



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA -UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Roney Junio de Portugal

Tese de Doutorado

**Estudos das propriedades físicas do compósito
cerâmico multiferróico PZT/NFO**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr. José de los Santos Guerra.

Ilha Solteira – SP

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P853e Portugal, Roney Junio de.
Estudos das propriedades físicas do compósito cerâmico multiferróico
PZT/NFO / Roney Junio de Portugal. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
144 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2021

Orientador: José de los Santos Guerra
Inclui bibliografia

1. Multiferróicos. 2. Magnetoelétricos. 3. Ferroelétricos. 4. PZT. 5.
Cerâmicas. 6. Dispersão dielétrica. 7. Processos de condução.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Estudos das propriedades físicas do compósito cerâmico multiferróico PZT/NFO

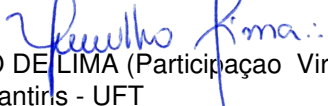
AUTOR: RONEY JUNIO DE PORTUGAL

ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:



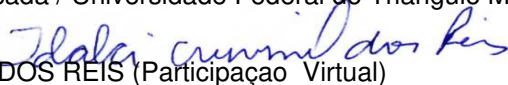
Prof. Dr. JOSE DE LOS SANTOS GUERRA (Participação Virtual)
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. ELTON CARVALHO DE LIMA (Participação Virtual)
Universidade Federal do Tocantins - UFT



Prof. Dr. GUILHERME AZEVEDO ALVES (Participação Virtual)
Departamento de Física Aplicada / Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM



Prof. Dr. IDALCI CRUVINEL DOS REIS (Participação Virtual)
Laboratório de Materiais / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - IF Goiano



Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG

Ilha Solteira, 19 de março de 2021

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Prof. Dr. José de los Santos Guerra, pela oportunidade de trabalho e pela orientação. Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de parceria que foram de extrema importância para realização e conclusão deste trabalho. A todos os secretários da seção de Pós-Graduação em especial a Márcia Regina, Graciele pela gentileza e carinho com que sempre fui tratado. Aos colegas do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM) por todo o companheirismo e discussões que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Atair C. Silva que confeccionou boa parte das amostras.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – (PPGCM) pelo apoio e oportunidade de realizar o Doutorado nesta instituição. A minha família que me deram todo apoio e suporte para a realização de todos os meus sonhos, em especial minha filha Alícia Andrade de Portugal, minha noiva Larissa Castro Ruas e meus pais Erlânia Tomé da Palma e José Maria Francisco.

Aos meus grandes amigos que sempre me ajudaram nas horas mais difíceis obrigado a todos pelo seu companheirismo e apoio durante a conclusão deste doutorado. Ao *MEMDRL, da Universidade do Texas em San Antonio (UTSA)* e seus professores *Ruyan Guo e Amar Bhalla*, pela disponibilidade laboratorial e realização de algumas medidas complementares.

As agências de fomento à pesquisa Brasileiras CNPq, CAPES, FAPEMIG e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades físicas (estruturais, microestruturais, ferroelétricas, elétricas, dielétricas e magnéticas) de materiais cerâmicos multiferróicos a base de $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($y = 0,65$), obtidos pelo método cerâmico convencional. Os sistemas $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PZT) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NFO) foram sintetizados separadamente. Em seguida, foram misturados em proporções estequiométricas com o intuito de obter as amostras cerâmicas na forma de compósitos $\text{NFO}_x\text{PZT}_{(1-x)}$. Estes sistemas exibem um grande potencial para aplicação em sistemas multiferróicos com propriedades magnetoelétricas. Os resultados mostraram que todas as composições estudadas apresentaram boas propriedades microestruturais, com morfologia homogênea e de boa densidade. Do ponto de vista das caracterizações estruturais, notou-se que na fase PZT dos compósitos houve modificações composicionais, caracterizadas pela substituição do íon Ti^{4+} pelos íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} , prioritariamente nesta ordem, ocasionando modificações na temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Esta modificação também fez com que surgisse uma desordem nas fases ferroelétricas, promovendo assim uma transição de fase difusa e com características similares aos relaxores. Por outro lado, os resultados das medidas elétricas revelaram a presença de processos de condução por vacâncias de oxigênio, para temperaturas abaixo da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, corroborando assim a modificação composicional. Este fenômeno de condução não foi observado no sistema PZT (fase pura). A partir da espectroscopia Raman foi possível identificar alterações nos modos de vibração correspondentes à mudança composicional na fase do PZT. Mesmo que existam estas modificações, foi possível constatar comportamentos ferroelétricos excelente concomitantemente com boas respostas magnéticas. Este comportamento se dá por dois fatores: aumento da fase de NFO no sistema PZT, e aumento de íons magnéticos no sítio B da estrutura perovskita (fase ferroelétrica), favorecendo a interação magnética. Por fim, com a resposta magnetoestrictiva foi possível obter um parâmetro fundamental para determinar se as amostras podem exibir um bom comportamento magnetoelétrico. Notou-se que, de fato, as amostras possuem boas respostas, especificamente a composição NFO003 fator que deve estar associado à relação de compromisso de modificação composicional entre a entrada de íons magnéticos na

fase PZT e íons não magnéticos na fase NFO. Deve-se ressaltar que a modificação composicional é importante para os compósitos cerâmicos, pois a inserção de íons magnéticos a nível estrutural faz com que o sistema possua uma ampla faixa de resposta magnetoelétrica em função da frequência.

Palavras-Chaves: Multiferróicos, Magnetoelétricos, Ferroelétricos, PZT, Cerâmicas, Dispersão dielétrica, Processos de condução.

Abstract

In this work, the ferroelectric, electrical and dielectric properties of multiferroic materials based on $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ($y = 0,65$), obtained by the conventional ceramic method, were investigated. The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PZT) and $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NFO) systems have been separately synthesized. Then they were mixed in stoichiometric proportions in order to obtain the ceramics in the form of composite $\text{NFO}_x\text{PZT}_{(1-x)}$. These systems exhibit great potential for applicability in multiferroic systems with magnetoelectric properties. The obtained results revealed excellent microstructural properties, with homogeneous morphology and good density, for all the studied compositions. From the structural characterizations point of view, it was noticed that in the PZT phase of the composites there were compositional changes, characterized by the replacement of the Ti^{4+} ion by the Ni^{2+} and Fe^{3+} ions, primarily in this order, causing changes in the transition temperature of ferroelectric-paraelectric phase. This modification also caused a disorder in the ferroelectric phases, thus promoting a transition from the diffuse phase and a relaxor-like behavior. On the other hand, the electric properties revealed the presence of conduction processes mediated by oxygen vacancies, for temperature below the transition temperature, thus corroborating the compositional modification. This phenomenon was not observed in the PZT system (pure phase). From Raman spectroscopy, it was also possible to identify changes in the vibration modes corresponding to the compositional change in the PZT phase. Even with those suggested modifications, it was possible to verify successfully both ferroelectric magnetic responses. This behavior occurs due to two factors: an increase in the NFO phase in the PZT system, and an increase in magnetic ions at the B-site of the perovskite structure (ferroelectric phase), thus favoring a magnetic interaction. Finally, with the magnetostrictive response, it was possible to obtain a fundamental parameter, which allows determining the possible magnetoelectric behavior of the composites. It was noticed that, in fact, excellent responses in the samples and in particular for the NFO003 composition, which could be ascribed to the compromise relationship of compositional modification between the entry of magnetic ions in the PZT phase and non-magnetic ions in the NFO phase. It should be noted, therefore, that the compositional modification is very important for ceramic compounds, as the

insertion of magnetic ions at the structural level makes the system to have a wide range of magnetoelectric response as a function of frequency.

Keywords: Multiferroics, Magnetoelectrics, Ferroelectrics, PZT, Ceramics, Dielectric response, Conduction processes.

Lista de Figuras

Figura 1. Diferenciação entre os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos, multiferróicos e multiferróicos com acoplamento magnetoelétrico. Adaptado de: (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).....	19
Figura 2. Fluxograma do acoplamento entre grandezas vetoriais: campo elétrico (E), campo magnético (H) e tensões mecânicas (σ), podem alterar o estado de polarização (P), magnetização (M) e deformação (ϵ) no material (GERHARD; YAMADA; WULFHEKEL, 2010).....	20
Figura 3. Estrutura perovskita representando o mecanismo de ferroeletricidade do tipo Lone Pair. Adaptado de Fiebig et al (FIEBIG et al., 2016).	22
Figura 4. Mecanismos Spin-driven de Dzyaloshinskii–Moriya, adaptado de Fiebig et all. (FIEBIG et al., 2016).....	23
Figura 5. Mecanismos Spin-driven tipo Heisenberg Exchange, adaptado de Fiebig et al. (FIEBIG et al., 2016)	23
Figura 6. Mecanismos Spin-driven tipo Heisenberg Exchange, adaptado de Fiebig et all. (FIEBIG et al., 2016).....	24
Figura 7. Estrutura perovskita centrossimétrica na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica, não centrossimétrica (b). Adaptado de (DAMJANOVIC, 2005)	28
Figura 8. Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) A seção que liga A-A' são paredes de domínios de 90° e a seção que liga B-B' são paredes de domínios de 180°; (b) Orientação de domínios sob ação de um campo elétrico (XU, 1991).....	31
Figura 9. Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização (P) com o campo elétrico (E) (JAFJE; COOK, 1971) ..	32
Figura 10. Parte real da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura para os ferroelétricos: PZT97/3, PZT96/4, PZT95/ e PZT94/6. Adaptado de: (WANG et al., 2010).....	35
Figura 11. Permissividade dielétrica com a temperatura em uma ampla faixa de frequências, para o sistema ferroelétrico PMN-PT (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990).	37
Figura 12. Diagrama de fases do sistema PZT em solução sólida ($\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$), Adaptado de: Jaffe e colaboradores (JAFJE; COOK, 1971).	45

