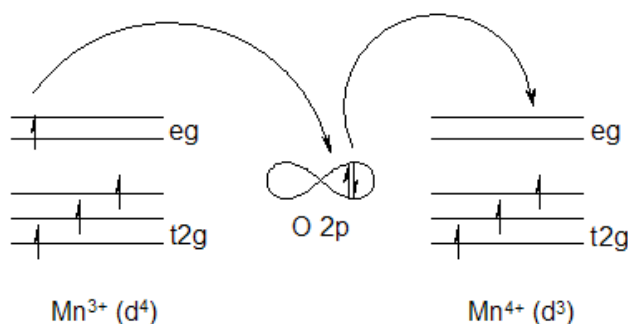


Figura 7 Desenho representativo da dupla-troca entre os íons de manganês 3+ e 4+ com o íon de oxigênio

O ordenamento ferromagnético em materiais é decorrente de uma interação de longo alcance entre momentos magnéticos de elementos na rede cristalina semelhante aos materiais ferroelétricos. Os materiais ferromagnéticos apresentam estruturas de domínios, que também são decorrentes da minimização da energia de Gibbs durante a formação de fase em uma determinada temperatura. Ao se aplicar um campo magnético oscilante, os materiais ferromagnéticos apresentam atraso de fase entre o campo aplicado e a mudança da magnetização devido à reorientação dos momentos de dipolos magnéticos. Novamente esse fenômeno é caracterizado por uma curva de histerese, figura (10), muito similar à curva de histerese ferroelétrica, onde temos a magnetização de saturação, magnetização remanescente e campo magnético coercitivo.

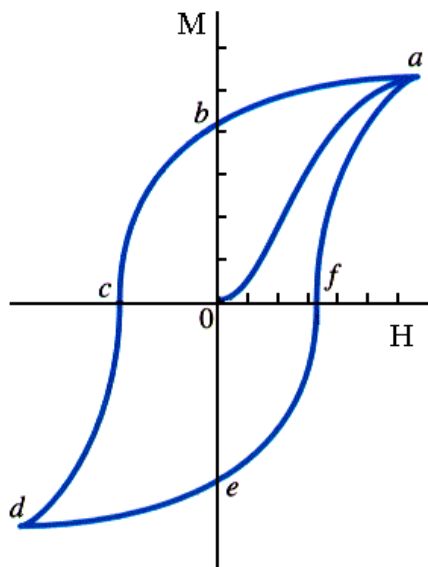


Figura 8 Curva de histerese ferromagnética onde ‘a’ é a magnetização de saturação; ‘b’ campo de remanescente e ‘c’ e ‘f’ campo coercitivo.

Uma propriedade importante dos materiais ferromagnéticos é a magnetostricção, já que nos multiferroicos compósitos o acoplamento magnetoelétrico é indireto, mediado pela deformação mecânica. Quando um material é submetido a um campo magnético externo e suas dimensões são alteradas, tal efeito é definido como magnetostricção. O efeito foi descoberto em 1842 por Joule, que demonstrou um aumento no comprimento de uma barra de ferro magnetizada na presença de um campo magnético externo fraco. A fração de deformação causada pelo campo é similar ao caso piezoelétrico e é definida matematicamente como: [14]

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad \text{Equação 12}$$

A magnetostricção pode ser observada em todas as substâncias puras. Contudo mesmo em substâncias que possuem um grande coeficiente de magnetização, o efeito é pequeno, da ordem de 10^{-5} . A deformação causada pelo efeito magnetostritivo tem comportamento comparável à deformação devido ao efeito térmico. [14]

4.5 Estrutura Perovskita

Conforme discutido anteriormente, o grupo de simetria espacial possui grande influência sobre o efeito magnetoelétrico. Os materiais magnéticos e elétricos escolhidos para este trabalho apresentam a estrutura cristalográfica perovskita, sendo o material magnético, uma manganita de valência mista de fórmula $R_{1-x}A_xMnO_3$, e o ferroelétrico A_xTiO_3 , onde R é um elemento terra-rara e A é um metal alcalino. [15]

A estrutura cristalográfica ideal para esta composição química do tipo perovskita é cúbica de face centrada. A estrutura química deste sistema permite uma grande variedade de ocupação para os cátions A, os quais ocupam os cantos da estrutura cúbica, enquanto os cátions B ocupam a posição intersitial, conforme ilustrado na figura (11). Contudo, é comum a ocorrência de distorções na rede cúbica, cujos principais precursores são, a diferença relativa entre os tamanhos dos raios dos cátions e o efeito Jahn-Teller. Em geral as distorções levam da estrutura cúbica para uma estrutura ortorrômbica.

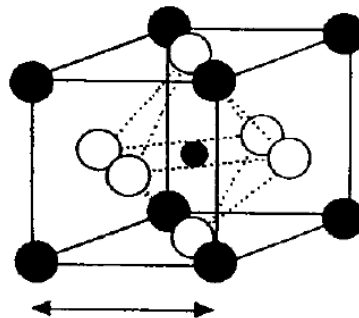


Figura 9 Desenho da estrutura perovskita cúbica ideal. As esferas pretas representam os cátions de terras raras, posição A; as esferas em branco representam os íons de oxigênio; e ao centro encontra-se o íon de manganês, posição B. [15]

Os materiais de estrutura perovskita apresentam uma grande variedade de propriedades físicas, o que pode ser explicado pela grande flexibilidade de (?) inter-relação

entre as estruturas óxidas. Materiais cerâmicos possuem grande aplicabilidade prática, entre as quais de destacam, eletrólitos e sensores.

4.6 Materiais compósitos

Define-se materiais compósitos como sendo um sistema constituído de dois ou mais macroconstituíntes, denominados de fase, que sejam, preferencialmente, insolúveis entre si. Tais fases diferenciam-se em composição química e/ou estrutura. Os compósitos, em geral, são classificados segundo sua conectividade, ou seja, de acordo como as fases constituintes que se distribuem ao longo do compósito.

O acoplamento magnetoelétrico nos compósitos depende diretamente do tipo de conectividade apresentada pelo mesmo, pois como o acoplamento se dá de forma mecânica, diferentes conectividades apresentam diferentes tipos de interface entre os grãos podendo maximizar ou minimizar os efeitos desejados [7].

Materiais compósitos podem apresentar simultaneamente as características de cada fase constituintes e/ou características da interação entre as fases. No composto bifásico temos três possíveis interações:

- Efeito soma, caracterizado pela conversão de um estímulo X em uma resposta Y levando em consideração as frações de cada fase, matematicamente, $Y = f_1x_1 + f_2x_2$.
Um exemplo deste efeito é a densidade nos compósitos;
- Efeito combinação, caracterizado quando a resposta de um determinado estímulo no compósito ultrapassa os valores da resposta esperada para cada fase em separado.

- Efeito produto, quando a fase 1 apresenta resposta Y a um estímulo X e a fase 2 apresenta uma resposta Z para um estímulo Y, Um exemplo é o efeito magnetoelétrico.

Sabendo que o acoplamento magnetoelétrico depende, diretamente, do acoplamento mecânico entre as fases constituintes e que ao se tratar de compósitos temos que levar em consideração as interações entre as diferentes propriedades das fases constituintes. Os principais parâmetros que devem ser controlados para que haja a maximização do efeito magnetoelétrico são:

- Minimizar a porosidade do compósito;
- Controlar a difusão entre as fases constituintes;
- Preservar o equilíbrio químico entre as fases constituintes.

5 Materiais e métodos

Nesta seção serão apresentados e discutidos os conceitos envolvidos nas etapas experimentais do estudo. A discussão se inicia com a escolha dos materiais através de suas propriedades físicas. Segue a discussão com a rota de síntese escolhida e, por fim, apresentam-se de forma detalhada os métodos experimentais utilizados nas análises das amostras.

5.1 Materiais

Os materiais propostos para estes trabalhos são multiferroicos compósitos com fase magnética composta por uma manganita de lantânio dopado com estrôncio, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) e com a fase ferroelétrica composta por dois titanatos diferentes: o titanato de bário BaTiO_3 (BTO); o titanato de estrôncio SrTiO_3 (STO), formando assim dois compósitos o primeiro LSMO + BTO e o segundo LSMO+STO.

Através da revisão bibliográfica realizada pode-se observar que os materiais ferroelétricos escolhidos, em especial, o BTO, fazem parte de outros compósitos multiferroico que apresentam o acoplamento magnetoelétrico. Assim, a inovação deste estudo está no material magnético proposto. É importante salientar que as fases magnéticas e elétricas propostas, possuem um amplo estudo de suas características físicas, assim informações importantes sobre os materiais encontram-se bem definidas e consolidadas em suas propriedades elétricas e magnéticas das quais merecem destaques as propriedades de eletrostrição e magnetostrição, que contribuem para um bom acoplamento magnetoelétrico extrínseco.

Em seguida serão detalhadas as propriedades físicas de cada material.

5.1.1 Manganita de (La:Sr)

O material proposto é definido como uma manganita de valência mista, com estrutura cristalográfica do tipo perovskita, sistema esse que oferece uma grande variedade química e apresenta forte relação entre as estruturas eletrônicas e magnéticas. As primeiras amostras policristalinas foram desenvolvidas no final de 1940. [15]

A dopagem de estrôncio escolhida foi $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Tal escolha deve-se a algumas das propriedades apontadas para este material, das quais pode-se destacar a formação da fase ferromagnética de estrutura romboédrica, acima da temperatura ambiente. Sua temperatura de transição de fase é aproximadamente 375K. Apresenta bons coeficientes magnetostritivos, contudo apresenta baixa resistividade, o que pode se tornar um fator preponderante deletério para os materiais compósitos. [15]

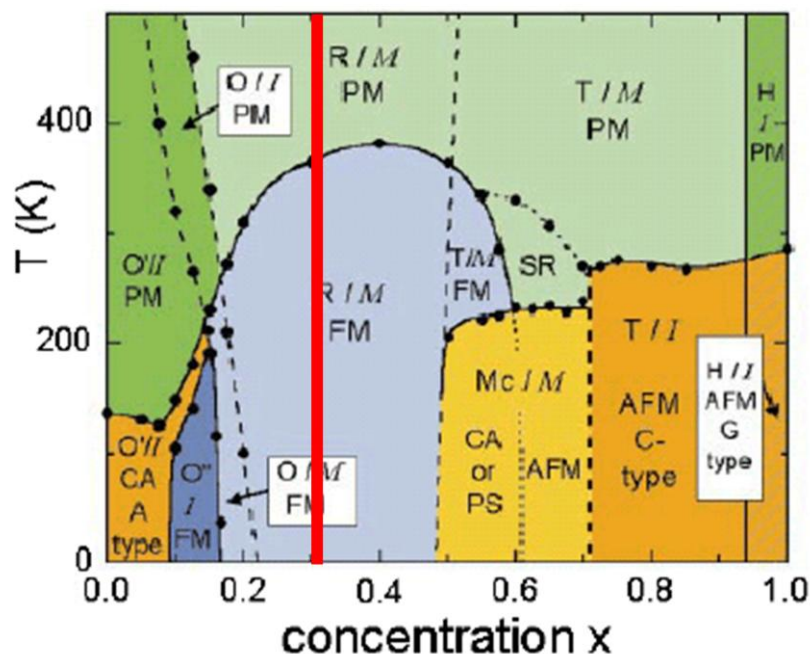


Figura 10. Diagrama de Fase em função da temperatura e da concentração do elemento estrôncio na manganita de Lântanio dopada com estrôncio[42]

5.1.2 Titanato de Bário

O titanato de bário com fórmula química BaTiO_3 é um composto inorgânico de coloração esbranquiçada, com estrutura do tipo perovskita. É um material ferroelétrico com propriedades piezoelétricas e efeito fotorefrativo. Com variação de temperatura possui 5 diferentes fases de estrutura cristalina, hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, sendo que na fase cúbica não possui propriedades ferroelétricas. Sua temperatura de transição de fase ferroelétrica é de aproximadamente 393 K, a densidade nominal é de 6.020 Kg/m^3 . As amostras policristalinas apresentam resistividade elétrica da ordem de $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$. [16]

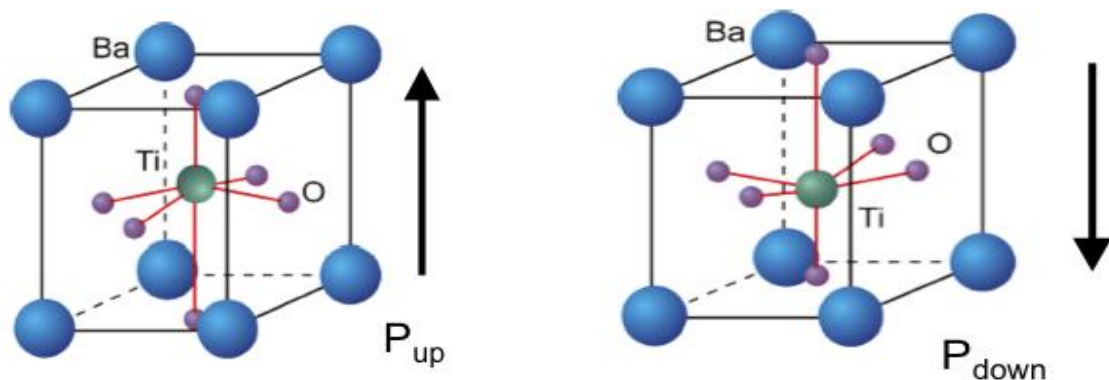


Figura 11. Desenho representativo do comportamento da orientação de dipolo elétricos para a fase ferroelétrica do titanato de bário.

5.1.3 Titanato de Estrôncio

Material inorgânico com fórmula química SrTiO_3 nas CNTP apresenta fase paraelétrica centrosimétrica (cúbica) com estrutura perovskita. Apresenta alta constante dielétrica na direção (300). Largamente utilizado como substrato para crescimento epitaxial de filmes finos e supercondutores de alta temperatura inclusive manganitas. [17]. Apresenta densidade teórica de 5.130 Kg/m^3 , e temperatura de transição de fase ferroelétrica em torno de 77K, o que caracteriza como um material paraelétrico a temperatura ambiente [16]. A proposição desse material foi feita com o intuito de diminuir a interdifusão entre as fases constituintes no processo de sinterização e aumentar a resistividade dos compósitos. Porém,

como o STO é um material paraelétrico, acaba com as possibilidades de observação do acoplamento magnetoelétrico nos compósitos, Contudo amostras desses compósitos foram sintetizadas e submetidas a algumas das caracterizações experimentais na forma de um estudo secundário.