Figura 13. Mecanismos de Espalhamentos: Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes (SALA, 2008).....	47
Figura 14. Esquema do deslocamento atômico nos modos: (a) Slater ;(b) Last e (c) Axe. (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012)	48
Figura 15. Modos provenientes do PZT 70/30 indexados à temperatura de 400 K. Em colorido as projeções dos modos à temperatura de 400 K conforme varie percentagem de Ti no sistema PZT. Adaptado de: (BUIXADERAS et al., 2015).....	49
Figura 16. (a) Espectro Raman para o sistema PZT em diversas composições (b) Evolução do Modo E(TO2) para o sistema PZT conforme aumenta a %Ti. Adaptado de Buixaderas e colaboradores (BUIXADERAS et al., 2015).	50
Figura 17. Espectro Raman do sistema PbTiO_3 dependente da orientação da polarização da luz. Adaptado de G. Burns e B. A. SCOTT (BURNS; SCOTT, 1970)	50
Figura 18. Espetro Raman do PbZrO_3 em função da temperatura. Adaptado: (PASTO; CONDRATE, 1973).....	51
Figura 19. Representação dos modos $A_1(\text{TO1})$, $A_1(\text{TO2})$ e $A_1(\text{TO3})$	52
Figura 20. Estados de energia Singleto e Tripleto exemplificando que em estrutura eletrônica é possível ter níveis de energia de estado fundamental com spins orientados de forma paralela, isto pela sobreposição das funções de ondas, conhecido como termo de Exchange.	56
Figura 21. Distribuição eletrônica de níveis de energia do elemento Mn.	57
Figura 22. Esquema de trânsito de elétrons nos orbitais dos íons Mn^{4+} com os íons Mn^{3+} utilizando o orbital 2p vazio do íon oxigênio (SÓLYOM, 2002).	58
Figura 23. Níveis de energia de interação do tipo Double Exchange. (SÓLYOM, 2002)	58
Figura 24. Mecanismo de transporte de elétrons via interação Super-exchange (SÓLYOM, 2002).	59
Figura 25. Orientação dos momentos magnéticos em sistemas de estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada (SÓLYOM, 2002)	60
Figura 26. Estrutura cúbica com propriedade antiferromagnética com diversas representações (SÓLYOM, 2002).	60
Figura 27. Configuração dos domínios magnéticos, (a) Sob campo externo nulo e (b) Sob campo externo não nulo, com os domínios orientados na direção do mesmo (MACHADO, 2006)	63

Figura 28. Estrutura tipo Espinélio com sítios tetraedros (A) e Octaedro (B) (MOUSLON; HERBERT, 2003).....	64
Figura 29. Esquema experimental para medida de densidades via técnica de Arquimedes: Balança analítica Sistema de medida de densidade. (SHIMADZU DO BRASIL, 2020).	73
Figura 30. Esquema do funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MALISKA, 2011).	74
Figura 31. Esquema de difração de raios-X de um plano cristalino (CULLITY, 1956).	75
Figura 32. Esquema de um difratômetro de DRX (CULLITY, 1956)	76
Figura 33. Dependência da polarização com a frequência do campo elétrico aplicado, representando as diferentes contribuições da polarização. Adaptado de Kittel (KITTEL,1978).	79
Figura 34. Esquema do aparato experimental para as medidas dielétricas.	80
Figura 35. Aparato experimental da espectroscopia Raman	82
Figura 36. Circuito tipo Sawyer-Tower modificado utilizado para histerese Ferroelétrica (GUARANY, 2009)	83
Figura 37. Esquema do aparato experimental para medida de Histerese Ferroelétrica (GUARANY, 2009).	84
Figura 38. Configuração de um magnetômetro de amostra vibrante	85
Figura 39 . Aparato experimental de magnetoestrição. Esquema de forma simplificada. Adaptado por: (BELLESIS et al., 1993).....	86
Figura 40. Imagens de MEV para as composições estudadas: NFO001 (A), NFO002 (B), NFO003 (C), NFO004 (D), NFO005 (E) e NFO (F).....	88
Figura 41. Gráfico do comportamento do tamanho de grão do sistema PZT/NFO conforme muda a composição.	89
Figura 42. Difratoograma de raios-X indexado obtido na síntese da cerâmica $\text{PbZr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$	90
Figura 43. Difratoograma de raios-X indexado: $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	91
Figura 44. Padrão de difração dos compósitos cerâmicos multiferróicos: NFO001, NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005. Os índices (*) representam fases $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ no sistema multiferróico.	92

Figura 45. Gráficos de refinamento Rietveld utilizando o software GSAS para as composições: PZT, NZFO001, NZFO002, NZFO003, NZFO004 e NZFO005. Neste considerou-se a fase da ferrita no refinamento.	93
Figura 46. Gráficos de refinamento Rietveld utilizando o software GSAS para as composições: PZT, NZFO001, NZFO002, NZFO003, NZFO004 e NZFO005. Neste não se considerou a fase da ferrita no refinamento.....	95
Figura 47. Evolução estrutural das amostras à partir do PZT puro, $x = 0,01$ até $0,05$ para os compósitos: Parâmetros de rede a e volume estrutural. (A) Considerando somente a fase PZT no refinamento. (B) Considerando a fase NFO/PZT no refinamento.....	96
Figura 48 - Dependência com a temperatura das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica para o sistema PZT em diferentes frequências. ...	100
Figura 49. Permissividade dielétrica em função da Temperatura para ferrita NFO em frequências: 158 kHz, 251kHz, 398,1kHz e 1MHz.	101
Figura 50. Permissividade dielétrica real em função da Temperatura para compósitos: NFO001: NFO002; NFO003; NFO004; NFO005 com frequência de excitação de 100 kHz até 1MHz.	103
Figura 51. Ajuste da função Vogel-Fulcher para ferroelétrico relaxor para as composições: NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005.....	105
Figura 52. Gráfico da temperatura de freezing em função da composição, onde $x = 0,02$; $0,03$; $0,04$ e $0,05$	106
Figura 53. Permissividade dielétrica imaginária em função da Temperatura para compósitos: NZFO001: NZFO002; NZFO003; NZFO004; NZFO005 com frequência de excitação de 100 kHz até 1MHz.....	107
Figura 54. Ajuste das curvas de condutividade pelo formalismo de Jonscher para as composições NFO (A), NFO001 (A), NFO002 (A), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).....	108
Figura 55. Gráficos de condutividade σ_{dc} em função do inverso da temperatura com um comportamento do tipo Arrhenius para as composições NFO (A), NFO001 (B), NFO002 (C), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).	109
Figura 56. Gráficos de condutividade ω_h em função do inverso da temperatura com um comportamento do tipo Arrhenius para composições NFO (A), NFO001 (B), NFO002 (C), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).	111

Figura 57. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm. Modos de 0 à 400 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.	113
Figura 58. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm. Os modos são de 400 à 650 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.	114
Figura 59. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm de 900 cm^{-1} à 400 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.	115
Figura 60. Variação do número de onda do modo vi Last em função da inserção de NFO em PZT obtidos via Tabelas 15 e 16.	118
Figura 61. Variação do número de onda do modo vi Slater em função da inserção de NZFO em PZT obtidos via Tabela 15 e 16.	119
Figura 62. Variação do número de onda do modo vi Slater+Axe em função da inserção de NZFO em PZT obtidos via Tabela 15 e 16.	121
Figura 63. Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico para o PZT 65/35.	123
Figura 64. Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico para NZFO001, NZFO002, NZFO003 excitado à 5Hz.	124
Figura 65. Intensidade normalizada do soft mode em função da composição PZT/NFO.	126
Figura 66. Medida de Histerese Magnética para os compósitos NFOs.	127
Figura 67. Magnetização Remanescente em função da composição e Magnetização de saturação em função da composição.	128
Figura 68. Gráficos de medidas de magnetoestricção, dado pelo deslocamento em parte por milhão (ppm) em função da frequência. Em cada curva ajustada demonstra o campo externo aplicado para cada medida em unidades de Oersted (Oe). As seções de amostras são: (A) NFO001, (B) NFO002, (C) NFO003, (D) NFO004 e (E) NFO005.	130
Figura 69 – (A) Gráfico do Deslocamento (ppm) em função do Campo Magnético Externo. (B) Deslocamento em função da composição $\text{PZT}_{(1-x)}\text{NFO}_{(x)}$.	130

Lista de Tabelas

Tabela 1. Modos empíricos de Raman para PbZrO_3 (cm^{-1}). Adaptado: (PASTO; CONDRATE, 1973).....	52
Tabela 2. Tabela de raio iônico (R_i) com a sua respectiva coordenação iônica dos íons que compõe $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SHANNON, 1976)	65
Tabela 3. Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho	70
Tabela 4. Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho	71
Tabela 5. Relações estequiométricas das amostras: NFO 001, NFO 002, NFO 003, NFO 004 e NFO 005	72
Tabela 6 – Tamanho de grão médio (d) das amostras estudadas.....	87
Tabela 7. Condições iniciais do difratômetro Shimadzu XRD-6000.....	90
Tabela 8. Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (V) da célula unitária, grupo espacial (GE) e parâmetros do refinamento (R_{wp} , R_p e χ^2) das amostras estudadas.....	94
Tabela 9. Raios iônicos para os elementos que compõe os compostos multiferróicos (SHANNON, 1976).....	97
Tabela 10. Dados obtidos de densidade aferida por meio da técnica experimental de Arquimedes.....	99
Tabela 11. Tabela de temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica para os sistemas multiferróicos.....	104
Tabela 12. Temperatura de congelamento (T_F) para as amostras NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005	105
Tabela 13. Energia de ativação dos processos de conduções DC obtidas via ajuste de Arrhenius dos gráficos da Figura 55.....	110
Tabela 14. Energia de ativação de frequência de hopping obtidas via ajuste de Arrhenius dos gráficos da Figura 56.....	112
Tabela 15. Número de onda e seus respectivos modos e sítios para Ni obtido via deconvolução do gráfico de Raman da Figura 57	116
Tabela 16. Número de onda e seus respectivos modos e sítios para os compostos via deconvolução do gráfico de Raman da Figura 58	117
Tabela 17. Parâmetros ferroelétricos, polarização remanescente (P_R) e campo coercitivo (E_C), obtidos a partir dos ciclos de histereses dos gráficos das Figura 63 e Figura 64.....	125