5.2 Síntese

A otimização das propriedades físicas de um novo material depende diretamente da qualidade e da pureza de seus precursores e da rota de síntese escolhida. Tendo em mente as características que devem ser otimizadas, para a obtenção de um material com bom acoplamento magneto-elétrico, como: alta densificação dos corpos de prova, baixa porosidade e grande área de contato entre os grãos, escolheu-se o método pechini de precursores poliméricos como rota de síntese. [18,19] O material obtido por essa rota apresenta como resultado alta homogeneidade dos grãos e, em geral, menor formação de fases espúrias. Lembrando que o acoplamento entre os materiais ferroelétrico e ferromagnético será mecânico, nossa proposta original era que grãos menores poderiam levar a uma menor porosidade dos corpos cerâmicos e assim contribuindo para um melhor acoplamento entre as fases constituintes do compósito. Como discutiremos posteriormente, tal escolha trouxe também uma maior área de contato entre as fases, facilitando uma interdifusão entre as duas fases [25] .

O método de síntese foi desenvolvido por Pechini em 1967, com a intenção de sintetização de óxidos de multicomponentes também é possível e facilitada com este método. A principal vantagem do método pechini é a simplificação de síntese de óxidos considerados de alta complexidade, uma vez que há uma ampla possibilidade de pH permitido na quelação dos reagentes [20].

A ideia fundamental do método Pechini é obter uma resina polimérica a qual contenha moléculas onde os cátions estejam agregados e uniformemente distribuídos. Assim, é fundamental obter a correta estequiometria do precursor polimérico contendo os íons dos metais que vão formar o composto desejado. O método Pechini consiste na quelação dos íons metálicos dos reagentes através de agente quelador orgânico, ácidos polihidroxicarboxílicos, sendo que, em geral, utiliza-se ácido cítrico. A adição de um ácido forte, como o ácido nítrico, aumenta a concentração de íons H^{2+} e facilita a formação destes quelatos. Tal adição é possível devido à possibilidade de variação de pH durante o processo. [20]

Após a quelação adiciona-se um poliálcool, em geral, etilenoglicol, com a intenção de estabilizar as ligações dos quelatos através da reação de poliesterificação, formando um polímero com íons metálicos. Após esse processo, passamos à eliminação do excesso de água e obtemos um gel com o produto desejado. A evaporação da água conduz ao controle da viscosidade da resina polimérica obtida. Neste ponto, se submete a resina a seguidos tratamentos térmicos com a finalidade de quebrar a cadeia polimérica, eliminar o material orgânico e, por fim, obter o pó final com a formação da fase desejada. A Figura (12) a seguir ilustra o processo químico ocorrido durante a quelação e a formação da resina polimérica.

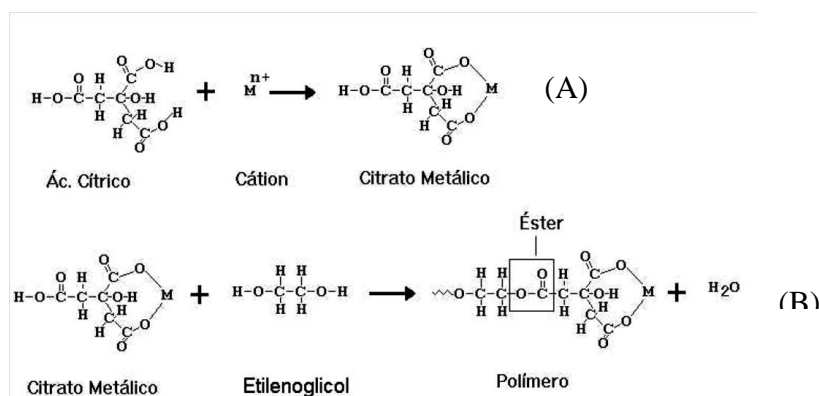


Figura 12.Desenho ilustrativo das reações de formação de precursores no método de Pechini. (A) reação de quelação e (B) reação de esterificação.

Na figura 13. Apresenta-se um fluxograma da aplicação do método Pechini para as fases precursoras.

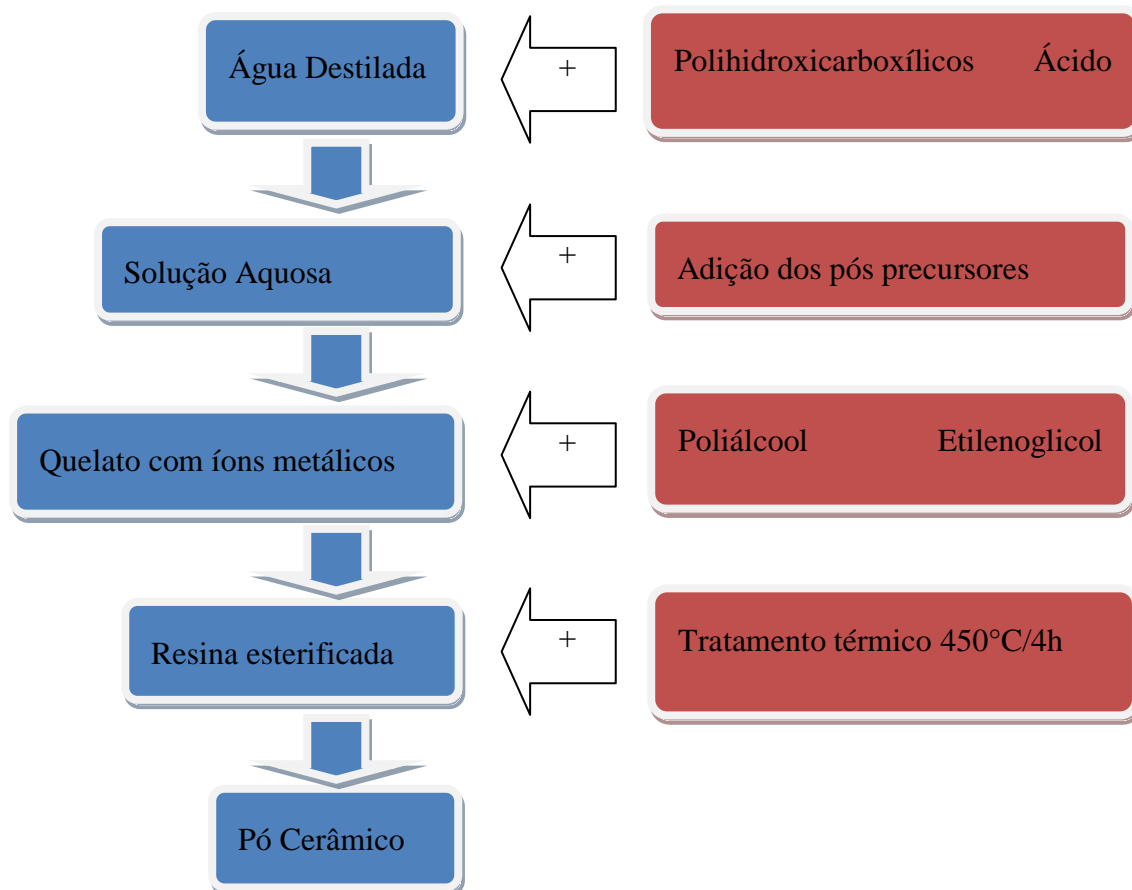


Figura 13. Fluxograma representativo do processo de síntese dos materiais pelo método Pechini

Entendido o processo para a produção das amostras, passamos a detalhar o procedimento seguido para cada fase dos compósitos. Os reagentes utilizados estão na tabela a seguir.

Lista de reagentes utilizados na síntese dos compósitos multiferroicos

Reagente	Fabricante	Pureza nominal
La ₂ O ₃ (óxido Lântanio)	VE TEC	99,99%
Sr(NO ₃) ₂ (Nitrato de	VE TEC	99,00%

Estrôncio)		
Mn(NO₃)₂*XH₂O (Nitrato de manganês penta hidratado)	VETEC	99,90%
Ba(NO₃)₂ (Nitrato de bário)	VETEC	99,90%
C₆H₈O₇ (Ácido Cítrico)	VETEC	99,50%
C₂H₂(OH)₂ (Etilenoglicol)	VETEC	99,00%
C₃H₇OH (Álcool Isopropílico)	VETEC	99,50%
HNO₃ (Ácido Nítrico)	VETEC	99,50%

Tabela 1. Lista de reagentes utilizados na síntese dos compósitos multiferroicos

As sínteses dos materiais precursores ferroelétricos e ferromagnéticos seguiram o método Pechinni acima discutido. Contudo, o tratamento térmico final utilizado para a formação da fase desejada foi diferente para cada material. Esse estudo da variação da temperatura no tratamento térmico para a formação de fase teve como objetivo principal analisar os efeitos das diferentes rotas na formação de fases espúrias. Para tanto variou-se a temperatura dentro de um intervalo de 850°C até 1200°C, o tempo de sinterização entre 2 e 4 horas.

Para a fase magnética buscou-se um estudo mais detalhado do efeito do tratamento térmico para a formação de fase. Os tratamentos variavam em termos da temperatura e não do tempo de sinterização. As temperaturas utilizadas foram, A à 800°C/2h, B à 950°C/2h e C à 1100°C/2h. Resultados prévios obtidos através dos perfis de difração de raio-X indicam que a baixas temperaturas, inferiores a 800°C há uma maior presença de fases espúrias. Essas fases foram identificadas como “restos” dos pós-precursores.

Os resultados de formação de fase e densidade relativa estão apresentados nas seções (6.1 e 6.2). Na seção a seguir, apresentamos a síntese dos materiais compósitos, discutindo, principalmente, a conformação das amostras a serem estudadas.

5.3 Conformação e conectividade

Obtido o pó precursor das fases puras passamos a outra etapa que consiste em misturar os pós nas devidas proporções para a preparação dos compósitos. A conectividade escolhida para a conformação das amostras foi a particulada (3-0), ou seja, uma fase primária dominante, nesse caso a fase elétrica, e uma fase secundária esparsa em forma de pontos, a fase magnética. A figura 14 representa a conformação particulada.

As proporções, em massa, escolhidas para as amostras foram 10/90 e 15/85 da fase magnética e da fase elétrica respectivamente. Essa proporção foi definida por causa da fase magnética, a manganita, por a mesma apresentar propriedades condutivas que merecem controle.

Feita a mistura nas devidas proporções, realizou-se uma moagem de 24h em um moinho de bolas de baixa rotação em meio aquoso (acetona) com bolas de zircônia de 0,25mm de diâmetro. Essa moagem teve o intuito de homogeneizar a mistura das fases, evitando assim a formação de grandes aglomerados e a percolação da fase magnética. Em seguida, o pó foi seco em estufa em 100°C por 2h

Após a secagem, partiu-se para a conformação dos corpos de prova. Para tal tarefa foi utilizado um molde em aço de 3,8 mm de diâmetro, sendo que para cada amostra foi utilizada uma massa total de aproximadamente 0,05g. Uma carga, de aproximadamente 50kg foi aplicada em uma prensa uniaxial, ou seja, uma pressão de $4,32 \times 10^7$ N/m² com a intenção apenas de conformar a amostra. Em seguida, realizou-se uma prensagem isostática aplicando uma carga de aproximadamente 15ton, o que em termos de pressão nos dá: $7,48 \times 10^7$ N/m².

Terminado esse processo as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de sinterização. Cada compósito sofreu diferentes tratamentos. Todos buscavam uma otimização na densidade relativa e uma pequena interdifusão entre as fases que é um importante fator quando se busca a maximização do acoplamento magnetoelétrico.

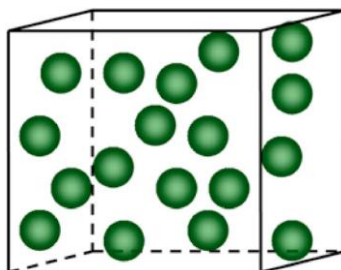


Figura 14. Desenho ilustrativo da conformação particulada (3-0). As esferas sólidas na cor verde representam a fase pontual, neste trabalho fase magnética e o cubo a fase ferroelétrica.

5.4 Métodos de Caracterização

Ao longo da seção apresentam-se as análises e as caracterizações as quais os compósitos foram submetidos. As caracterizações realizadas concentram-se em estrutural, microestrutural e propriedades físicas como: densidade, propriedades elétricas e magnetoelétricas.

5.4.1 Análise estrutural

A técnica utilizada para o estudo das características estruturais como a formação de fases desejadas e sua simetria cristalina foi a de difratometria de raio-X. O aparelho utilizado para essa análise foi RIGAKU/ Dmasc 2500PC com radiação $K\alpha Cu$. A rotina aplicada para a obtenção do perfil de difração de raio-X percorreu ângulos de 2θ de 20° a 80° com o intuito de verificar a formação de fase nos compósitos. Para a análise do espectro de raio-X obtidos

utilizou-se o software Crystallographica Search Match o qual identifica através do posicionamento dos picos a composição de fase dos materiais. Refinamentos adicionais sobre a estrutura cristalográfica e parâmetros de rede dos materiais foram obtidos através de um software o qual aplica o método de mínimos quadrados como fonte do refinamento.

Através de refinamentos aplicados ao difratograma de raio-x é possível determinar os parâmetros de rede das amostras e partindo desses resultados podemos retirar importantes informações como a densidade. O resultado dessa análise densimétrica foi considerado como o resultado padrão ou, na nomenclatura utilizada, a densidade teórica. [21]

O método consiste em comparar o DRX da amostra com uma ficha de DRX padrão de um banco de dados (Search Match) e fazer a indexação dos picos pelos índices de Miller e aplicar o método de mínimos quadrados. Obtidos os parâmetros de redes conseguimos determinar a densidade das amostras através da equação. [22]

$$\rho = \frac{n'(\sum A_c + \sum A_a)}{V_c N_a} \quad \text{Equação 13}$$

Onde: A_c massa atômica dos cátions

A_a massa atômica dos ânions

V_c Volume da célula unitária

N_a número de átomos na célula unitária

A composição química foi qualitativamente verificada através dos resultados do difratograma de raio-X

5.4.2 Análise microestrutural

O objetivo principal desta análise microestrutural foi verificar parâmetros sobre a granulação do material como o tamanho e a geometria de grãos. Pode-se verificar também a densificação densidade? e a forma do contorno de grãos gerados. Essa análise foi realizada utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca ZEISS/SUPRA 35. [23]

Para uma maior eficácia do procedimento necessitou-se de uma preparação das amostras com polimento e tratamento térmico para a revelação dos contornos de grãos. Para o polimento foram utilizadas lixas d'água número 320 e 600, um pano de polimento e fluido de alumina de 0,3 μm e pasta diamantada 0,25 μm . O tratamento térmico para a revelação de contorno de grão foi utilizado um forno horizontal à 900°C/ 5 min. As etapas desse procedimento estão na figura (15) abaixo.