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	4
Abstract	6
Lista de Figuras	8
Introdução	16
1.1 – Materiais Multiferróicos	18
1.2 - Materiais Ferroelétricos	25
1.2.1 Propriedades Estruturais	27
1.2.2 Propriedades Microestruturais: Domínios e Paredes de Domínios	29
1.2.3 Propriedades Ferroelétricas: Histerese Ferroelétrica	31
1.2.4 Transição de Fases	33
1.2.5 Processos Condutivos em Dielétricos Cristalinos	40
1.2.6 – Sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)})\text{O}_3$ (PZT)	43
1.3 – Sistemas magneticamente ordenados	52
1.3.1 – Interação de orbitais do tipo <i>Exchange</i>	56
1.3.1.1 – Interação <i>Double-Exchange</i>	58
1.3.1.2 – Interação <i>Super-Exchange</i>	59
1.3.2 – Materiais Ferromagnéticos	59
1.3.3 – Materiais Antiferromagnéticos	60
1.3.4 – Materiais Ferrimagnéticos	61
1.3.5 – Uma Visão Macroscópica do Magnetismo	61
1.3.6 – Domínio Magnéticos e Temperatura de Curie	63
1.3.7 - Ferrita de Níquel com Zinco $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	64
Capítulo 2 – Procedimento Experimental	68

2.1 – Reação de Estado Sólido	68
2.1.1 – Síntese do $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PZT)	70
2.1.2 – Síntese do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NFO)	70
2.1.3 – Síntese dos Compósitos (PZT/NFO)	71
2.2 – Técnicas de Caracterização	72
2.2.1 – Medida de Densidade	72
2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
2.2.3 – Difração de Raios -X	74
2.2.4 – Medidas Dielétricas	79
2.2.5 – Espalhamento Raman	82
2.2.6 – Histerese Ferroelétrica	83
2.2.7 – Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	84
2.2.8 – Magnetoestricção por Interferometria	85
Capítulo 3 – Resultados e Discussões	87
3.1 - Propriedades Microestruturais	87
3.2 – Propriedades Estruturais	89
3.3 – Medidas de Densidade	98
3.4 – Análise de permissividade dielétrica em função da temperatura	99
3.5 – Formalismo de Condução via Método de Jonscher's	107
3.6 - Espectroscopia Raman	112
3.7 - Histerese Ferroelétrica	122
3.8 – Histerese Magnética	126
3.9 – Magnetoestricção	129
Perspectivas Futuras	133
Referências Bibliográficas	134

Introdução

Pesquisas em novos materiais para aplicações em dispositivos eletrônicos são de extrema importância para o progresso da ciência e da tecnologia. Em particular, aqueles que possuem múltiplas propriedades físicas, conhecidos como materiais multifuncionais (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006), têm recebido especial atenção da comunidade científica durante as últimas décadas, devido ao potencial para aplicação em dispositivos eletroeletrônicos. Inserido nesta classe se encontram os materiais multiferróicos, caracterizados por apresentar simultaneamente mais de uma propriedade ferróica, termo inicialmente utilizado nos materiais ferromagnéticos, que exibem magnetização espontânea comutável sob chaveamento de um campo magnético externo aplicado (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006). Além das propriedades ferromagnéticas, existem outras propriedades ferróicas, conhecidas como antiferromagnética, ferroelétrica, antiferroelétrica e ferroelástica (CROSS, 1988). Estas propriedades serão detalhadas ao longo do trabalho. Estes materiais multiferróicos podem ter a coexistência de grandezas físicas tais como magnetoelétrica, eletromecânica, magnetomecânica e/ou magneto-eletromecânica (FIEBIG, 2005; NAN, 1994). Do ponto de vista de aplicações, os materiais multiferróicos podem ser usados em dispositivos tais como: sensores magneto-eletromecânicos, transdutores, filtros de sinais eletro-magneto-mecânicos, memórias do tipo FERAM e MRAMs, entre outros (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).

Os materiais multiferróicos podem ser constituídos por uma única fase (monofásicos) ou na forma de compósitos (que possuem mais de uma fase). Os multiferróicos monofásicos são aqueles que possuem íons com propriedades magnéticas inseridos em estruturas que exibem a ferroeletricidade, tal como o sistema BiFeO_3 (SPALDIN; RAMESH, 2019). Já o primeiro multiferróico do tipo compósito foi desenvolvido em 1958 por Smolensky e colaboradores, sendo um material a base de perovskitas mistas de $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006) (SMOLENSKY; ISUPOV; AGRONOVSKAYA, 1959). Atualmente há uma intensa busca em aperfeiçoar o efeito magnetoelétrico, além de existir inúmeras frentes de pesquisas que visam melhorar teorias referentes aos efeitos do acoplamento magnetoelétrico. Para tal, existem vários estudos que avaliam a melhor maneira de sintetizar sistemas multiferróicos, possibilitando utiliza-los em

diversos dispositivos da indústria eletrônica. Seguindo esta tendência, este trabalho tem como objetivo sintetizar e investigar as propriedades físicas de compósitos cerâmicos multiferróicos, formados pelos sistemas $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Estes sistemas exibem grande potencial de aplicabilidade em sistemas com propriedades magnetoelétricas. Para tanto, foram realizadas caracterizações físicas preliminares a fim de confirmar as propriedades multiferróicas. Deste modo, este trabalho contempla fundamentações que possibilitam a utilização deste sistema para aplicação em dispositivos com propriedades multiferróicas com grande potencial de exibir propriedades magnetoelétrica.

Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ são comumente conhecidas como PZT, material que contém a fase ferroelétrica em uma ampla faixa de temperaturas. Por outro lado, o sistema $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NFO), ferrita de níquel com zinco, possui propriedades magnéticas. Este sistema é conhecido também como ferrita tipo espinel, cuja fórmula geral pode ser dada por MeFe_2O_4 , onde o termo Me pode ser representado pelos íons Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} (MOUSLON; HERBERT, 2003). Neste sentido, foram realizadas caracterizações preliminares, tais como estruturais e microestruturais para avaliar a qualidade das amostras e confirmar as fases desejadas. Foram investigadas também as propriedades ferroelétricas, elétricas e dielétricas dos compósitos obtidos, em função da concentração de ferrita, visando analisar a influência do NFO nas propriedades do sistema PZT. Em seguida, as amostras foram submetidas à espectroscopia Raman com o objetivo de identificar os modos vibracionais característicos, possibilitando também a análise da influência do NFO no sistema PZT. Por fim, foram avaliadas as propriedades magnéticas a fim de revelar e garantir a multifuncionalidade.

Este trabalho está dividido seguindo a seguinte estrutura:

Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

Capítulo 2 – Procedimento Experimental

Capítulo 3 – Resultado e Discussões

Capítulo 4 – Conclusões

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

1.1 – Materiais Multiferróicos

Conforme mencionado na introdução, o termo ferróico foi primeiramente designado para classificar os materiais ferromagnéticos (CROSS, 1988). Entretanto, verificou-se que existem materiais que exibem propriedades semelhantes ao ferromagnetismo, porém envolvendo outras grandezas físicas, tais como polarização elétrica e deformação mecânica (CROSS, 1988).

As propriedades ferróicas são fortemente dependentes de fatores estruturais. Portanto, alterações no sistema cristalino modificam as propriedades ferróicas, que podem ser classificados como (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; CROSS, 1988):

- Ferroelétricos: são materiais que possuem polarização espontânea estável, porém pode ser reorientada sob ação de um campo elétrico alternado, apresentando um comportamento não linear conhecido como ciclo de histerese ferroelétrica. Estes efeitos ocorrem em uma faixa de temperatura específica.
- Antiferroelétricos: são materiais que possuem polarização macroscópica nula em seu estado estável. Em níveis estruturais há presença de dipolos elétricos, porém orientados de modo antiparalelo, resultando em um estado de polarização nula. Sob aplicação de campo elétrico alternado, estes materiais exibem um comportamento não linear da polarização.
- Ferromagnéticos: são materiais que possuem magnetização espontânea estável, porém pode ser reorientada sob ação de um campo magnético alternado, apresentando um comportamento não linear conhecido como ciclo de histerese ferromagnética.
- Antiferromagnéticos: são materiais que possuem magnetização macroscópica nula em seu estado estável. Em níveis estruturais há presença de momentos de dipolos magnéticos, porém orientados de modo antiparalelo, resultando em um estado de magnetização nula. Sob aplicação de campo magnético alternado, estes materiais exibem um comportamento não linear da magnetização.

- Ferrimagnéticos: são materiais que possuem momentos magnéticos antiparalelos em seu estado estável, porém existe uma magnetização resultante não nula devido à diferença nos módulos dos vetores de dipolos magnéticos antiparalelos. Estes materiais também apresentam histerese com a aplicação de um campo magnético alternado.
- Ferroelásticos: os materiais ferroelásticos possuem deformações espontâneas estáveis, cuja direção pode ser alterada com a aplicação de uma tensão mecânica alternada, apresentando histerese ferroelástica da deformação em função da tensão mecânica aplicada.

A Figura 1 apresenta um diagrama que permite identificar e classificar os materiais com propriedades multiferróicas. Em vermelho se representa o conjunto dos materiais ferromagnéticos e em amarelo o conjunto dos materiais ferroelétricos. A intersecção entre os materiais ferromagnéticos e ferroelétricos caracteriza o conjunto dos materiais multiferróricos, dado pela coexistência das duas propriedades ferróicas, dada pela cor verde da Figura 1. A região azul corresponde aos materiais multiferróricos que exibem o acoplamento magnetoelétrico, em que uma excitação elétrica causa uma resposta magnética e/ou uma excitação magnética causa uma resposta elétrica.

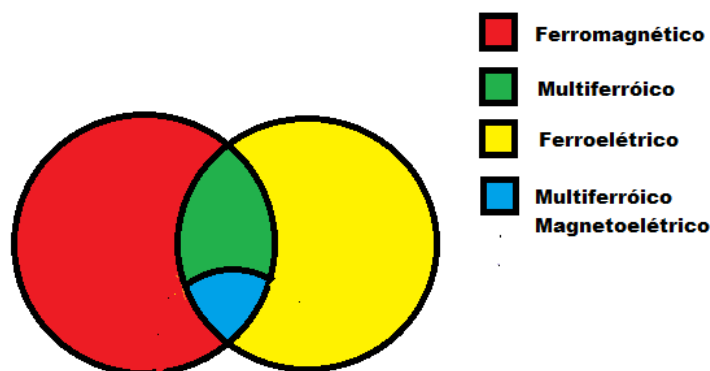


Figura 1. Diferenciação entre os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos, multiferróricos e multiferróricos com acoplamento magnetoelétrico. Adaptado de: (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006)

A fenomenologia dos materiais multiferróricos com acoplamento pode ser esclarecida pelo fluxograma da Figura 2, onde as excitações externas são representadas por meio do campo magnético externo ($\vec{H}$), campo elétrico ($\vec{E}$) e tensão

mecânica (σ). Suas respectivas respostas naturais são: magnetização ($\vec{M}$), polarização elétrica ($\vec{P}$) e deformação elástica (ϵ). No entanto, quando há um acoplamento, a ação de um campo/tensor de uma natureza física pode responder como estímulo a uma grandeza de outra natureza física. Um campo magnético $\vec{H}$ em um sistema magnético naturalmente responde com uma magnetização $\vec{M}$. No entanto, se esta estimular respostas mecânicas e elétricas, tais como deformação e polarização, o material possui acoplamento magnetoelástico e magnetoelétrico, respectivamente, tal como se mostra na Figura 2. Um campo elétrico ($\vec{E}$) em um sistema elétrico, naturalmente responde com uma polarização $\vec{P}$. Porém, se este estimular respostas mecânicas e magnéticas, tais como deformação e magnetização, este possui acoplamento piezoelétrico e magnetoelétrico, respectivamente, tal como se mostra na Figura 2. Por fim, se uma tensão mecânica (σ) é aplicada em um sistema mecânico, ele naturalmente responde com uma deformação ϵ . Porém, se este estimular respostas magnéticas e elétricas, tais como magnetização e polarização, o material possui acoplamento magnetoelástico e piezoelétrico, respectivamente, como mostrado na Figura 2.

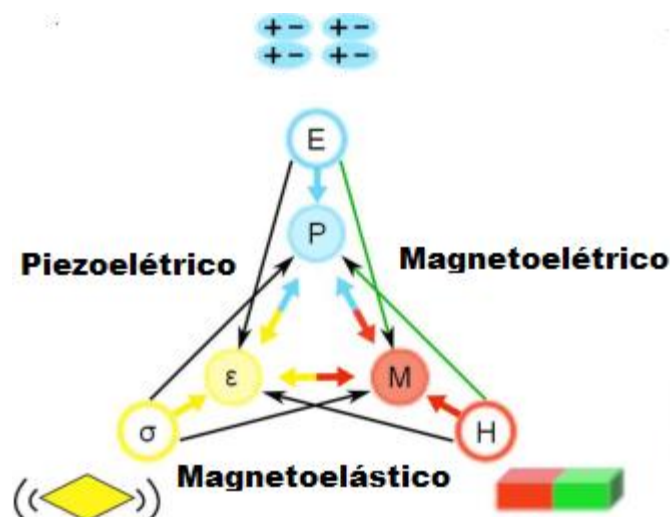


Figura 2. Fluxograma do acoplamento entre grandezas vetoriais: campo elétrico (E), campo magnético (H) e tensões mecânicas (σ), podem alterar o estado de polarização (P), magnetização (M) e deformação (ϵ) no material (GERHARD; YAMADA; WULFHEKEL, 2010)

Portanto, o acoplamento magnetoelétrico corresponde à resposta de uma grandeza elétrica (polarização elétrica) por meio de um campo magnético externo, ou

uma resposta magnética (magnetização) por meio de um campo elétrico externo. O acoplamento magnetoelétrico pode ser induzido através de dois tipos de compostos: compósitos e monofásicos. O compósito consiste na junção das fases ferroelétrica e ferromagnética. Neste caso, é possível induzir o acoplamento magnetoelétrico (ME) via interação magnetoestrutiva, pela fase ferromagnética, com as propriedades piezoelétricas, pela fase ferroelétrica. O acoplamento ME é evidenciado por meio de correlações de deformações das fases ferroelétricas e ferromagnéticas que interagem devido ao campo elétrico e/ou magnético. Desta forma, o campo elétrico modifica as propriedades magnéticas do material, ou o campo magnético modifica as propriedades elétricas do material (NAN, et al., 2008). Ao aplicar um campo elétrico no compósito, surgirão deformações devido às propriedades piezoelétricas e, conseqüentemente, estas deformações irão induzir tensões mecânicas na fase ferromagnética, que por sua vez modificam os momentos magnéticos via magnetoestrição, resultando no aparecimento da magnetização (NAN, et al., 2008). Já os materiais monofásicos são aqueles em que o acoplamento magnetoelétrico e a multiferroicidade acontecem a nível estrutural, coexistindo em uma única fase a ordem ferroelétrica e a ordem ferromagnética. A coexistência de ambas as fases ferróicas na ordem estrutural pode ser explicada por dois tipos de mecanismos: *Lone-Pair* e *Spin-driven* (FIEBIG et al., 2016).

O mecanismo *Lone-Pair* ou (par solitário) diz que a ferroeletricidade não ocorre pelo deslocamento do íon central (sítio B) em uma estrutura perovskita. A ferroeletricidade, neste caso, ocorre devido à assimetria estrutural em torno do íon do sítio A da estrutura perovskita, que será discutida mais adiante neste trabalho (FIEBIG et al., 2016). O caso mais comum encontrado deste mecanismo é a ferrita de bismuto (BiFeO_3). O íon Bi^{3+} possui nos últimos níveis de energia a distribuição eletrônica $5d^{10}6s^26p^3$, e está localizado no sítio A da estrutura perovskita. Os elétrons provenientes do nível $6p^3$ fazem a ligação hibridizando com outros subníveis $2p^4$ dos íons de oxigênios (O^{2-}). Na estrutura, o nível $6s^2$, que possui simetria esférica, acomodando de forma assimétrica dentro da estrutura, causa uma distorção das nuvens eletrônicas em torno do sítio A da estrutura perovskita, conseqüentemente causando um estado polar estrutural, tal como mostra a Figura 3, onde as esferas representam a nuvem eletrônica do nível $6s^2$. Já o ferromagnetismo presente no BiFeO_3 (BFO) se dá pelo nível $3d^6$ semipreenchido, causando estados de spins

resultantes orientandos em uma direção preferencial, conforme a distribuição eletrônica dos últimos níveis para o íon Fe^{3+} ($3p^6 3d^6 4s^2$). O íon ferro (Fe^{3+}) pode doar 2 elétrons, provenientes do nível $4s^2$, ou 3 elétrons, provenientes do nível $4s^2$ e um do $3p^6$.

Como complemento, é importante destacar que a ferroeletricidade proveniente do deslocamento do íon localizado no sítio B da estrutura perovskita (conhecida como tipo displaciva), característica do sistema PbTiO_3 , se dá pela hibridização dos elétrons do nível $2p^4$ do oxigênio com os níveis $4s^2$ e $3d^2$ do íon titânio (Ti^{4+}), justificando assim as valências Ti^{4+} e O^{2-} . Esta hibridização causa uma assimetria em toda estrutura e não local como observado no mecanismo *Lone-Pair*. Para existir a ferroeletricidade, é comum que o orbital d dos íons do sítio B estejam vazios após as ligações (FIEBIG et al., 2016). Para o sistema PZT estudado neste trabalho existe a ferroeletricidade do tipo *Lone-Pair*, pois este tipo de mecanismo favorece à configuração estrutural do tipo romboédrica, tal como no PZT65/35 (Zr/Ti). A distribuição eletrônica do íon chumbo (Pb^{2+}) é dada por $5d^{10} 6s^2 6p^2$. Como o chumbo exibe valência 2+, o nível $6s^2$ fica sem hibridizar com outros níveis, similar ao que acontece com o Bi^{3+} no sistema BiFeO_3 . Por tanto, o nível $6p^2$ do Pb^{2+} hibridiza com o nível $2p^4$ do O^{2-} .

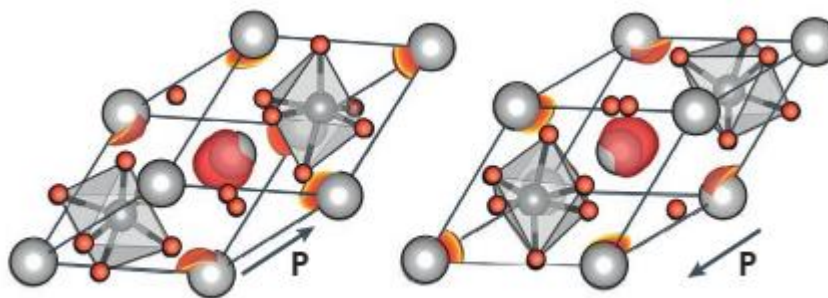


Figura 3. Estrutura perovskita representando o mecanismo de ferroeletricidade do tipo *Lone Pair*. Adaptado de Fiebig et al (FIEBIG et al., 2016).

Por outro lado, o mecanismo *Spin-driven* trabalha com a ideia dos materiais ferroelétricos impróprios, em que a ausência do centro de simetria de ordem magnética é transferida à distribuição espacial das cargas elétricas, onde a ordem magnética pode ser inibida após esta transformação exibindo um estado eletricamente polar (FIEBIG et al., 2016). O mecanismo *Spin-driven* pode ser subdividido em 3

modos: *Dzyaloshinskii–Moriya*, *Exchange striction* (ou tipo *Heisenberg Exchange*) e *Spin-dependent p–d hybridization*. Os mecanismos *Spin-driven* de *Dzyaloshinskii–Moriya* (DM) consideram estados de spins em interações antissimétricas e acêntrico e podem promover uma assimetria na nuvem eletrônica da estrutura (FIEBIG et al., 2016; TOKURA; SEKI; NAGAOSA, 2014). O deslocamento da nuvem eletrônica é induzido pela interação de troca antissimétrica (do termo no Inglês: *antisymmetric spin exchange interactions*) representada pelo tensor e_{ij} da Figura 4 (FIEBIG et al., 2016)

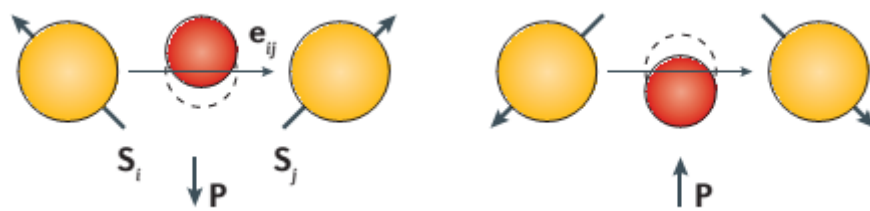


Figura 4. Mecanismos *Spin-driven* de *Dzyaloshinskii–Moriya*, adaptado de Fiebig et al. (FIEBIG et al., 2016)