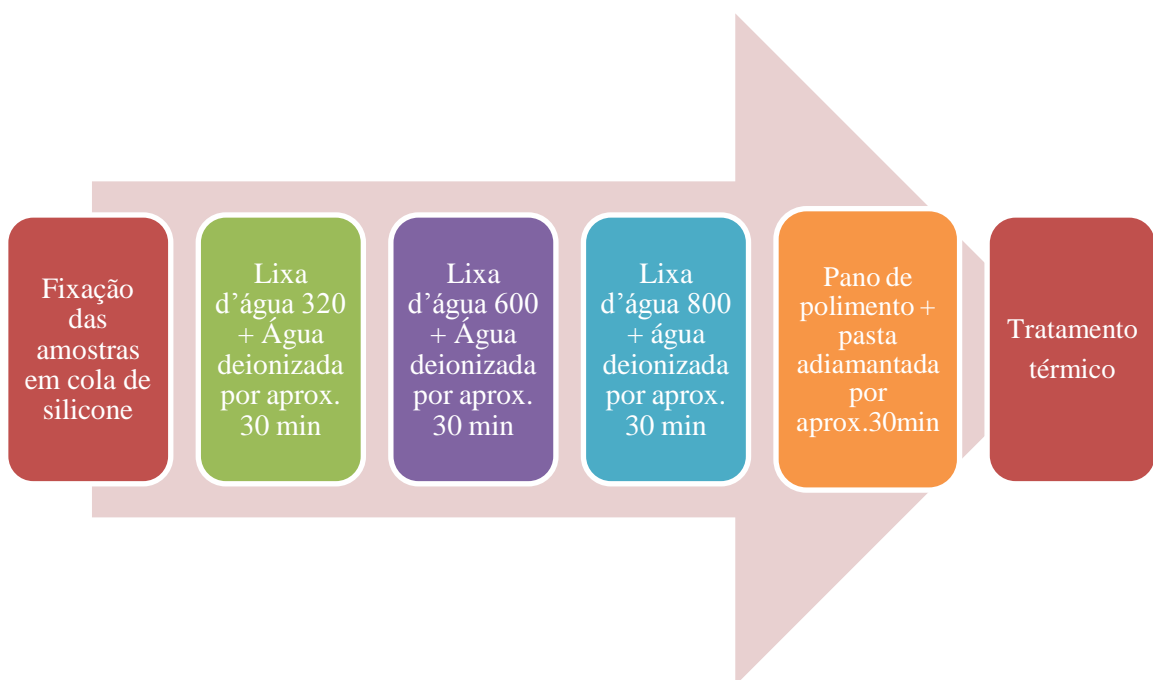


Figura 15. Fluxograma representativo do processo de polimento para análise microestrutural

5.4.3 Análises físicas: estudo densimétrico

A otimização do acoplamento magnetoelétrico extrínseco necessita fundamentalmente de uma otimização na densificação dos corpos de amostra produzidos, devido ao acoplamento mecânico entre as fases constituintes. Portanto, buscou-se realizar uma análise densimétrica detalhada utilizando uma análise comparativa entre duas metodologias diferentes. A primeira o método de Arquimedes e a segunda o cálculo através de refinamentos do difratograma de raios-X.

No método de Arquimedes aplicam-se conceitos de hidrostática, assim é possível determinar a densidade aparente de um corpo de prova através de relações entre as forças em equilíbrio quando o mesmo encontra-se imerso num fluido.

A aplicação dessa técnica é simples e com pequenas variações permite a extração de importantes resultados. Para o aferimento nesse método foi necessário o desenvolvimento de um aparato experimental. A bricolagem desse material está em maiores detalhes no apêndice 1

O método tradicional consiste em considerar seu corpo de prova como sendo isento de poros, assim a densidade aparente desse corpo obedece a seguinte equação. [24]

$$\rho = \left(\frac{m_c}{m_c - m_{ap}} \right) \rho_l \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

m_c massa do corpo

m_{ap} massa do corpo quando imerso no líquido

ρ_l densidade do líquido utilizado Álcool isopropílico

A densidade teórica dos compósitos foi calculada através da porcentagem dos pesos molares de cada fase nas amostras.

O aparato experimental desenvolvido para a realização da análise densimétrica pelo método de Arquimedes foi bricolado a partir de materiais simples e de fácil acesso. A seguir apresenta-se uma tabela com os materiais utilizados e seu respectivo custo.

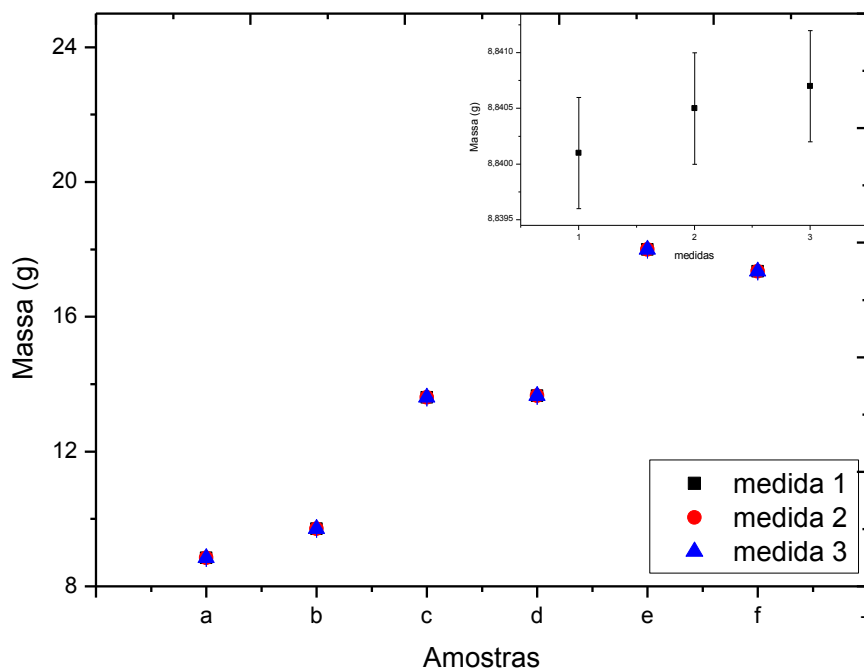
Lista de materiais	
Material	Custo (R\$)
Ralo de pia 70 mm diâmetro	3,00
Ralo de pia 35 mm diâmetro	1,00
Cano de PVC 70mm diametro 200mm de altura	5,00
Retalhos de fio de cobre AWG 23	0,00
Parafusos (03 unidades)	0,50
Arruelas (06 unidades)	0,50
Porcas (06 unidades)	0,50
Retalho de fórmica (40X70)mm	0,00
Cola (silicone)	2,00
Total	12,50

Tabela 2. Lista de materiais utilizados para a bricolagem do aparato experimental desenvolvido para a medição da densidade aparente pelo método de Arquimedes.

O processo de bricolagem iniciou-se com a marcação e confecção de rasgos nas paredes do cano de PVC para que se formassem duas colunas, criando assim um grande vão livre. Logo em seguida, colou-se um dos ralos de pia na parte superior do cano de PVC.

A cesta porta-amostra foi produzida utilizando o ralo de menor diâmetro juntamente com os retalhos de fio de cobre para que se formasse uma barca que pudesse ser fixado nas bordas superior do cano. Assim, construiu-se o corpo do aparato experimental.

Para verificar a eficiência e acurácia do aparato desenvolvido realizou-se um teste simples, selecionou-se 8 corpos de alumínio e mediu-se a massa de cada corpo em três etapas diferentes, a primeira sem o aparato experimental, a segunda colocou-se o aparato, tarou a balança e aferiu-se a massa colocando o corpo de prova na parte superior e, por fim, na terceira etapa afere-se a massa com o corpo dentro da cesta porta-amostra. O gráfico a seguir apresenta a análise realizada, da qual conclui-se que não houve diferença significativa entre as massas aferidas, pois as três diferentes medidas possuem erro menor que o erro inerente à balança.



Figura

16. Gráfico da análise experimental da acurácia do aparato experimental desenvolvido.

Para a finalização do aparato construiu-se uma pequena mesa com o retalho de fórmica, onde foram feitos três furos e os parafusos presos com o auxílio das porcas e arruelas. Devido à forma de construção essa pequena mesa tem sua altura regulável. Sua função é apoiar o Becker o qual será utilizado para mergulhar o prato pendurado no fluido escolhido, no caso álcool isoprópilico. O aparato experimental está representado na ilustração a seguir.



Figura 17. Imagem ilustrativa do aparato experimental produzido.

5.4.4 Caracterização elétrica

A caracterização das propriedades elétricas dos materiais compósitos teve como objetivo principal identificar a manutenção das propriedades da fase elétrica BTO e STO durante o processo de sinterização. Todas as caracterizações elétricas foram realizadas na estrutura experimental do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCar com a permissão da professora doutora Ducinei Garcia.

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, Assim temos

$$C = \frac{\varepsilon A}{d}, \quad \text{Equação 15}$$

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, isso 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 figura (16) abaixo:

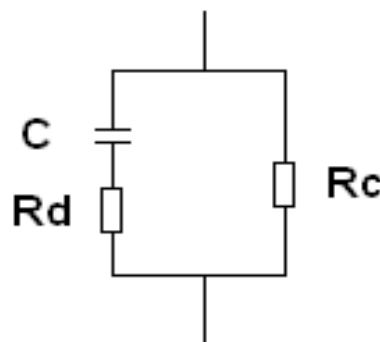


Figura 18 Circuito elétrico equivalente a um material dielétrico real.

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 $R_d C$ dada por

$$Y = Rd + \frac{1}{j\omega C} + Rc \quad \text{Equação 16}$$

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

$$Y = j\omega \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} C_0. \quad \text{Equação 17}$$

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:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' , \quad \text{Equação 18}$$

e igualando (18) e (17), tendo em conta que $\tau = RdC$ se chega a que

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 C / C_0}{1 + \omega^2 \tau^2} , \quad \text{Equação 19}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega \tau (C / C_0)}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma_c \varepsilon_0}{C_0 \omega} \quad \text{Equação 20}$$

A condutividade elétrica pode ser representada em função da temperatura pela equação 22, 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:

$$\sigma_c = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_{cond}}{k_B T}\right]. \quad \text{Equação 21}$$

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

Assim, aplicaram-se três análises: a primeira foram os ciclos de polarização elétrica versus o campo elétrico, a segunda foi o estudo da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência, e por fim analisou-se o comportamento resistivo de cada amostra. A seguir, cada análise será apresentada em maiores detalhes.

5.4.4.1 Ciclo de polarização elétrica versus campo elétrico

Aplicou-se um campo elétrico oscilante com frequências que variavam entre 100mHz até 40Hz, em temperatura ambiente, com a intenção de mapear o comportamento de polarização das amostras. O circuito utilizado para a aquisição de dados foi do tipo Sawyer-Tower [12] representado na Figura (17). Esse sistema possui um circuito eletrônico dividido em dois ramos, um resistivo onde se utiliza duas resistências ligadas em série de valores conhecidos r e r' e um segundo ramo capacitivo onde os capacitores novamente estão em série, porém apenas um dos capacitores possui valor conhecido. C e C' . Com esse circuito é possível calcular a polarização elétrica em função do campo elétrico a partir da equação. Na Figura 18, apresenta-se um desenho esquemático do aparato experimental utilizado para a medição do ciclo de polarização. Neste estudo não foi necessário o aquecimento das amostras.

$$P = \frac{V_c C}{A} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

V_c é a tensão no capacitor comercial;

C a capacitância;

A área das faces da amostras

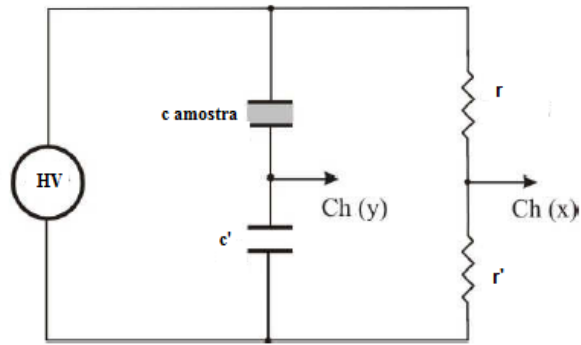


Figura 19. Desenho esquemático do circuito Sawyer-Tower referência [12]

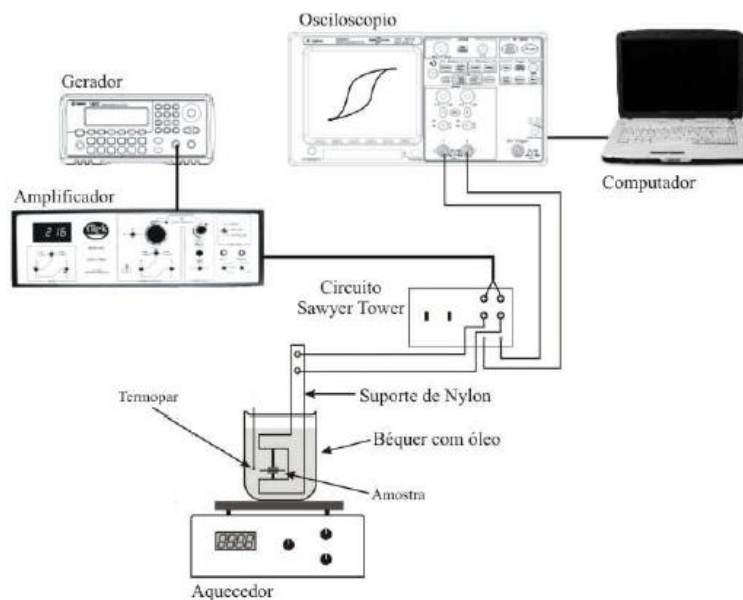


Figura 20 Diagrama do aparato experimental utilizado para a análise ferroelétrica [12]

5.4.4.2 Permissividade elétrica

A aquisição de dados da permissividade elétrica, tanto real como imaginária foram em frequências entre 100Hz e 3 MHz e com temperatura variando entre 25°C e 550°C, com taxa de subida e descida de temperatura de 2°C/min. Os dados foram obtidos através do analisador de impedâncias da Marca HP modelo HP4194A. Todos os equipamentos estão interfaciados e controlados através de um computador, como o apresentado na Figura (19). Considerando um circuito equivalente e contando com um capacitor de placas paralelas e que a espessura da

amostra seja menor que o diâmetro pode-se calcular a parte real e imaginária da permissividade elétrica através das equações

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad \text{Equação 23}$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

d é a espessura;

A é a área das faces;

ω é a frequência de excitação;

G é a condutância e B a susceptância do material sendo que a admitância complexa é dada por $Y=G+B$.