Já o mecanismo do tipo *Heisenberg Exchange* considera o acoplamento devido ao movimento acêntrico da nuvem eletrônica devido à organização dos estados de *spins* de forma simétrica. Se um sítio se organizar do modo *spin-up*, o outro deve se organizar de modo *spin-down*, similar ao que ocorre no termo *Exchange* no caráter dos estados orbitais moleculares, porém aqui a nível estrutural. A Figura 5 mostra o mecanismo do tipo *Heisenberg Exchange* (FIEBIG et al., 2016; TOKURA; SEKI; NAGAOSA, 2014)

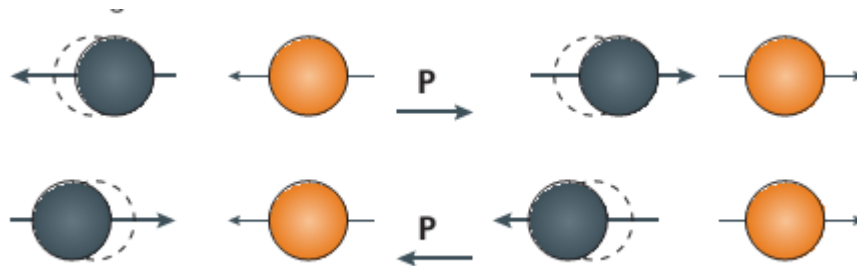


Figura 5. Mecanismos *Spin-driven* tipo *Heisenberg Exchange*, adaptado de Fiebig et al. (FIEBIG et al., 2016)

Por fim, o modelo de *Spin-dependent p-d hybridization* considera estados de *spins* em interações antissimétricas e acêntricos que podem promover uma assimetria na nuvem eletrônica na estrutura, similar ao modelo DW, porém o acoplamento depende da hibridização da ligação entre os subníveis *p* e *d* (magnético) (FIEBIG et al., 2016; TOKURA; SEKI; NAGAOSA, 2014). A Figura 6 exibe o modelo esquemático deste tipo de interação.

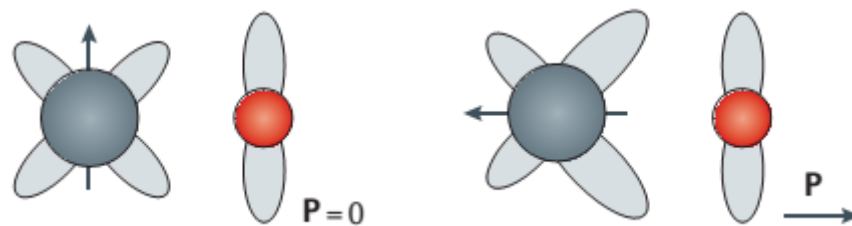


Figura 6. Mecanismos Spin-driven tipo Heisenberg Exchange, adaptado de Fiebig et all. (FIEBIG et al., 2016)

Materiais compósitos são interessantes para aplicações em uma ampla faixa de frequências, incluindo a região de microondas, dado pelo maior tempo de resposta da interação entre as fases ferroelétrica e ferromagnética. No entanto, a intensidade da resposta de acoplamento pode ser da ordem de 10^8 vezes maior em compósitos, em comparação aos sistemas monofásicos (FIEBIG et al., 2016). Multiferróicos monofásicos exibem uma maior aplicabilidade em regimes de excitações de altas frequências, dado que a orientação do íon magnético com a deformação é da ordem estrutural e não intergranular, possuindo, portanto, um menor tempo de resposta à excitação externa (FIEBIG et al., 2016). Portanto, torna-se interessante desenvolver um sistema compósito, possibilitando uma maior faixa de aplicação e com uma intensidade de sinal de acoplamento magnetoelétrico forte.

1.2 - Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos têm sido amplamente utilizados em muitas pesquisas científicas e tecnológicas (JAFFE; COOK, 1971). Atualmente, há uma vertente em que se estudam os materiais ferroelétricos com outras propriedades ferróicas intrínsecas, tais como os ferrimagnéticos, ferromagnéticos e ferroelástico (SPALDIN; FIEBIG, 2005). Nesta perspectiva, verifica-se que estas novas classes de materiais exibem um bom potencial para miniaturizar dispositivos eletrônicos, principalmente no que se diz respeito ao acoplamento magnetoelétrico, possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos tais como sensores, memórias, transdutores etc. (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).

A descoberta do fenômeno da ferroeletricidade aconteceu posteriormente à descoberta da piezoeletricidade, propriedade elétrica encontrada em certos materiais cristalinos (JAFFE; COOK, 1971). Em 1880 os irmãos Paul-Jacques Curie e Pierre Curie notaram que alguns sistemas cristalinos exibem polarizações elétricas quando sofrem tensões mecânicas (CURIE; CURIE, 1880). O efeito inverso de deformações sob efeito de campo elétrico externo também é evidente para estes materiais. Estes efeitos mencionados são denominados de piezoeletricidade direta e inversa, respectivamente (JAFFE; COOK, 1971). A polarização elétrica é uma grandeza física vetorial, enquanto a deformação é uma grandeza tensorial; portanto, esta fenomenologia está associada a parâmetros estruturais que dependem da simetria cristalina dos materiais envolvidos (JAFFE; COOK, 1971). A fim de verificar a validade da influência da simetria cristalina, constatou-se que apenas os cristais não isotrópicos apresentam polarização sob efeitos mecânicos. Os irmãos Curie também verificaram que alguns piezoelétricos (materiais que possuem piezoeletricidade) possuem propriedades polares dependentes de efeitos térmicos (LINES; GLASS, 1977).

Em 1920 Joseph Valesek investigou as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas em um material encontrado na natureza conhecido como Sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (LINES; GLASS, 1977). Ele evidenciou que a polarização deste sistema cristalino poderia ser reorientada na mesma direção de um campo elétrico externo. Ainda, sob a ação de um campo elétrico estável, o material consegue permanecer com uma polarização estável, mesmo depois que este campo é retirado. Esta fenomenologia não foi encontrada até então nos materiais piezoelétricos (LINES;

GLASS, 1977). Outra característica particular nestes materiais é que a permissividade dielétrica aumenta bruscamente em uma certa temperatura. Este comportamento, semelhante ao aumento da susceptibilidade magnética nos materiais ferromagnéticos quando submetidos a efeitos térmicos, é conhecido de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (FE-PE) (LINES; GLASS, 1977). Na transição de fases FE-PE o material ferroelétrico passa de uma fase polar (ferroelétrica) para uma fase não polar (paraelétrica) (JAFFE; COOK, 1971). Deste modo, foi dada a estes materiais a denominação de “ferroelétricos” devido à similaridade fenomenológica com os materiais ferromagnéticos (LINES; GLASS, 1977).

No período de 1935 a 1938 foram produzidas as primeiras séries de cristais ferroelétricos artificiais (não encontrados na natureza), conhecidos como KDP (KH_2PO_4) e ADP [$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$] (LINES; GLASS, 1977). A ferroeletricidade encontrada nestes materiais foi reportada em torno de 1946 por Wul e Goldman, que relacionaram o comportamento ferroelétrico ao íon de hidrogênio (LINES; GLASS, 1977). A fenomenologia ferroelétrica foi esclarecida depois da síntese de cerâmicas de titanato de bário (BaTiO_3), material com estrutura relativamente simples, dada pela estrutura perovskita (JAFFE; COOK, 1971; LINES; GLASS, 1977). Neste material, em 1950 Slater (SLATER, 1950) assumiu que há uma força de longo alcance (devido aos dipolos) que resulta em um campo local efetivo que auxilia a desestabilizar a simetria da estrutura (LINES; GLASS, 1977). Portanto, não há nenhuma relação da ferroeletricidade com o íon hidrogênio, uma vez que o titanato de bário não possui este íon. A partir do BaTiO_3 (BT) surgiu uma intensa busca em estudar novos materiais ferroelétricos com o objetivo de melhor entender este fenômeno. Dentre eles se destacam o KNbO_3 e KTaO_3 reportado por Matthias (MATTHIAS, 1949), LiNbO_3 e LiTaO_3 por Matthias e Remeika (MATTHIAS; REMEIKA, 1949) e PbTiO_3 por Shirane, Hoshino e Suzuki (SHIRANE et al., 1950).

Após este breve contexto histórico, serão discutidas a seguir as propriedades físicas dos materiais ferroelétricos, que incluem as características estruturais, microestruturais e efeitos térmicos e propriedades elétricas (JAFFE; COOK, 1971; JONA; SHIRANE, 1993). Mesmo que os materiais ferroelétricos já tenham sido estudados desde o ano de 1920, ainda há inúmeras propriedades e fenomenologias que podem (e devem) ser exploradas, para melhor entender efeitos anômalos apresentados por estes materiais e que ainda não foram devidamente esclarecidos.

Desse modo, a fim de fornecer um suporte teórico para o material estudado neste trabalho, serão apresentados nas próximas seções aspectos relacionados com as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas dos materiais ferroelétricos.

1.2.1 Propriedades Estruturais

As redes cristalinas são classificadas conforme a teoria proposta por Auguste Bravais (CULLITY, 1956). Esta teoria determina as configurações básicas que resultam na combinação dos sistemas cristalinos, denominada de Redes de Bravais (CULLITY, 1956). Estas são classificadas em sete tipos: triclínica, monoclínica, ortorrômbica, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbica (KITTEL, 1978; XU, 1991). Este conjunto, ainda pode ser subdividido em grupos pontuais (classes cristalinas), por obedecer determinadas operações de simetrias, correspondendo com 32 subgrupos. Dentre estas 32 classes cristalinas, 11 são centrossimétricas (LINES; GLASS, 1977), não apresentando polarização macroscópica. As 21 restantes são não-centrossimétricas, das quais 20 possuem polarização sob aplicação de tensões mecânicas (e vice-versa). Portanto, estas 20 classes não-centrossimétricas possuem propriedades piezoelétricas (JAFFE; COOK, 1971). Dentro dessas 20 classes que são piezoelétricas, 10 exibem polarização espontânea, e são conhecidos como cristais polares (LINES; GLASS, 1977). Normalmente estes 10 subgrupos podem mudar o valor da polarização espontânea conforme varia a temperatura e, portanto, exibem propriedades piroelétricas (LINES; GLASS, 1977). Por fim, contido neste subgrupo de 10 classes de cristais piroelétricos e piezoelétricos estão os cristais ferroelétricos, tornando-os particulares pela capacidade de reorientar os momentos de dipolos sob aplicação de um campo elétrico externo alternado, além permanecer polarizado após a retirada do campo elétrico externo (LINES; GLASS, 1977; JONA; SHIRANE, 1993). As estruturas cristalinas dos materiais ferroelétricos mais conhecidas são a perovskita, tungstênio-bronze e do tipo Aurivillius (LINES; GLASS, 1977). No entanto, há um maior interesse na estrutura perovskita por ter uma simetria relativamente mais simples quando comparada com as outras estruturas. A estrutura perovskita foi observada primeiramente no mineral CaTiO_3 (LINES; GLASS, 1977) e pode ser representada como forma cúbica, conforme mostra a Figura 7a. De forma geral, esta estrutura tem a fórmula genérica conhecida como ABO_3 (LINES; GLASS, 1977).

Basicamente, o termo A da fórmula representa os cátions situados no vértice da estrutura. Já o termo B da fórmula representa o cátion situado no centro da estrutura, conforme está esquematizado na mesma Figura 7a. Por fim, o íon O representa os oxigênios que estão localizados no centro de cada face, formando um octaedro que envolve o íon B no centro (XU, 1991). O primeiro material ferroelétrico com estrutura perovskita descoberto foi o BaTiO_3 , percussor que esclareceu a fenomenologia da ferroeletricidade (LINES; GLASS, 1977). Outros exemplos de sistemas ferroelétricos que podem assumir esta estrutura são: KTaO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (JAFFE; COOK, 1971). As setas da Figura 7b representa a assimetria estrutural da estrutura perovskita dadas pelos deslocamentos dos íons na estrutura.

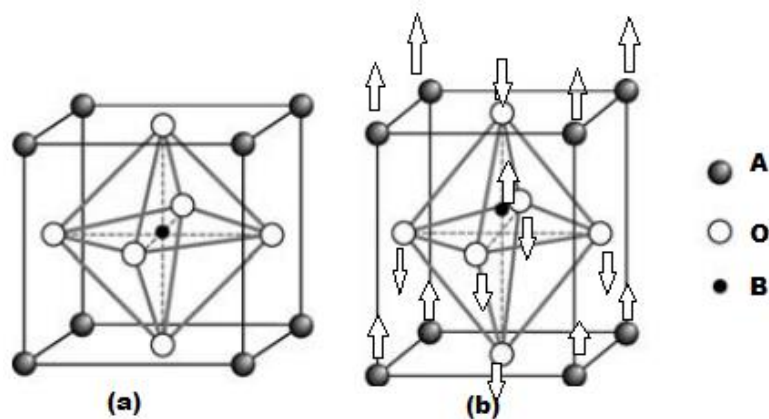


Figura 7. Estrutura perovskita centrossimétrica na fase paraelétrica (a) e na fase ferroelétrica, não centrossimétrica (b). Adaptado de (DAMJANOVIC, 2005)

Para formar a estrutura perovskita deve-se obedecer a alguns critérios geométricos, químicos e físicos. Do ponto de vista geométrico, existe uma relação matemática que é conhecida como relação de Goldsmith, que descreve o fator de tolerância (t), ou de empacotamento, em função do raio iônico (R) dos íons envolvidos (LINES; GLASS, 1977), dado pela equação 1.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Os termos R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente da estrutura perovskita, com fórmula química ABO_3 . Quando o

parâmetro t tende a 1 está mais próximo do valor ideal. Porém, quando t é maior do que 1, há um espaço maior para o íon B se mover na estrutura. Geralmente o intervalo de valor ideal para o fator de tolerância é $0.9 < t < 1.1$. A mesma Figura 7a exemplifica a estrutura perovskita ABO_3 centrossimétrica na fase paraelétrica (não polar). Esta simetria surge devido a efeitos térmicos, quando o material está na fase paraelétrica, com temperaturas acima da temperatura de Curie (T_C), fenomenologia térmica que será discutida mais adiante (JONA; SHIRANE, 1993). Por outro lado, a Figura 7b representa uma estrutura perovskita não-centrossimétrica, na fase ferroelétrica, com momentos de dipolos resultantes devido ao deslocamento dos íons A e B, em relação aos íons de O, localizados no centro de cada face. Nesta condição, em que o íon central se desloca verticalmente (para cima ou para baixo), a estrutura perovskita assume uma simetria tetragonal não centrossimétrica. Este efeito ocorre em temperaturas abaixo da T_C , e ocorre como resultado do deslocamento do centro de cargas negativas em relação ao centro de cargas positivas, resultando na formação de um dipolo elétrico na célula unitária. Este estado não-centrossimétrico acontece a fim de minimizar a energia do sistema cristalino (JONA; SHIRANE, 1993).

Deve-se ressaltar que a existência da polarização espontânea é devido a efeitos cooperativos, como resultado da interação entre várias células unitárias, regiões denominadas de domínios ferroelétricos. Portanto, na próxima seção será abordada a definição de domínios ferroelétricos a fim de tornar mais claro o entendimento dos efeitos cooperativos dos materiais ferroelétricos (JAFPE; COOK, 1971).

1.2.2 Propriedades Microestruturais: Domínios e Paredes de Domínios

Os domínios ferroelétricos são regiões cristalinas com uniformidade na assimetria estrutural e conseqüentemente onde há um alinhamento preferencial de dipolos orientados, promovendo uma polarização uniforme e constante (XU, 1991). Os domínios surgem durante a síntese dos materiais ferroelétricos por meio das reações químicas, que ocorrem em temperaturas relativamente altas, processo no qual formam-se estruturas em condições centrossimétricas (paraelétrica). Durante o resfriamento, os íons se organizam periodicamente de modo a minimizar a energia do

sistema e o material cristalino atinge a temperatura de transição de fases paraelétrica-ferroelétrica (temperatura de Curie, T_C), região térmica em que os domínios ferroelétricos se formam (JAFFE; COOK, 1971; LINES; GLASS, 1977). Nesta condição térmica há intensas interações mecânicas e eletroestáticas dos íons envolvidos, causadas pela transição estrutural da fase centrossimétrica para a fase não-centrossimétrica. Faz-se necessário que certas regiões passem a ter orientações cristalinas específicas, mantendo a assimetria a nível estrutural. Isto acontece pelas fortes interações mútuas entre os dipolos elétricos das estruturas perovskitas contidas nestas regiões, prevalecendo o efeito cooperativo de orientação dos dipolos elétricos, assim como também das interações mecânicas. No entanto, durante o processo de síntese surgem defeitos causados pelas flutuações térmicas que sessão a continuidade da periodicidade nas orientações da perovskita, formando a interface desta região polar.

A região em que há esta periodicidade na orientação dos dipolos elétricos e, conseqüentemente, na orientação estrutural são denominadas de domínios. Para que a energia do sistema seja mínima é necessário que a somatória da polarização entre os domínios ferroelétricos seja nula. Portanto, o surgimento das interfaces é importante para minimização da energia do sistema ferroelétrico. A interface entre dois domínios (regiões polares de direções diferentes) é chamada de parede de domínio, que surge devido às flutuações térmicas durante o processo de síntese. Geralmente, as paredes de domínios não apresentam fases ferroelétricas e suas dimensões têm uma grande importância no que diz respeito ao efeito cooperativo para a polarização resultante no sistema, seja nos efeitos mecânicos, seja nos efeitos de eletroestáticos (JAFFE; COOK, 1971; LINES; GLASS, 1977).

Para melhor visualizar a disposição dos domínios e as paredes de domínios a Figura 8a mostra uma representação esquemática desta disposição em um material ferroelétrico em seu estado virgem (domínios orientados aleatoriamente). As regiões dadas pelos segmentos A-A' são as paredes de domínios que separam domínios com polarizações espontâneas orientadas em 90° uma em relação à outra. Por outro lado, a região B-B' representa a interface (parede de domínio) que separa os domínios com polarizações espontâneas orientadas em 180° uma em relação à outra (XU, 1991).

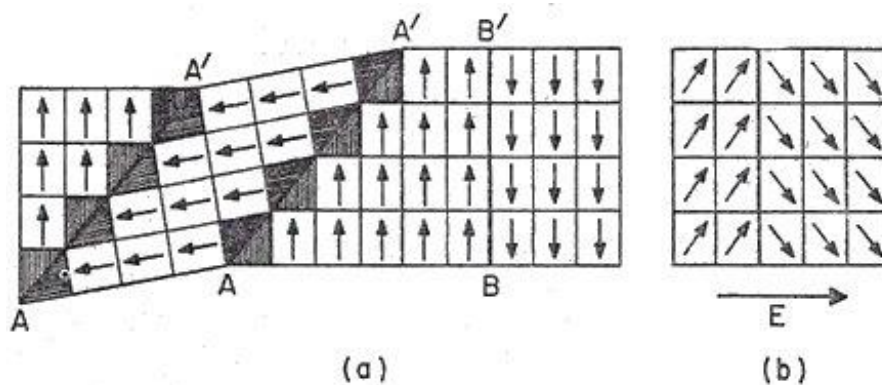


Figura 8. Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) A seção que liga A-A' são paredes de domínios de 90° e a seção que liga B-B' são paredes de domínios de 180°; (b) Orientação de domínios sob ação de um campo elétrico (XU, 1991).

O método convencional de sintetizar um sistema cerâmico se chama reação do estado sólido, onde surgem multidomínios durante a síntese, que são regiões denominadas de grãos e suas interfaces contornos de grãos (JAFPE; COOK, 1971). O grão pode ser considerado como um monocristal em uma matriz cerâmica (JAFPE; COOK, 1971). Neste sentido, uma cerâmica ferroelétrica é constituída de vários monocristais e, portanto, formada por vários domínios e paredes de domínios, classificando o material como policristalino.