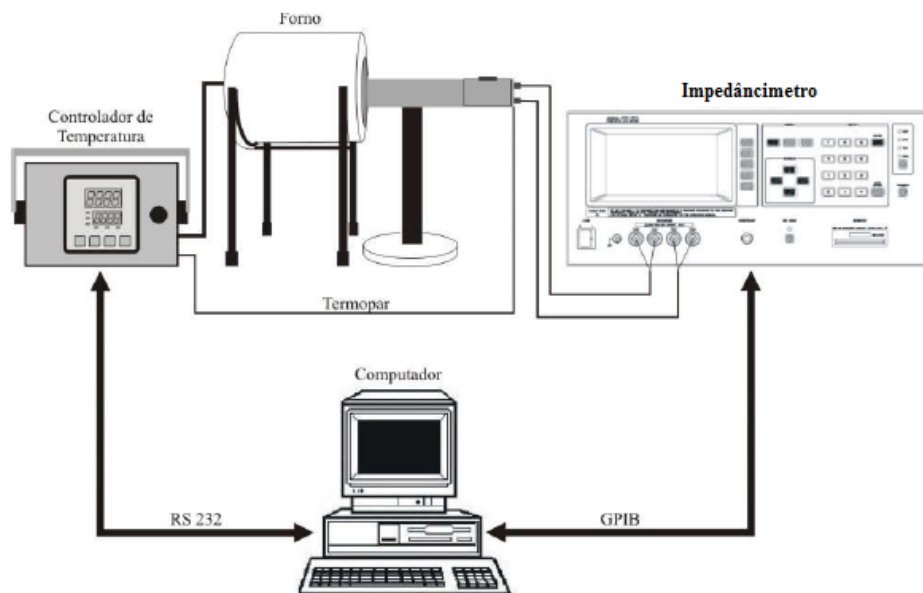


Figura 21. Diagrama do aparato experimental para a análise das permissividades [12].

5.4.4.3 Resistividade elétrica

Há duas técnicas básicas para a análise de resistividade elétrica. A primeira constitui em levantar uma curva corrente elétrica versus voltagem ($I \times V$) entre os terminais das amostras em temperatura ambiente. A Figura (20), ilustra o esquema de montagem. [7] Os dados obtidos para a análise de resistividade elétrica foram tomados com o auxílio de um eletrômetro. Daí, temos a relação dada pela equação 25. A segunda é a técnica de 4 pontos a qual não será discutida neste trabalho

$$\rho = \frac{VA}{Id} \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

V é a tensão na amostra;

A área das faces;

I corrente elétrica que percorre a amostra;

d espessura

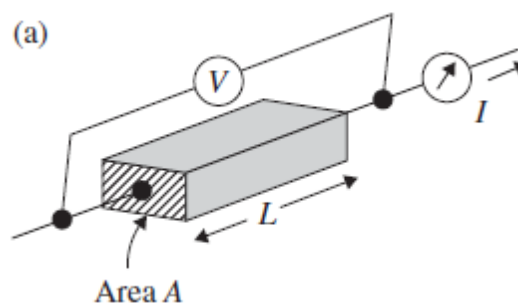


Figura 22. Desenho ilustrativo para a medição da resistividade das amostras compósitos [7]

5.4.5 *Magnetometria*

A determinação das propriedades magnéticas, como, a susceptibilidade magnética foram aferidas com o apoio do prof^o Dr. Adilson e seu aluno de doutorado Alexandre. As medidas foram realizadas pelo método de extração utilizando o equipamento PPMS 6000da Quantum Design. Sabe-se, através da lei de Faraday que ao se deslocar um material magnético no interior de uma bobina de fios gera-se uma corrente elétrica induzida. Através desse sinal é possível efetuar as medidas de magnetização. A amplitude do sinal está diretamente ligada à velocidade de extração e movimentação da amostra. Portanto aplicou-se uma velocidade de aproximadamente 10cm/s.[26]

Os resultados e discussões sobre essa técnica estão apresentados no próximo capítulo

5.4.6 *Acoplamento magnetoelétrico*

Existem diversas maneiras de se medir o acoplamento magnetoelétrico em materiais multiferroicos. Um dos métodos é conhecido como estático, onde o sinal de acoplamento ME é medido com função do crescimento do campo magnético DC utilizando um impedancímetro. Porém, durante o processo de polarização da amostra, pode ocorrer um acúmulo indesejável de cargas nos contornos de grãos, o que acarretaria um erro durante a realização da medida.

Outro método é conhecido como quase-estático, onde o campo magnético varia com o tempo num regime quase-estático e o sinal de acoplamento ME varia também com o tempo. Contudo, esse método também não consegue evitar o acúmulo de cargas na interface entre os grãos.

O método dinâmico acrescenta um campo magnético AC ao método quase-estático, ou seja, continua um campo magnético variando. Nesse método o campo magnético AC impede que as cargas elétricas se acumulem na interface entre os grãos proporcionando uma resposta ME livre de erros devido ao acúmulo de cargas. [25]

O aferimento do acoplamento magnetoelétrico foi realizado no aparato experimental desenvolvido por Alexandre José Gualdi, do grupo de supercondutividade e magnetismo (GSM), sendo que a técnica aplicada baseia-se no método. Para o aferimento do efeito magnetoelétrico levanta-se uma curva do tipo (H x V) onde H é o campo magnético DC e V é a tensão medida nas amostras. Para esse levantamento fixa-se uma intensidade e uma frequência no campo magnético AC. [26]

Supondo que a voltagem induzida na amostra dependa apenas do campo magnético externo aplicado temos:

$$V \propto (\text{const} + \alpha H + \beta H \cdot H + \dots) \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

α coeficiente linear ME

β coeficiente quadrático ME

E que o campo magnético se comporta como uma superposição do campo estático e do campo oscilante da forma:

$$H = H_0 + h_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 27}$$

Substituindo a equação (29) em (28) e expandindo em séries de potência,

Sendo $\left(\frac{h_0}{H}\right) \ll 1$

$$V = \frac{H^4}{8} \left(\frac{8\alpha}{H^3} + \frac{16\beta}{H^2} + \dots \right) \left(\frac{h_0}{H} \right) \quad \text{Equação 28}$$

aplicando a diferencial da voltagem pelo campo.

$$\left(\frac{dV}{dH}\right) h_0 = h_0(\alpha + 2\beta H + \dots) \quad \text{Equação 29}$$

Chegamos assim na relação final para o acoplamento ME

$$\alpha_{ij} = \frac{V}{h_0 d} \quad \text{Equação 30}$$

O sistema foi montado sobre um magnetômetro de amostra vibrante, o qual é constituído de duas bobinas de helmholtz, que produzem um campo magnético DC que pode de amplitude entre 0 e 10000 Oe. Para a aplicação do campo magnético AC, foi construída uma bobina de helmoltz auxiliar com núcleo de poliacetal com enrolamento de fios de cobre e podendo gerar um campo magnético AC, com amplitude de 8Oe e frequência de 2000Hz. A medição da corrente AC e da tensão induzida foi realizada com o auxílio de um amplificador do tipo Lock-in. Todo o sistema é monitorado por um computador. [26]

As amostras foram preparadas depositando prata nas suas faces formando assim um pequeno capacitor de placas paralelas, em seguida fios de cobre foram colados nessas faces com epóxi prata.

6 Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os principais resultados e caracterizações realizadas nos materiais compósitos. Primeiro buscou-se a caracterização das fases constituintes, elétrica e magnética, em seguida a caracterização dos compósitos. A caracterização seguiu os procedimentos da seção anterior.

6.1 Propriedades estruturais e microestruturais das fases constituintes

Os pós-precursores das fases magnética e elétrica os quais foram obtidos pelo método Pechini foram submetidos a análise de difração de raio-X, conforme discutido na seção (5). Nas figuras (21 a 23) abaixo, estão apresentadas os perfis de difração para o BaTiO_3 , SrTiO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ respectivamente:

A primeira análise realizada foi formação de fase. Pode-se observar que para o BaTiO_3 houve a criação de fases espúrias, indicadas na figura (21) pelo símbolo asterisco, e identificadas como BaCO_3 ; para a fase magnética $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ também observou-se a presença de fases espúrias de LaCO_2 . Já para o SrTiO_3 não houve a formação de fases espúrias. Os parâmetros de rede, a estrutura cristalográfica, a densidade, o tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer e, por fim, a ficha cristalográfica utilizada para a identificação das fases constituintes encontram-se resumidas nas tabelas (5-7). Os parâmetros foram refinados através do método de mínimos quadrados com o auxílio de um programa computacional.

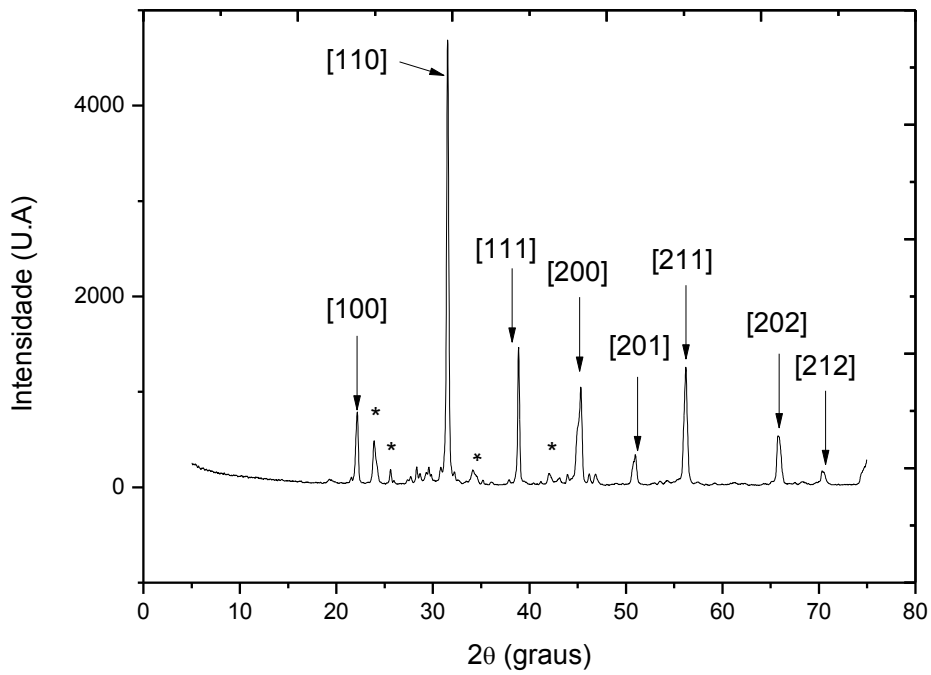


Figura 23. Difratoograma de raio-X com picos indexados da fase ferroelétrica BaTiO₃, as fases espúrias, neste caso carbonato de bário estão indicadas por *.

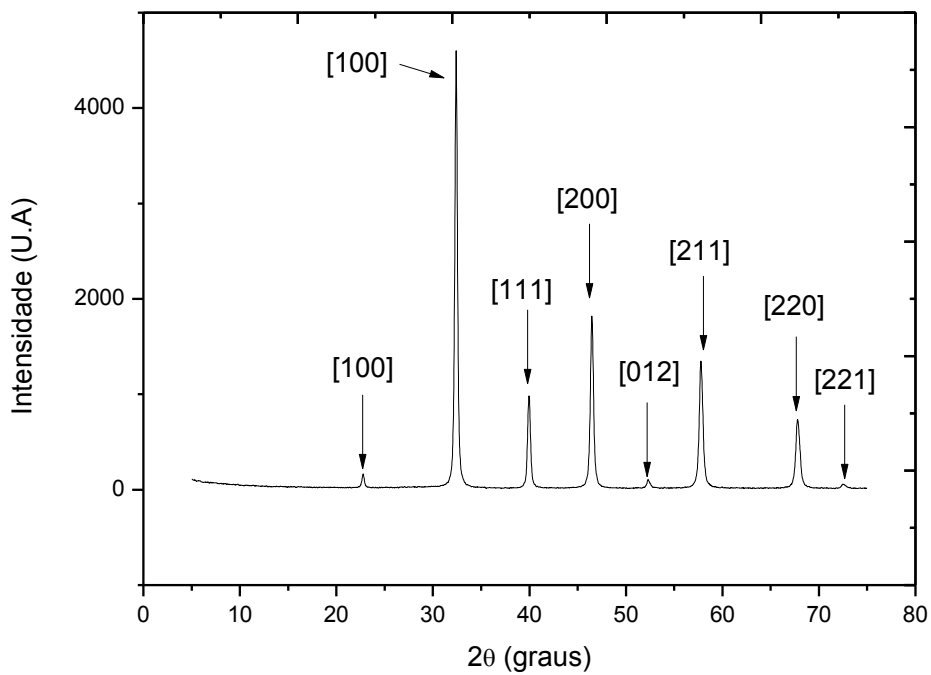


Figura 24. Difratoograma de raio-X com picos indexados da fase paraelétrica SrTiO₃

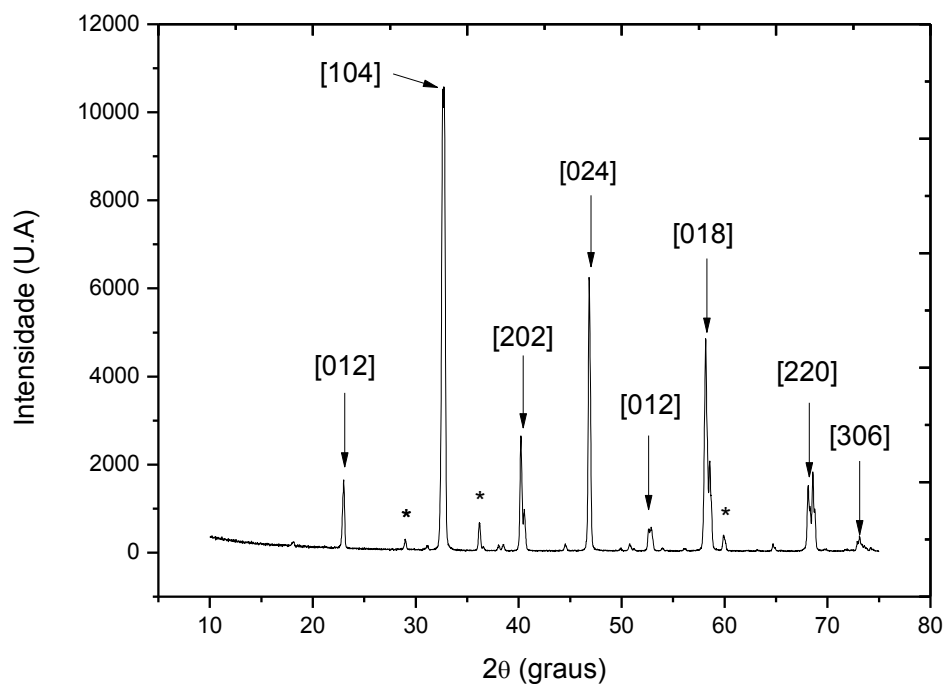


Figura 25. Difratoograma de raio-X com picos indexados da fase magnética $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ as fases espúrias estão indicadas por *.