1.2.3 Propriedades Ferroelétricas: Histerese Ferroelétrica

A assinatura característica de um material ferroelétrico é o ciclo de histerese ferroelétrica, obtido por meio da resposta da polarização em função do campo elétrico alternado aplicado, cuja resposta está esquematizada na Figura 9. Partindo do segmento OA, verifica-se que há uma dependência aproximadamente linear da polarização em função do campo elétrico externo aplicado. Esta resposta quase linear se dá pela intensidade insuficiente do campo elétrico para orientar completamente os dipolos do sistema ferroelétrico. Neste intervalo, o material ferroelétrico se comporta aproximadamente como um dielétrico linear. Ao aumentar mais a intensidade deste campo, os dipolos contidos nos domínios se orientam no mesmo sentido do campo, de forma cooperativa, resultando como resposta o segmento AB do gráfico da Figura 9, com uma resposta já não linear. Ao aumentar ainda mais campo elétrico externo, a polarização responde com o campo até uma condição de saturação (segmento BC),

onde todos os dipolos são orientados na direção do campo (JAFPE; COOK, 1971). Após a saturação, o sentido do campo elétrico é invertido até anular-se, porém a polarização não retorna novamente ao ponto O do gráfico da Figura 9, mas sim ao ponto D. Neste ponto, o sistema possui uma polarização remanescente, P_r (JAFPE; COOK, 1971). Ao extrapolar a curva BC até o eixo da polarização (P), dado pelo ponto E do eixo da polarização, define-se a polarização espontânea (P_s) correspondente à polarização efetiva do sistema. No entanto, não há como atingir este estado devido às perdas durante o chaveamento orientacional dos dipolos, dado a intensa interação mecânica entre as paredes de domínios, contorno de grão e defeitos (JAFPE; COOK, 1971).

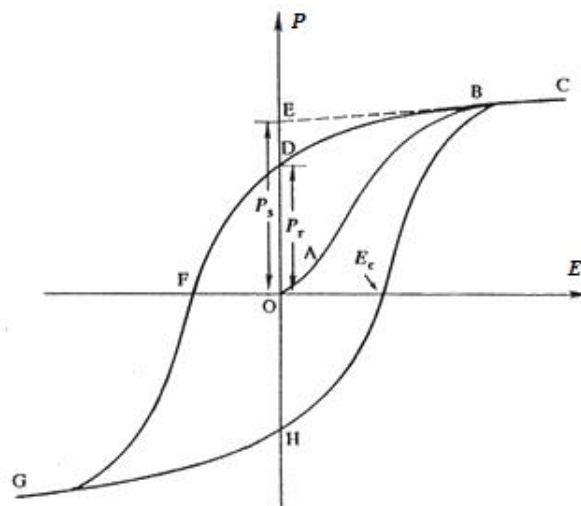


Figura 9. Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização (P) com o campo elétrico (E) (JAFPE; COOK, 1971)

No segmento DF da curva de histerese, a polarização responde ao aumento da intensidade do campo elétrico, porém na direção contrária à inicial. O campo elétrico chega a uma condição que anula a polarização existente no sistema ferroelétrico, dada pelo ponto F do gráfico da Figura 9. Esta condição corresponde ao campo coercitivo E_c , campo elétrico associado à energia necessária para que o sistema exiba o estado de polarização nula, condição de estado virgem do sistema ferroelétrico. A derivada da polarização em função do campo elétrico no ponto F, dado pelo campo coercitivo (E_c), representa o estado de maior permissividade dielétrica (ϵ), dado pela equação 2, onde ϵ é a permissividade dielétrica do material no campo coercitivo E_c .

$$\frac{\partial P}{\partial E_{Ec}} = \varepsilon \quad (2)$$

Para completar o ciclo, a partir do ponto F a intensidade do campo elétrico aumenta na direção oposta da condição inicial, sob o mesmo regime de aumento de intensidade do segmento OC, até a polarização se saturar no ponto G. Após esta saturação, a intensidade do campo elétrico é novamente diminuída, passando pelo segmento GH. O ponto H corresponde à polarização remanescente ($-P_r$), no estado de polarização contrária à polarização remanescente no ponto D e o campo aplicado torna-se nulo (JAFFE; COOK, 1971). A partir do ponto H o campo é aumentado na mesma direção da condição inicial e o ciclo de histerese se repete novamente enquanto o material estiver sob aplicação de campo elétrico alternado.

1.2.4 Transição de Fases

Como dito anteriormente, os materiais ferroelétricos estão contidos dentro do conjunto de materiais piroelétricos, cujos estados polares são fortemente dependentes das condições térmicas. De fato, em certas temperaturas estes sistemas modificam suas características de dielétricos polares (fase ferroelétrica), para dielétricos não polares (fase paraelétrica). Nesta condição é definida uma temperatura característica desta mudança de propriedade física, conhecida como temperatura de transição de fases. A transição de fases representa modificações na energia total do sistema em uma dada configuração característica, no caso de um sistema ferroelétrico, para outra configuração característica, dada pela fase paraelétrica (JAFFE; COOK, 1971; XU, 1991). A transição de fases é caracterizada por uma divergência ou descontinuidade nas grandezas termodinâmicas, tal como a energia, entropia, polarização, permissividade, calor específico, entre outras grandezas físicas relacionadas com a energia total do sistema (JAFFE; COOK, 1971; LINES; GLASS, 1977).

A temperatura em que o sistema muda sua característica ferroelétrica para paraelétrica é conhecida como temperatura de Curie (T_C), ou temperatura de transição de fases, e está diretamente relacionada com a simetria da rede cristalina (JAFFE;

COOK, 1971). Abaixo da T_C o material se comporta como um ferroelétrico, que resulta em uma assimetria à nível estrutural apresentando dipolos devido ao deslocamento da nuvem eletrônica com relação às cargas positivas dos íons interagentes. Exatamente na T_C , o sistema modifica abruptamente sua estrutura passando a ser centrossimétrica com as cargas elétricas organizadas de modo que não surjam os dipolos a níveis estruturais, anulando completamente o estado de polarização. Nesta condição, o sistema é classificado como paraelétrico (XU, 1991). A transição de fases ferroelétrica-paraelétrica pode ser diferenciada como normal, difusa e relaxora. As duas últimas (difusa e relaxoras) terão uma discussão com maiores detalhes nas próximas subseções.

A transição de fases do tipo normal acontece na temperatura de Curie de forma bem definida, sem modificação da curva de permissividade dielétrica em função da frequência, podendo ser subdividida em dois tipos: *displaciva* ou *ordem-desordem*. A transição de fases tipo *displaciva* é dada pela transição ferroelétrica-paraelétrica em que ocorrem os deslocamentos dos íons oscilantes na estrutura fora do centro de simetria para a condição dos íons oscilando no centro de simetria da estrutura (XU, 1991). Por outro lado, a transição de fase tipo *ordem-desordem* é dada por uma desordem estrutural para temperaturas acima da temperatura de transição de fases, aparecendo algumas regiões polares acima de T_C (KITTEL, 1978). Para este tipo de transição os íons passam a oscilar em configuração de dupla (ou multi) barreira de energia (KITTEL, 1978). Portanto, mesmo que tenha efeito de temperatura, as oscilações destes íons têm que romper estas barreiras de energia, podendo desta forma ainda permanecer com estrutura assimétrica acima da temperatura de Curie em algumas regiões ainda polares (KITTEL, 1978).

A transição de fases pode também ser classificada como de primeira-ordem ou de segunda-ordem. A transição de primeira-ordem se caracteriza por uma perda abrupta da polarização espontânea na temperatura de Curie (JONA; SHIRANE, 1993), dada pela descontinuidade na primeira derivada da energia livre do sistema com relação ao campo elétrico (JONA; SHIRANE, 1993). Já a transição de fases de segunda-ordem é dada pela diminuição da polarização de forma contínua até anular-se na temperatura de Curie (JONA; SHIRANE, 1993), dada pela descontinuidade da segunda derivada da energia livre do sistema com relação ao campo elétrico, representado neste caso pela descontinuidade da permissividade dielétrica nesta

temperatura (JONA; SHIRANE, 1993). A lei que rege a transição de fases FE-PE em termos dielétricos para ferroelétricos normais é conhecida como Lei de Curie-Weiss, que relaciona o comportamento da permissividade dielétrica com a temperatura, conforme a equação 3, onde C é conhecida como constante Curie-Weiss e T_0 representa a temperatura de Curie-Weiss (XU, 1991):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (3)$$

Para transições de fases de segunda-ordem $T_0 = T_C$, onde T_C é a temperatura de Curie. Já para transições de primeira-ordem $T_0 < T_C$ (XU, 1991). A Figura 10 representa um exemplo típico da resposta dielétrica para um material ferroelétrico (PZT) com transição de fase normal para diversas composições, evidenciando picos e bem definidos e uma singularidade da permissividade dielétrica (ε) na temperatura T_C (WANG, et al., 2010).