BTO

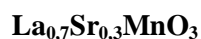
Parâmetros de rede			Sistema	Densidade	Tamanho de cristalito	PDF
A (nm)	B (nm)	C (nm)	Tetragona 1	6017,8 (kg/m ³)	84,105 (nm)	89-1428
0,400	0,400	0,41				

Tabela 3. Parâmetros refinados da fase ferroelétrica BaTiO₃

STO

Parâmetros de rede			Sistema	Densidade	Tamanho de cristalito	PDF
A (nm)	B (nm)	C (nm)	Cúbico	5116,1(kg/m ³)	69,091(nm)	74-1296
0,391	0,391	0,391				

Tabela 4. Parâmetros refinados da fase elétrica SrTiO₃



Parâmetros de rede			Sistema	Densidade	Tamanho de cristalito	PDF
A (nm)	B (nm)	C (nm)	Romboédrico	6.237,3(kg/m ³)	173,572(nm)	89-8093
0,411	0,411	1,49				

Tabela 5. Parâmetros refinados da fase magnética La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃

A seguir apresenta-se os resultados dos materiais compósitos. Pode-se observar através dos difratogramas de raio-x, que as fases ferroelétricas e ferromagnéticas foram mantidas para os compósitos de (15/85) LSMO/BTO e (10/90) LSMO/BTO, com tratamento térmico de 1250°C/2h, figura(24). Claramente observou-se um menor pronunciamento dos picos pertencentes ao LSMO, isso se deveu a menor porcentagem em massa da fase em questão. Já para o compósito (10/90) LSMO/STO, figura (25), não é possível definir claramente os picos referentes às fases constituintes, pois, as estruturas cristalográficas apresentam-se idênticas. Conforme discutido na seção (5.1), ambas as fases possuem estrutura perovskita, e neste caso não foi possível identificar as fases constituintes. É importante notar que não se observa na difração de raios-X das amostras compósitas a formação de fases espúrias. Isso, juntamente com os picos estreitos bem definidos e sem deslocamentos em ângulo não indica a ocorrência de reação entre as fases constituintes do compósito, ou interdifusão atômica entre as mesmas. A integridade das fases constituintes do compósito é um ponto importante para a viabilidade do material. Entretanto, tal resultado não pode ser tido como comprovação definitiva da integridade das fases, já que a proporção de manganita presente nas amostras já era pequena inicialmente. Se apenas uma fração dela reagia com o ferroelétrico, o resultado poderia ser indetectável pela difratometria de raios-X, devido a sua baixíssima proporção na amostra. A não observação dos picos da manganita no compósito

(10/90) LSMO/STO pode, de fato, ser interpretada como se a manganita tivesse sido absorvida pelo titanato de estrôncio ao ponto de não se observarem os picos da manganita, ainda que os picos do titanato não apresentem alterações perceptíveis.

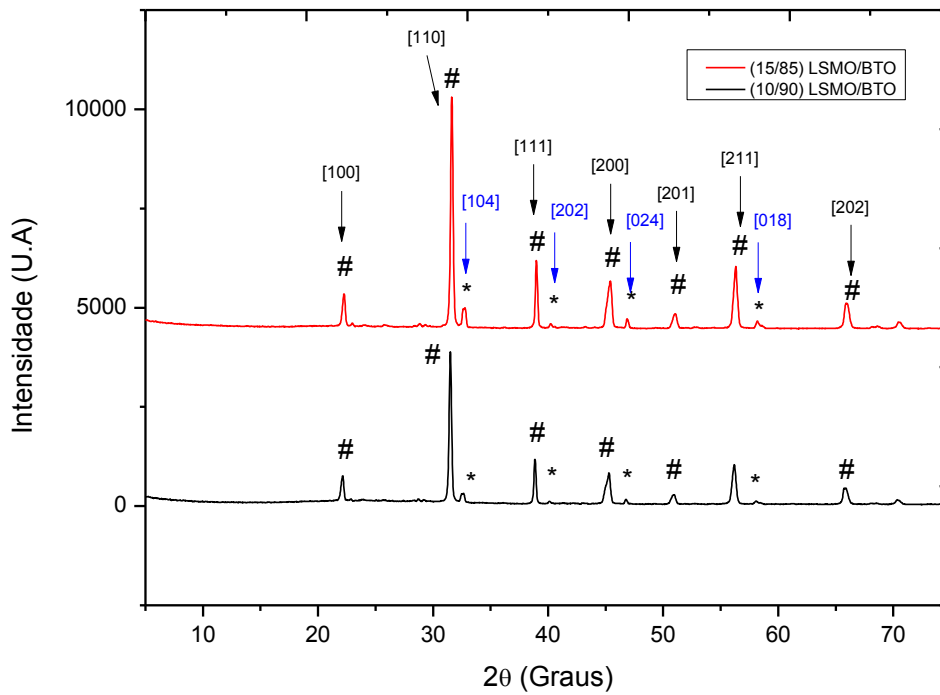


Figura 26. Difratoograma de raio-X com picos indexados para o compósito (15/85) LSMO/BTO, linha vermelha e (10/90) LSMO/BTO linha preta, (1250°C/2h) os símbolos * indicam a fase LSMO e o símbolo # indicam a fase BTO.

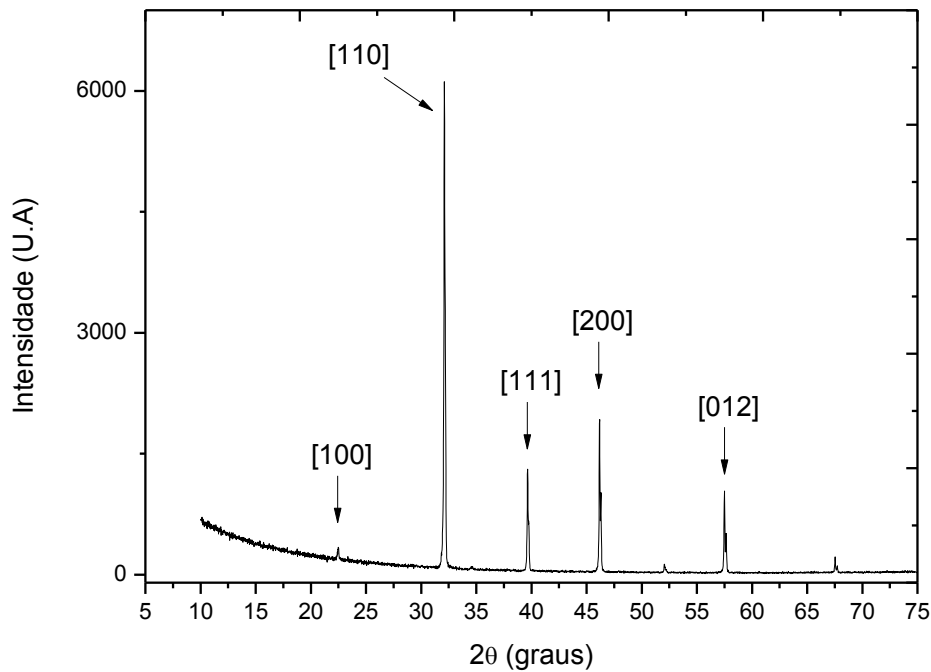


Figura 27 Difratoograma de raio-X para o compósito (10/90) LSMO/STO

A seguir, apresentam-se as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se o método de aquisição de elétrons retro-espalhados, objetivando a distinção entre as fases presentes. Tal distinção é possível através do contraste, em tons de cinza, gerado entre os grãos das fases distintas. Das imagens obtidas pode-se observar que os resultados da análise microestrutural apontam para o compósito LSMO/STO uma ótima densificação, e a predominância da fase ferroelétrica. Porém, apresentam grãos com diâmetros superiores aos valores calculados pela equação de Scherrer [21]. Já para os compósitos LSMO/BTO os resultados apontam comprovam uma menor densificação dos corpos de prova, neste caso, a utilização da técnica dos elétrons retro-espalhados permitiu identificar as fases constituintes, porém, o tamanho de grãos observado apresenta uma maior concordância com os valores obtidos pela equação de Scherrer. Os resultados de microscopia mostram grãos bem formados e com contornos bem definidos, corroborando os resultados da difratometria de raios-X no sentido de que não houve interdifusão entre a mangnita e os titanatos.

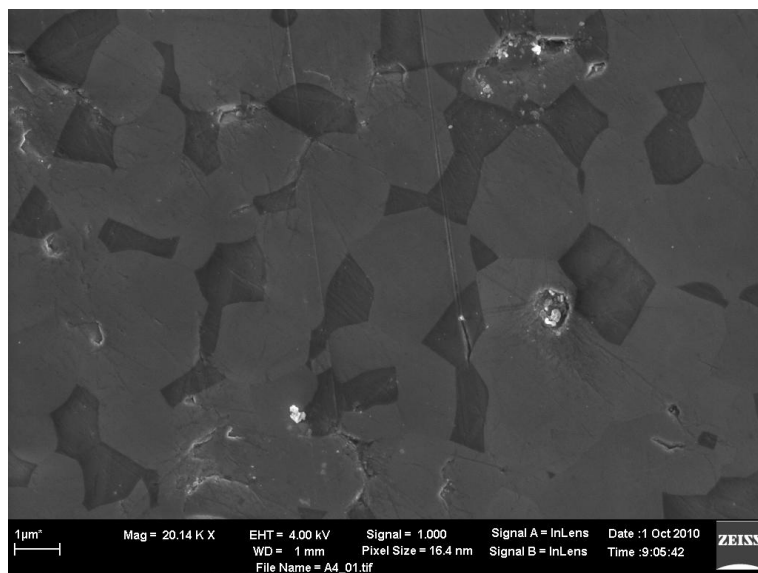


Figura 28 Imagem de FEG do compósito LSMO/STO

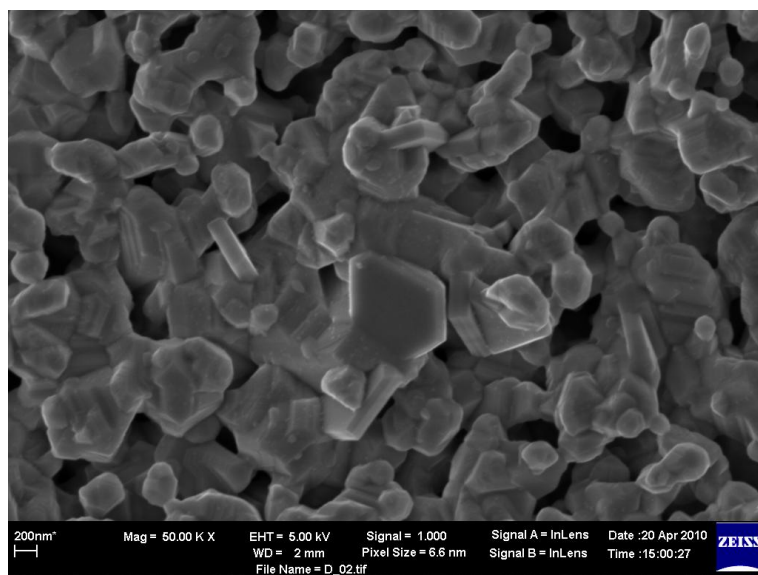


Figura 29. Imagem de FEG do compósito (15/85) LSMO/BTO amostra não polida

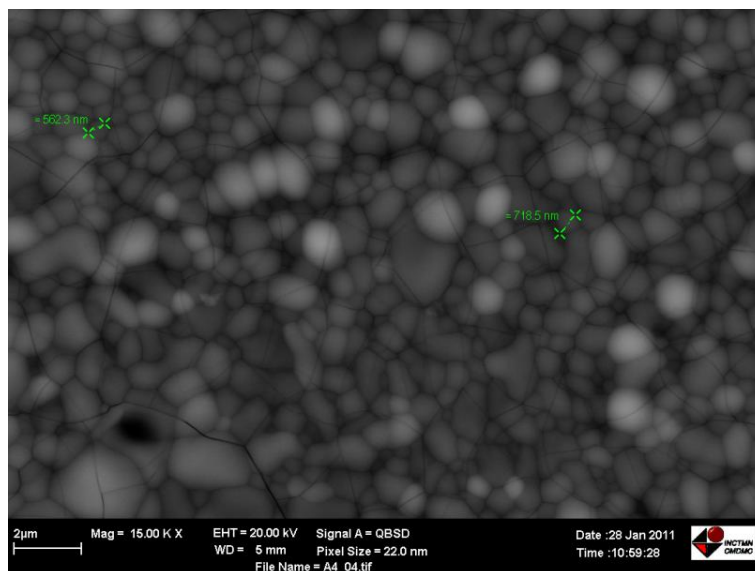


Figura 30. Imagem de FEG do compósito (10/90) LSMO/BTO, sinterização 1250°C/2h

Terminada a análise estrutural e micro estrutural das amostras pode-se concluir, através do difratograma de raio-X que as fases puras de BaTiO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ apresentam pequenos picos de fases espúrias, advindas principalmente dos materiais precursores e que tais fases não permanecem quando as amostras dos compósitos são conformadas. Na próxima seção apresentam-se os resultados da análise densimétrica dos compósitos.

6.2 Análise densimétrica

A densidade relativa dos materiais foi calculada através do método de Arquimedes e os resultados comparados com a densidade calculada através dos difratogramas de raio-X segundo o método anteriormente discutido. Os resultados para os compósitos LSMO/STO não estão apresentados na forma de gráficos, pois não houve variação no processo de sinterização, que foi o de 1250°C/4h, já que o estado de otimização das condições de densificação foram alcançados, o valor aferido foi de 96,2% de densidade relativa.

Já para os compósitos de LSMO/BTO foram realizadas diversos estudos sobre rotas de sinterização. Primeiro buscou-se um aumento na temperatura de sinterização deixando fixo o

tempo de 2 horas, assim, variou-se a temperatura entre 1150°C e 1350°C, figura (29). Em seguida, realizou-se um aumento no tempo de sinterização para 4 horas, porém se optou por uma diminuição da temperatura também, neste caso a temperatura variou entre 950°C e 1050°C, figura(30). Essa variação na rota de sinterização teve dois objetivos complementares, o primeiro é obter valores de densidade relativa dentro da faixa ideal que é acima de 95%, e o segundo evitar ao máximo a possibilidade de difusão entre as fases constituintes.

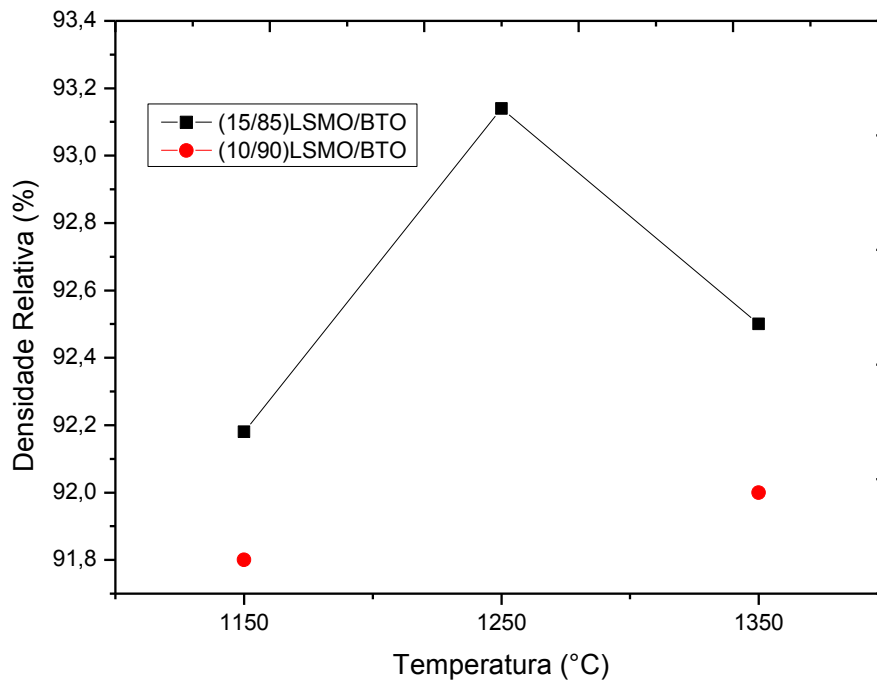


Figura 31. Gráfico da densidade relativa em função da temperatura para os compostos,. Tempo de sinterização: 2 horas.

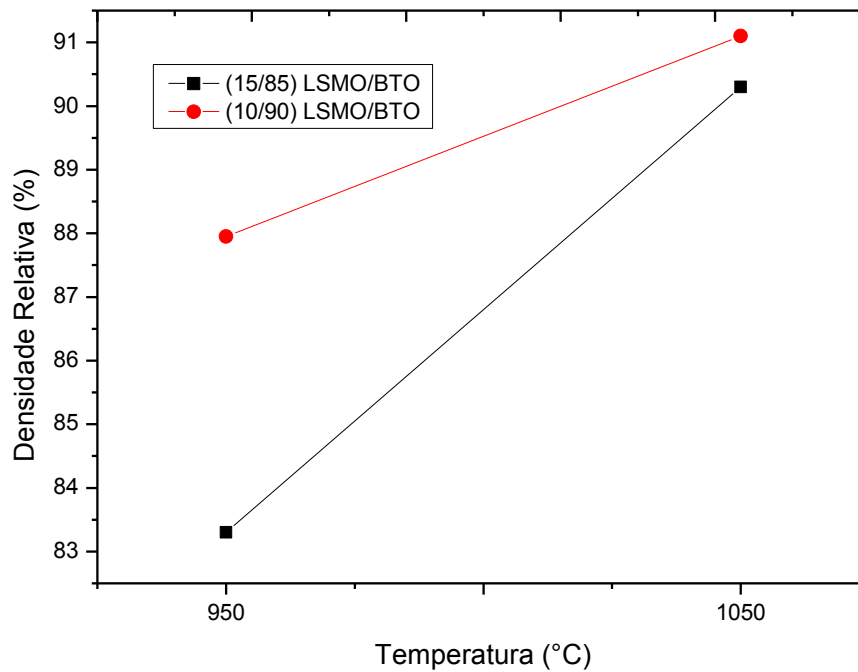


Figura 32. Gráfico da densidade relativa em função da temperatura para os compósitos LSMO/BTO, Tempo de sinterização: 4 horas

Os valores aferidos para os compósitos LSMO/BTO, em ambas as proporções não obtiveram valores de densidade relativa superiores a 93% o que exclui essas amostras da zona de otimização de densificação que deve ser superior a 95%. Conseqüentemente, as amostras não apresentam condições otimizadas para o efeito ME extrínseco, devido, principalmente, a perdas no acoplamento mecânico entre as fases. Mas não exclui as amostras de análises futuras.

Com as análises experimentais realizadas até este ponto, A expectativa era que os compósitos caminhavam para a obtenção do acoplamento magnetoelétrico

6.3 Análise da resistividade.

A análise da resistividade nos compósitos foi realizada conforme apresentado anteriormente na seção (5.4.4.3). A curva I versus V apresentada na figura (31), indica através de uma análise experimental de regressão linear o valor da resistividade para as amostras de LSMO/STO na proporção 10/90 e para as amostras de LSMO/BTO nas proporções 10/90 e 15/85.

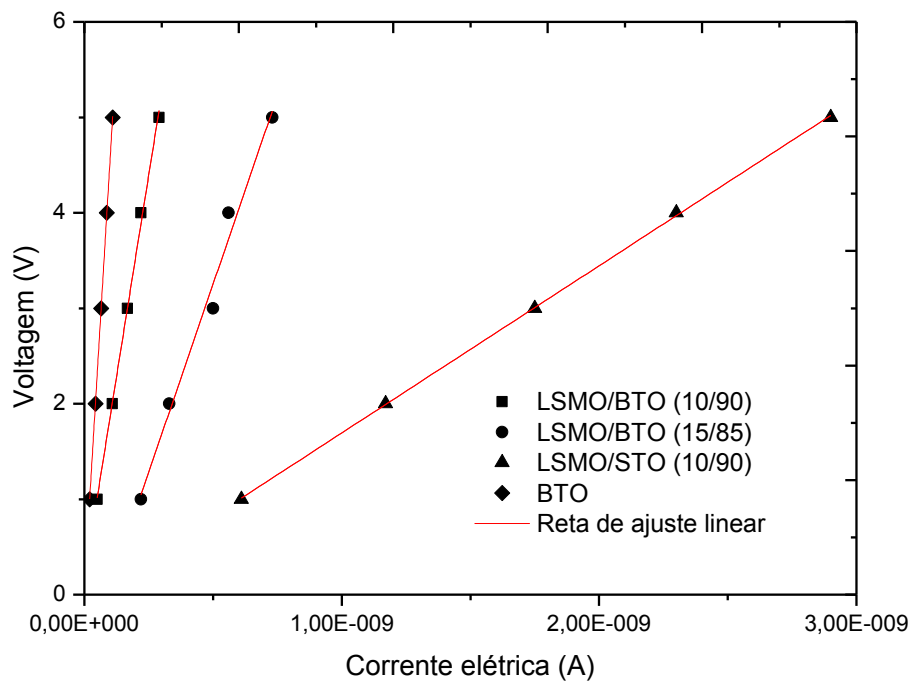


Figura 33. Gráfico da corrente elétrica versus voltagem.

Já para os compósitos os resultados estão apresentados na tabela abaixo

Material	Resistividade ($\Omega.m$)
LSMO+ BTO (15/85)	$3,44 \times 10^7$
LSMO +BTO (10/90)	$1,15 \times 10^8$

LSMO+STO (10/90)	$1,26 \times 10^7$
BTO	$2,8 \times 10^8$

Tabela 6. Resultados da análise de resistividade para as amostras compósitas

Os resultados mostram uma diminuição na resistividade das amostras compósitas em relação ao valor experimental das fases elétricas BTO. Esse resultado já era esperado, uma vez que a manganita apresenta uma condutividade muito superior a do titanato. Tal influência fica mais evidente quando analisamos as amostras de LSMO/BTO, pois as duas concentrações apresentam praticamente uma ordem de grandeza a menos na resistividade e a variação na concentração em massa é apenas de 5%. A figura (24) corrobora a identificação da concentração de massa das fases constituintes, pois pode-se observar que os picos referentes a LSMO diminuem de intensidade conforme a concentração escolhida de (15/85) para (10/90).

6.4 Análise dielétrica

O comportamento da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, para frequências de 1, 10, 100 kHz e 1MHz, da fase elétrica BTO e dos compósitos são discutidos nesta seção. O material STO não será mais estudado, pois, em temperatura ambiente, o mesmo apresenta um comportamento paraelétrico, conforme discutido na seção (5.1) o exclui da possibilidade de apresentar o efeito piezoelétrico e, conseqüentemente, não apresenta condições para o acoplamento magnetoelétrico via acoplamento mecânico.

O estudo da permissividade inicia-se com o titanato de bário na fase pura. Na figura (32), pode-se observar um máximo da componente real da permissividade à temperatura de

$T_m = 126,5^\circ\text{C}$, para a medida feita na frequência de 10kHz. Essa temperatura representa a temperatura crítica da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e está de acordo com os valores teóricos. Ao analisar o comportamento da permissividade (real) em função da frequência, na figura (33) pode-se observar que não há variações na temperatura crítica encontrada, o que é esperado para um material de fase única. Contudo, observando o comportamento, na região de temperatura entre 400°C e 500°C pode-se observar uma anomalia no comportamento, indicada pela dispersão das linhas relativas a parte real da permissividade a baixas frequências, 1 e 10 kHz. Tal anomalia deve-se, principalmente, a efeitos condutivos no corpo de amostra, neste caso causado, possivelmente pela baixa densidade relativa, $\sim 88\%$ do corpo de amostra. Apesar, da presença das anomalias apontadas pode-se concluir que o BTO sintetizado apresenta condições satisfatórias quanto ao seu caráter dielétrico.

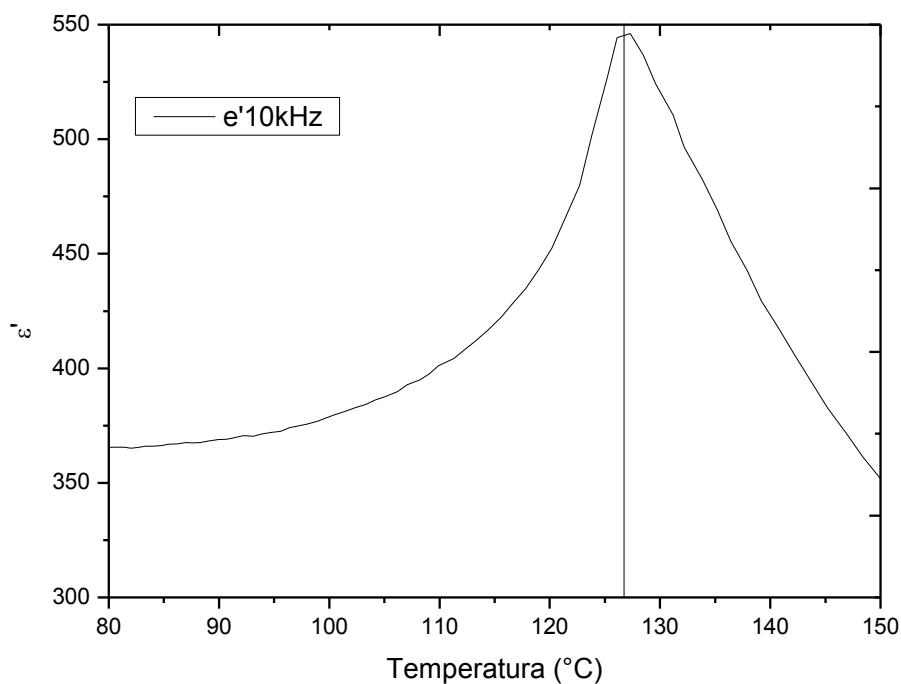


Figura 34. Gráfico da parte real da permissividade elétrica para BaTiO₃ puro em 10kHz

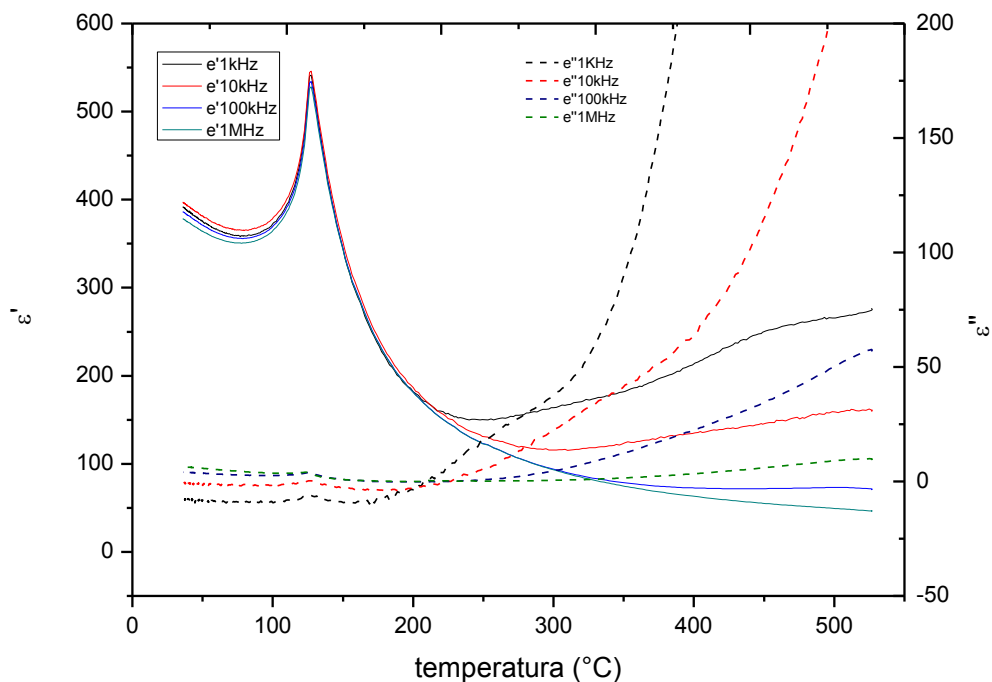


Figura 35. Gráfico da parte real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da permissividade elétrica para BaTiO3 em função da frequência.

Concluída a análise para a fase ferroelétrica pura e observando que suas propriedades estão de acordo com a literatura, passemos à análise dos compósitos multiferroicos, A amostra escolhida foi (15/85) LSMO/BTO, com densidade relativa de aproximadamente 93%. Na figura, (34) pode-se observar que a temperatura máxima de transição ferroelétrica continua em, aproximadamente, 125°C, embora o pico referente a essa transição encontre-se muito menos pronunciado e muito largo. Analisando o comportamento dielétrico em função da frequência, figura (35) a temperatura ambiente observa-se uma grande redução nos valores da permissividade elétrica, se comparados com o BTO puro. Tal variação é um comportamento esperado devido, principalmente, à propriedade de conectividade dos compósitos. Contudo, no material compósito, a anomalia observada em baixas frequências para o material puro,

apresenta-se muito mais pronunciada, chegando a ultrapassar o valor de permissividade encontrado para a temperatura de transição de fase. Conforme discutido anteriormente, esse comportamento deve-se a condutividade dc do material, porém, diferentemente do material puro, a densidade não mais se apresenta como fator predominante, mas sim a condutividade da material magnético em questão. Além disso, uma possível difusão entre as fases constituintes, que segundo [27] é facilitada nesse tipo de material devido à semelhança na estrutura cristalina, também poderia explicar tal efeito. A interdifusão entre os íons Ba, Sr e La é grande, devido a sua semelhança química, possibilitando a troca de posições na rede cristalina durante o processo de sinterização da amostra, contribuindo com a não manutenção da fase ferroelétrica e, conseqüentemente, prejudicando a obtenção do acoplamento magnetoelétrico. Entretanto, a caracterização prévia dos nossos compostos não apresenta indícios de interdifusão entre as suas fases constituintes, o que nos leva a concluir que a condutividade da manganita deva ser o principal responsável pela degradação das propriedades dielétricas nos compósitos.

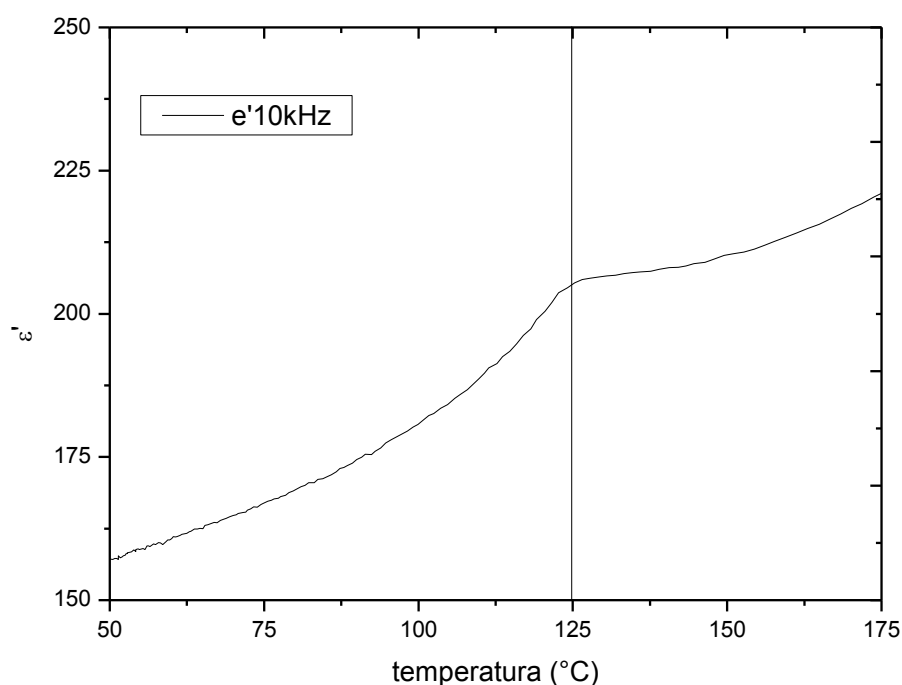


Figura 36. Gráfico da parte real da permissividade elétrica para (15/85) LSMO/BTO puro em 10kHz

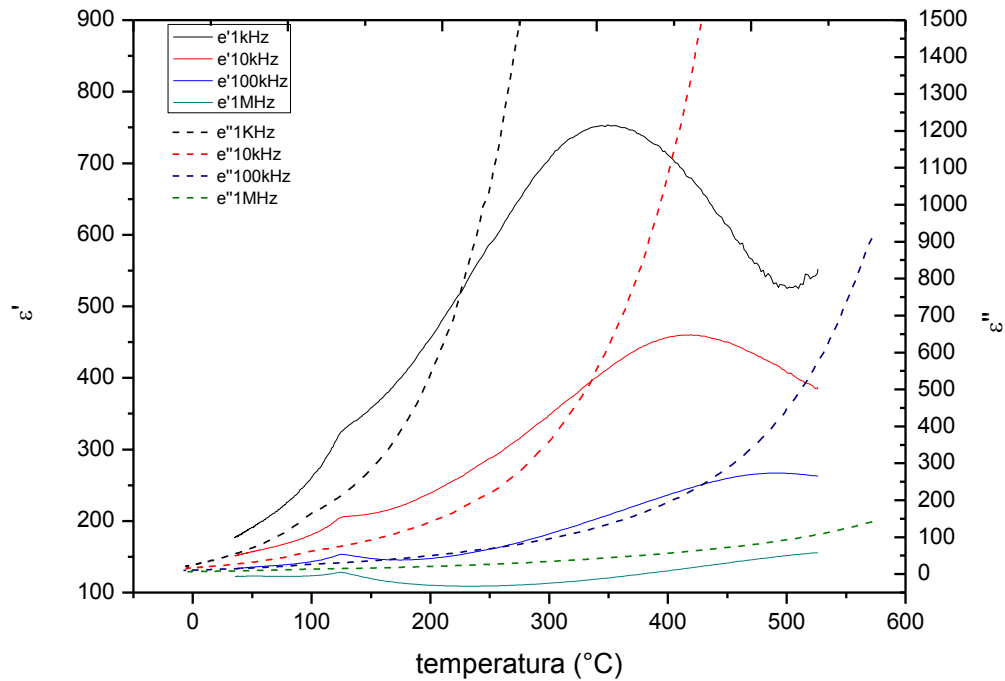


Figura 37. Gráfico da parte real (linhas sólidas) e imaginária (linhas tracejadas) da permissividade elétrica para (15/85) LSMO/BTO em função da frequência

Em geral, observamos que as propriedades dielétricas dos materiais compósitos são determinadas pelas propriedades elétricas de seus constituintes. Porém, esses mesmos compósitos apresentaram características típicas de difusão entre as fases, o que neste caso foi determinante para o prosseguimento do trabalho. A seguir, apresentam-se as análises ferroelétricas que tem como intuito corroborar as análises já realizadas.

6.5 Análise ferroelétrica

A dependência entre a polarização elétrica e campo elétrico para a fase pura, BTO, e para os compósitos foram analisadas para a frequência de 10Hz e estão apresentadas na figura(36),

Observa-se claramente que devido à condutividade dc dos materiais o campo elétrico de saturação não foi alcançado. Conforme discutido anteriormente, no caso da fase pura tal resultado advém da condição não otimizada de sinterização. Já para o caso dos compósitos observa-se que as propriedades condutivas da fase magnética apresenta-se como fator predominante, prejudicando e muito, as características ferroelétricas dos materiais. Um fator secundário que também altera as propriedades elétricas nos compósitos é a densificação das amostras que se encontram fora dos valores que otimizariam o acoplamento. Por último, não se pode deixar de destacar a possibilidade da ocorrência de uma pequena interdifusão entre as fases apontados pela referencia [27]. Porém, análises mais apuradas de difratometria de Raio X seriam necessárias. Os resultados de parâmetros importantes como o campo elétrico de saturação, campo coercitivo e polarização remanescente estão apresentados na tabela(6)

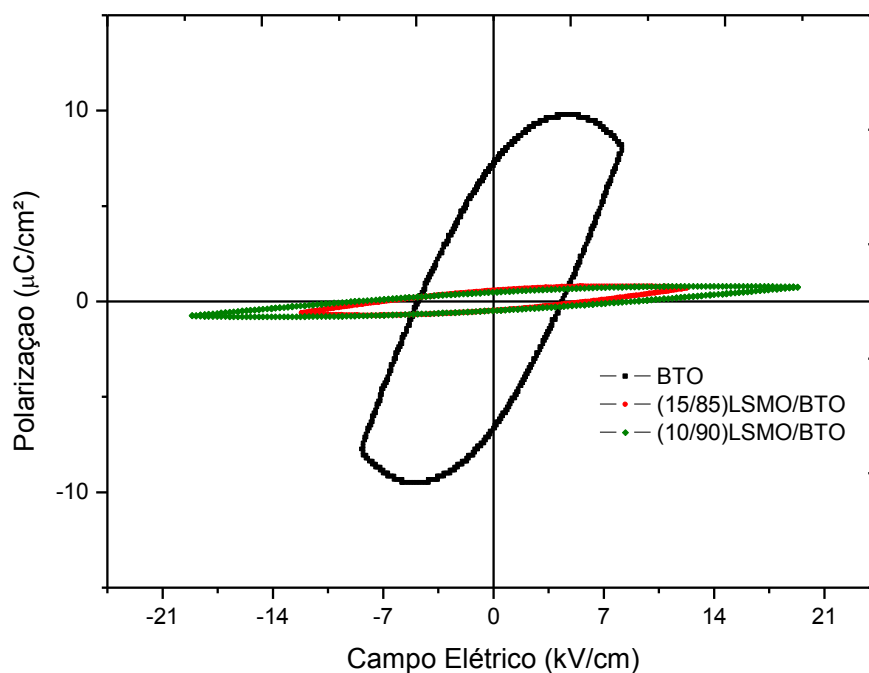


Figura 38. Gráfico do laço de histerese.

Amostra	Polarização remanescente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo de saturação (kV/cm)	Campo Coercitivo (kV/cm)
BTO	7,12	8,62	4,36
(15/85)LSMO/BTO	0,58	12,27	5,88
(10/90) LSMO/BTO	0,48	19,39	8,45

Tabela 7. Resumo dos resultados extraído da figura (36) sobre as propriedades ferroelétricas das amostras.

6.6 Análise magnética

A seguir apresentam-se os resultados obtidos da análise da susceptibilidade magnética em função da temperatura ao qual foi submetido a amostra na proporção 15/85 LSMO/BTO.

A medida foi feita em um susceptômetro PPMS com um campo aplicado DC zero e excitação AC de XX Oe.

Do gráfico podemos observar que o material manteve sua característica ferromagnética e que a temperatura de transição de fase $T_c \sim 375$ K está em acordo com os valores teórico encontrados na literatura.[16] A transição magnética relativamente larga é esperada pela ausência de campo DC aplicado. O resultado apresentado na Figura 41 não indica dupla transição, nem uma significativa deterioração das propriedades magnéticas da manganita. Considerando que as propriedades magnéticas da manganita são fortemente dependentes da sua composição química e estrutura cristalina [15], o fato da medida magnética não ter sofrido alteração no compósito é uma forte indicação de que, de fato, não houve significativa reação entre os constituintes do compósito. Quando se pensa que as propriedades magnéticas independem de percolação magnética ou da densificação da amostra, conclui-se que são esses os fatores que afetam as propriedades dielétricas do compósito. Assim, esses efeitos afetariam apenas as propriedades dielétricas do compósito, como observado, enquanto alterações químicas e/ou estruturais dos constituintes deveriam afetar as propriedades dielétricas e magnéticas também.

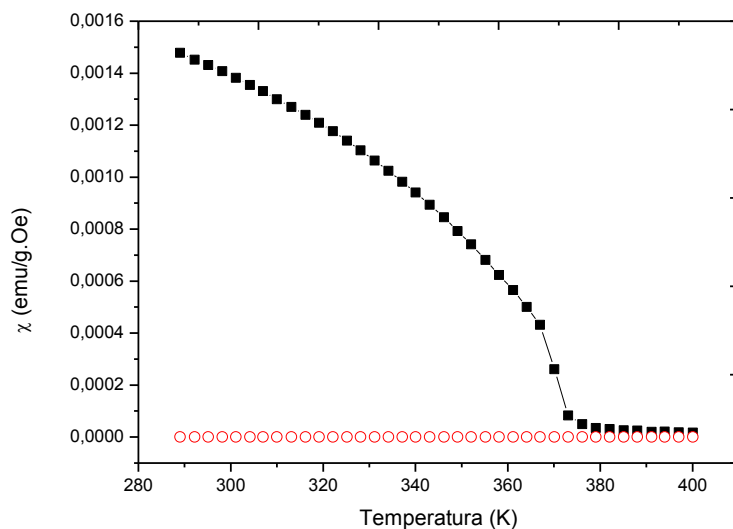


Figura 39. Gráfico da Susceptibilidade em função da temperatura para o compósito 15/85 LSMO/BTO

A técnica de polarização aplicadas aos compósitos foi a aplicação de um alto campo elétrico, em torno de 3kV/mm, com a amostra imersa em óleo de silicone a uma temperatura de aproximadamente 80°C, por volta de 30 min. Procedimento esse apontado como suficiente para a polarização elétrica do titanato de bário puro [16]. Porém, com os materiais compósitos não se obteve sucesso. Os resultados acima contribuem para um melhor entendimento sobre a não polarização dos compósitos escolhidos, pois pode-se verificar que as propriedades ferroicas foram destruídas devido à condutividade das amostras. Conseqüentemente a observação do acoplamento magnetoelétrico não foi possível, uma vez que a polarização dos compósitos é uma condição necessária para tal observação.

Portanto, temos que: o processos condutivos, densificação fora de valores de otimização e os possíveis difusivos ocorridos durante o processo de sinterização escolhido, não corroborou a manutenção das propriedades elétricas e magnéticas dos compósitos, causando assim prejuízos à obtenção do estado polarizado e conseqüentemente o efeito ME.

7. Considerações finais

O presente estudo teve como objetivo principal a síntese e a caracterização de materiais compósitos cerâmicos que apresentassem o acoplamento magnetoelétrico extrínseco. Assim, buscou-se materiais ferroelétricos e ferromagnéticos com propriedades eletrostritiva e magnetostritiva, pois esperava-se um acoplamento mecânico entre as fases. Os materiais propostos foram o titanato de bário (BTO), titanato de estrôncio (STO) e a manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSMO). A rota de síntese escolhida foi o método Pechini, pois o mesmo apresentou boas condições de homogeneização de formas e tamanho de grãos. O tipo de conectividade escolhido foi a particulada, (3-0). Para a conformação das amostras foram escolhidas duas proporções, em massa, das fases, uma (10/90) a outra (15/85), na qual a fase dominante é a fase ferroelétrica. Essa escolha deve-se, principalmente, as características condutivas da fase magnética. Por fim, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de sinterização que busca maximizar as condições de densificação e minimizar as possíveis difusões entre as fases.

Feitas as amostras partiu-se para a caracterização das mesmas, a metodologia aplicada permitiu uma caracterização das propriedades estruturais e físicas como: densificação, elétricas e magnéticas dos compósitos. Os principais resultados obtidos apresentam que após o processo de sinterização as fases magnéticas e elétricas se mantiveram nos compósitos e as diferentes proporções também foram observadas. Os valores de densidade relativa obtidos, aproximadamente 93%, foram avaliados como altos, porém, ainda se mantiveram fora dos valores esperados para a maximização do acoplamento ME, que são acima de 95%. Ao se analisar a resistividade dos compósitos, pode-se notar que a fase magnética possui grande influência, pois, as variações em valores são de uma ordem de grandeza analisando apenas a variação das proporções em massa no compósito. Quando se iniciou as análises do

comportamento dielétrico e ferroelétrico pode-se avaliar uma significativa depreciação das propriedades em comparação com amostras da fase ferroelétrica pura, provocando assim uma dificuldade adicional ao estudo, pois sem garantir a integridade das propriedades elétricas não foi possível a polarização elétrica das amostras compósitas, e conseqüentemente, impossibilitou a observação do efeito ME. Tal dificuldade pode ser tanto intrínseca do titanato de bário, que por si só apresenta certos desafios para ser polarizado, como pode estar relacionada à porosidade da amostra ou as propriedades condutivas da fase magnética (manganita). Também devemos considerar que a afinidade química entre os íons de Ba, Sr e La pode causar interdifusão iônica na interface dos grãos, causando a quebra nas propriedades dos compósitos. Ainda que nossos resultados não suportem fortemente tal hipótese, outros trabalhos na literatura indicam sim essa possibilidade. Um estudo mais detalhado e cuidadoso sobre este tema seria de grande importância para o progresso da pesquisa nesta linha.

Assim, deve-se buscar possíveis soluções para os problemas acima apontados. Há algumas alternativas que podem ser seguidas. A primeira delas é modificar a dopagem da fase magnética, buscando assim uma fase menos condutiva. Isso pode ser feito adotando outras composições e/ou dopagens de manganitas. Entretanto, a grande dependência das propriedades físicas desses materiais com a sua estrutura e composição, juntamente com a facilidade de ocorrência de substituições químicas em manganitas faz com que essa proposta seja, no mínimo, desafiadora. Outra possível modificação é buscar a otimização do processo de sinterização. O processo de densificação do corpo cerâmico é vital para as propriedades ferroelétricas e para um possível acomplamento magnetoelétrico, e sempre apresenta desafios, tendo a cada diferente material de se estudar novas estratégias que melhorem a densificação das amostras. Neste sentido, algumas possibilidades técnicas não foram testadas, como a possibilidade de prensagem quente, preparação de pós-cerâmicos com diferentes granulometria, outras rotas de sinterização e prensagem. Da mesma forma, há estratégias mais

elaboradas para polarizar amostras mais “problemáticas”, que também podem ser exploradas mais profundamente. Além disso, é possível utilizar uma outra metodologia para o aferimento do efeito ME como, por exemplo, a apontada em [27,28] onde o efeito ME é mensurado indiretamente e sem a necessidade de processos para a polarização elétrica da amostra, mas claramente se mantém indispensável à manutenção das propriedades ferroicas nos compósitos. É interessante notar que com esse procedimento foi possível observar comportamento magnetoelétrico para amostras compósitas de manganita e titanato de bário mesmo com a ocorrência de interdifusão iônica [27,28]. Em outras palavras, obter uma polarização persistente na amostra compósita é desejável, mas pode não ser essencial para a observação de um comportamento multiferroico.

8 Atividades futuras

Partindo dos resultados obtidos observou-se a não manutenção das propriedades elétricas dos materiais compósitos. Uma perfeita compreensão dos mecanismos responsáveis por tal deterioração não pode ser categoricamente determinada neste trabalho, e certamente consistiria de um possível tópico para investigações futuras.

Assim, se propõe como atividades futuras um estudo sobre a influência da rota de sinterização, em especial, os parâmetros temperatura e tempo, nos processos de difusão, densificação, tamanho e formato de grãos dos compósitos. A utilização de outros procedimentos de prensagem (prensagem a quente, por exemplo), diferentes estratégias de polarização elétrica e/ou outras técnicas para caracterização do acoplamento magnetoelétrico poderiam também trazer novos resultados que ajudassem na melhor compreensão desses sistemas.

O tipo de conectividade escolhido (3-0) auxiliou nos processos difusivos, e não foi possível obter uma boa densificação dos compósitos. Assim, a modificação da conectividade, por exemplo, para a laminada (2-2), pode auxiliar na manutenção das propriedades elétricas e magnéticas. Contudo, cuidados com efeitos indesejáveis nas regiões de interface devem ser tomados.

Uma última consideração sobre o potencial deste trabalho está no fato de que o comportamento ferroelétrico teria sido observado para amostras com uma composição muito semelhante a estudada neste trabalho. Isso não apenas indica que as dificuldades observadas podem sim ser vencidas, como deixa muitas questões sobre quais os aspectos cruciais e quais as melhores estratégias para superar essas dificuldades. Tendo as manganitas um comportamento muito peculiar, inclusive apresentando magnetostrição gigante, uma vez

superadas essas dificuldades técnicas, podemos abrir caminho para a investigação de um novo e potencialmente promissor material multiferroico.

9 Apresentação de trabalhos

- PARANHOS, R. R. G., Huamán, J.L.C; Cardoso, C.A “Effect of sintering temperature on the physical properties of composite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$, resigned as laminar/particulate”, Pôster, IX SBPmat, Ouro-Preto-MG, 2010.
- PARANHOS, R. R. G., Huamán, J.L.C; Leite E. R., Cardoso, C.A “Effect of sintering temperature on the physical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ composite” Pôster, IX SBPmat, Ouro-Preto-MG, 2010.
- PARANHOS, R. R. G., Huamán, J.L.C; Leite E. R., Cardoso, C.A “Effect of sintering temperature on the physical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ composite, XXXIII ENFMC, Águas de Lindóia-SP 2010”. (Outra,Apresentação de Trabalho)
- Huamán, J.L.C; PARANHOS, R. R. G., Cardoso, C.A “Síntesis, propiedades estructurales y de magnetotransporte de nanocristales de $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ ”, 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho)
- PARANHOS, R. R. G., Huamán, J.L.C; Cardoso, C.A;”Estudo Densimétrico de diferentes processos de sinterização em materiais multiferrícos” VII escola de magnetismo, Natal-RN, 2009.

10 Bibliografia

1. DEMIN, R. V.; KOROLEVA, L. I.; MUKOOSII, Y. M. Giant volume magnetostriction and colossal magnetoresistance at room temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$. **J. Phys. Condens. Matter**, 17, 2005. 221-226.
2. NAN, C. W. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **Journal of applied physics**, 103, n. 3, 2008. 031101.
3. EERENSTIEN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, 442, n. 7104, 2006. 759-765.
4. FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **J. Phys.D: Appl. Phys.** **38**, 2005. R123 - R152.
5. A.J.MOULSON; HERBERT, J. M. Electroceramics. In: A.J.MOULSON; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, properties, applications**. 2ª edição. ed. Chichester: John Wiley & sons, 2003. Cap. 6, p. 557.
6. PRIYA, S. et al. recente advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites. **J. electroceram**, 19, 2007. 147-164.
7. NEWNHAM, R. E. **Properties of materials**. New York: Oxford University Press, 2005.
8. NYE, J. F. **Physical properties of crystals**. Oxford: Clarendon Press, 1977.

9. REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Foundation of electromagnetic Theory**. 4^a ed. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1993.
10. KITTEL, C. **Introduction of solid state physics**. 4^aed. ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1953.
11. SILVA, R. S. “**Síntese e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Monoestruturadas de Ba_{1-x}CaxTiO₃ (0≤x≤0.30) Sinterizadas a Laser**” , . [S.l.]: [s.n.], 2006. Tese de doutorado, Universidade São Paulo - USP.
12. GUARANY, C. A. **Estudo de transição de fase estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectrosopia de impedância**. Universidade estadual Paulista. Bauru, p. 150. 2009.
13. GERRA, J. D. L. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 137. 2004.
14. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Material**. 2^a ed. ed. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2009.
15. COEY, J. M. D.; M.VIRET; MOLNÁR, S. V. Mixed-valence Manganites. **advences in physics**, 48, 1999. 167-293.
16. HANDBOOK of chemistry and physics. Ann Arbor: CRC press.
17. MULLER, K. A.; BURKARD, H. SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4k. **Phys. Rev. B**, 1979. 3593-3602.

18. GVISHI, R. Fast Sol-Gel technology: from fabrication to applications. **J. Sol-Gel Technol**, 50, 2009. 241-253.
19. SOMIYA, S. **Handbook of advanced ceramics 'Processing and their applications'**. London: Elsevier academic press, v. 2, 2003.
20. KAKIHANA, M. "Sol-Gel" Preparation of high temperature Superconducting Oxides. **Journal of sol gel science an technology**, 6, 1996. 7-55.
21. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1956.
22. JR, W. D. C. **Materials science and engineering, An introduction**. 7ª ed. ed. [S.l.]: Jonh Wiley & Sons, 2007.
23. MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e micro-análise**. UFSC. [S.l.].
24. MAZALI, I. O. **Determinação da densidade dos sólidos pelo método de arquimedes**. UNICAMP. Campinas.
25. KUMAR, M. M. et al. An experimental setup fo dynamic measurement of magnetoelectric effect. **Bull. MAter Sci**, 21, n. 3, 1998. 251-255.
26. GUALDI, A. J. **Caracterização magnética do compósito multiferróico (1-x)Pb(Mg1/3Nb2/3)-xPbTiO3/NiFe2O4**. Universiade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 84. 2010.
27. BAN, K. et al. Giant M-E effect of multiferroic BaTiO3-LaMnO3 ceramic composite.

- IEEE transaction on magnetics**, 41, n. 10, outubro 2005.
28. KIM, N. G. et al. Magnetodielectric effect in BaTiO₃-LaMnO₃ composite. **Journal of applied physics**, 102, 2007.
29. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, 104, 2004. 3893-3946.
30. STEEL, M. R.; HARRISON, F.; HARPER, P. G. The Piezoelectric bimorph: An experimental and theoretical study of its quasistatic response. **J.Phys.D:Appl. Phys**, 1978.
31. SCIENCE Direct. **Science Direct**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 08 Novembro 2010.
32. GOOGLE acadêmico. **Google**. Disponível em: <<http://www.google.com.br>>. Acesso em: 08 Novembro 2010.
33. JR., W. D. C. In: JR., W. D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais, um introdução**. 7^o. ed. [S.l.]: LTC, v. único, 2007. Cap. 12.
34. HASEGUAWA, H. L. **Crescimento de grãos anômalos em titanato de bário**. Universidade Federal de São Carlos. São carlos, p. 117. 2004.
35. SOUZA, J. A. et al. Magnetic susceptibility and electrical resistivity of LaMnO₃, CaMnO₃, and La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0,13<x<0,33). **Physical Review B**, 76, 2007. 024407-1 a 024407-6.

36. SMOLENSKII, G. A.; CHUPS, I. E. Ferroelectromagnetics. **Sov. Phys. Usp**, 25, n. 7, 1982. 415-448.
37. MITSEK, A. I.; SMOLENSKII, G. A. Thermodynamic Theory of Piezoferrromagnetism. **Soviet Physics- Solid State**, 4, n. 12, 1962. 3581-3592.
38. REN, G. M. et al. Effect of sintering temperature on electrical transport in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/BaTiO₃ composite. **J. Phys. D: Appl. Phys**, 39, 2006. 4867-4871.
39. HONG, X. et al. Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide La(1-x)SrxMnO₃. **Physical review B**, 68, 2003. 134415-1, 134415-5.
40. MURAMATSU, T.; MURUOKA, Y. H. Z. Photocarrier injection and the I-V characteristics of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/SrTiO₃:Nb heterojunctions. **Solid State Communications**, 132, 2004. 351-354.
41. ZHENG, R. K. et al. Determination of the strain dependence of resistance in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/PMN-PT using the converse piezoelectric effect. **Physical Review B**, 75, 2007. 212102-1;212102-4.
42. THIELE, C. et al. Piezoelectrically induced resistance modulations in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Pb(Zr,Ti)O₃. **Applied Physics Letters**, 87, 2005. 162512-1;162512-3.
43. URUSHIBARA, A. et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La(1-x)SrxMnO₃. **Physical Review B**, 51, n. 20. 14-103; 14-109.

44. KITTEL, C. "**Introduction to Solid State Physics**". Fourth Edition. ed. New York-London: John Wiley and Sons, 1971.

45. SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Cambridge: Cambridge University press, 1991.