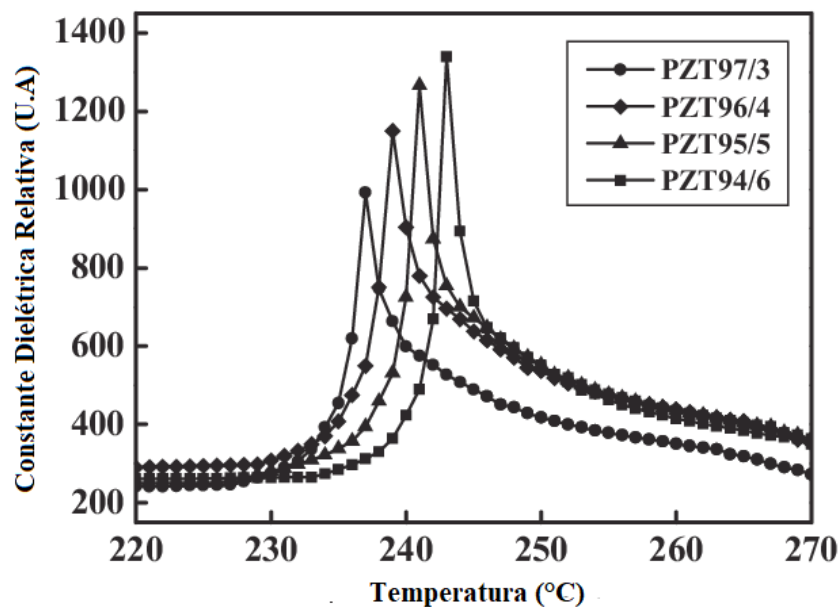


Figura 10. Parte real da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura para os ferroelétricos: PZT97/3, PZT96/4, PZT95/ e PZT94/6. Adaptado de: (WANG et al., 2010)

1.2.4.1 Transição de fase Difusa

A transição de fases ainda pode ser caracterizada como difusa (TFD), dada pela mudança de fases FE-PE em ampla faixa de temperaturas, quando comparado com um ferroelétrico normal. A Figura 11 representa uma transição de fase tipo difusa para um material ferroelétrico, mostrando um pico de permissividade dielétrica muito mais largo, em torno da temperatura de máxima permissividade. É comum em uma TFD observar diminuição dos picos da permissividade máxima (ε_m) com o aumento da frequência de excitação, mas este comportamento não é fator determinante para a TFD, e sim a ampla faixa de temperatura na transição (pico mais largo em torno da temperatura de máxima permissividade, T_m). A fim de descrever este comportamento, Kirillov e Isupov reportaram um trabalho teórico que propõe a fenomenologia e explica os comportamentos físicos para uma TFD (KIRILLOV; ISUPOV, 1973). Ferroelétricos que exibem transição de fases normal têm uma dependência da permissividade dielétrica com a temperatura da forma $\varepsilon' \sim T^{-1}$ na fase paraelétrica, obedecendo à lei de Curie-Weiss. Já os ferroelétricos com TFD exibem uma dependência da permissividade dielétrica com a temperatura do tipo $1/\varepsilon' \sim 1/(T - T_0)^2$, com uma larga faixa de transição para temperaturas acima de T_0 . Para tal característica, Kirillov e Isupov utilizaram uma ferramenta estatística assumindo que há uma forte contribuição da inomogeneidade resultante de flutuações composicionais, assim como estrutural, resultando em uma distribuição de temperaturas de transição de fases (KIRILLOV; ISUPOV, 1973), dada pela equação 4.

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon'_m}{1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (4)$$

De acordo com a equação 4, a temperatura T_0 passa a ser denominada de T_m para enfatizar que há uma distribuição de temperaturas de transição de fases, localizadas em torno do pico de máxima permissividade dielétrica. O parâmetro ε_{∞} representa a permissividade para altas frequências, ε'_m a permissividade máxima e δ representa um parâmetro que caracteriza a difusividade da transição, e descreve

exatamente a inomogeneidade. Posteriormente, Viehland e colaboradores verificaram em 1990 a difusividade na transição de fases para o sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990). Neste sistema, foi verificado que a origem da TFD é devido à existência de nanodomínios polares que sofrem influência de inomogeneidade não-ferroelétricas. Portanto, a TFD pode também surgir por flutuação composicional, porém não apenas de fase ferroelétrica (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990).

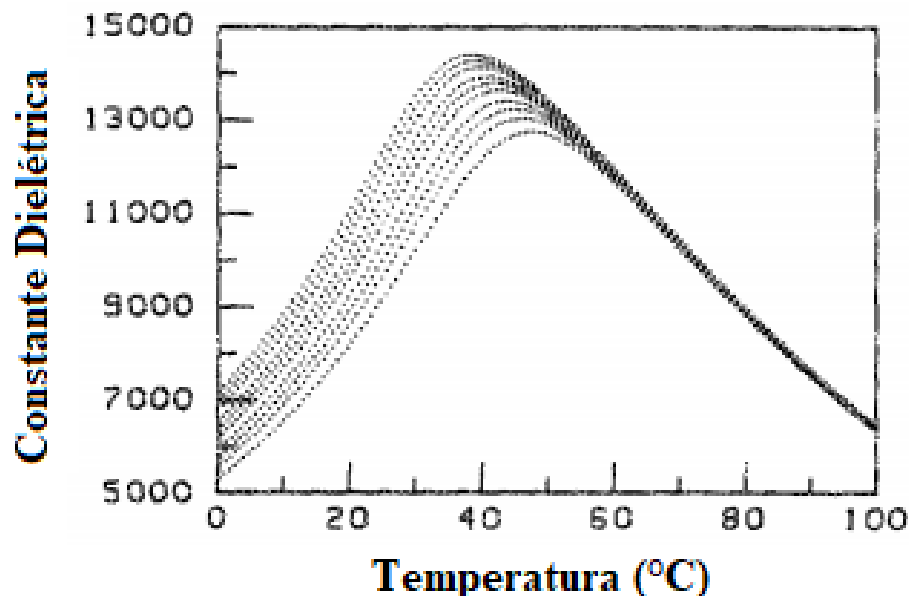


Figura 11. Permissividade dielétrica com a temperatura em uma ampla faixa de frequências, para o sistema ferroelétrico PMN-PT (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990).

Viehland e colaboradores formularam a teoria dos ferroelétricos relaxores por meio do composto $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), cuja relação da permissividade dielétrica em função da temperatura está representada no gráfico da Figura 11 (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990).

Embora a equação 4 proposta por Isupov e Kirilov descreva sistemas ferroelétricos com transição de fases difusas, eles consideram os seguintes fatores tal como Viehland, Jang e Cross propuseram (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990) :

- Interação entre as regiões polares;
- Vibração das paredes de domínios;
- A distribuição do tempo de relaxação está em um caráter aproximado;
- A modificação de T_m com frequências;

Portanto, Bokov e colaboradores propuseram uma equação semi-empírica que ajusta com maior precisão a TFD (BOKOV;YE,200) que se baseia na equação 4, conforme:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m'}{1 + \frac{(T-T_m)^\gamma}{2\delta^2}} \quad (5)$$

A equação 5 substitui o expoente quadrático da equação 4 por um expoente com dimensões fractais. O termo γ representa a difusividade da transição FE–PE (onde $1 \leq \gamma \leq 2$). Para γ com valores próximos de 1 a TFD tende a ser uma transição do tipo normal, exibindo poucas flutuações composicionais. Já para valores próximos de 2 a TFD tende a ser mais completa possível em termos de difusividade (BOKOV; YE, 2000). Por fim, Santos (SANTOS; EIRAS, 2001) propôs uma expressão que generaliza a equação 5 proposta por Bokov e colaboradores, e que considera dois termos de difusividade empíricos dados por Δ e ξ .

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_m'}{1 + \left[\frac{(T-T_m)}{\Delta} \right]^\xi} \quad (6)$$

O primeiro parâmetro (Δ) da equação 6 representa o grau de difusividade da TFD e está diretamente ligado à largura da curva, com dimensões de temperatura. O parâmetro ξ caracteriza a completeza da TFD. O termo ε_m' representa a permissividade dielétrica máxima e T_m é a temperatura relacionada a esta permissividade máxima.

1.2.4.2 Transição de Fase Relaxora

A medida da permissividade dielétrica é basicamente dada pela resposta elétrica de um material sob aplicação de um campo elétrico externo. Para certos materiais esta resposta é dada por uma TFD, comportamento comum em ferroelétricos relaxores. Basicamente, estes materiais têm a natureza da transição de fases fortemente dependente da frequência de excitação do campo elétrico aplicado,

comportamento não observado em materiais ferroelétricos normais (JAFJE; COOK, 1971). Nestes sistemas, a temperatura de transição de fases muda em função da frequência do campo elétrico aplicado (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990). Os ferroelétricos relaxores são compostos por fases ferroelétricas e inomogeneidades composicionais não-ferroelétricas. Dopantes em matrizes cerâmicas ferroelétricas, tal como evidenciado para o sistema PLZT (cerâmica de PZT dopada com íon La^{3+}) contribuem para tal efeito (KANG; CHOI; PARK, 2003).

Viehland e Cross, explicaram a fenomenologia com o modelo ‘*spin-glass*’ (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990). Para tal modelo, determinou-se que os domínios ferroelétricos nos sistemas relaxores são de escalas nanométricas, sendo que em um material ferroelétrico normal os domínios são de escalas micrométricas. Como estes nanodomínios estão imersos em fases não ferroelétricas, o efeito cooperativo diminui, impossibilitando uma única resposta em torno de uma temperatura única. Outro fator é que os nanodomínios possuem variações composicionais e, conseqüentemente, apresentam variações dimensionais. Deste modo, cada nanodomínio imerso em uma matriz não-ferroelétrica pode responder com menor interferência de outros nanodomínios vizinhos. Portanto, cada pico de permissividade da Figura 11 representa a resposta de alguns conjuntos de nanodomínios de mesma composição, imersos em uma matriz não ferroelétrica e com outros nanodomínios de composições diferentes. Neste sentido, Viehland e Cross verificaram que a mudança de T_m em função da frequência em medidas dielétricas obedece à conhecida função de Vogel-Fulcher, utilizada em sistemas magnéticos com relaxação do tipo *spin-glass* (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990):

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_m - T_f)} \right] \quad (7)$$

O termo T_f da equação 7 é designado como temperatura de congelamento (*freezing*), e está relacionado com a temperatura limite de interação entre os nanodomínios, onde o efeito cooperativo diminui pela coexistência de fases não-ferroelétricas com fases ferroelétricas. A partir de T_f , nanodomínios com diferentes dimensões passam a oscilar em diferentes frequências características, modificando

assim o valor de T_m . Os termos E_a e f_0 da equação 7 correspondem à energia de ativação e à frequência de Debye média da relaxação dos nanodomínios, respectivamente. Um bom exemplo do comportamento típico de um material relaxor é mostrado na mesma Figura 11, onde se evidencia uma forte dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) com a frequência do campo elétrico aplicado. Note-se que a temperatura T_m se desloca para temperaturas mais elevadas quando a frequência de excitação aumenta.

1.2.5 Processos Condutivos em Dielétricos Cristalinos

Materiais dielétricos cristalinos apresentam baixa condução elétrica, pequenas perdas dielétricas e alta rigidez dielétrica em temperatura ambiente. No entanto, quando há indução de defeitos (ou impurezas) na rede cristalinas estes materiais podem assumir características semicondutoras (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008a; PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b). Para uma análise física, deve-se partir do princípio básico do eletromagnetismo de densidade de corrente elétrica, dado pelo vetor ($\vec{J}$), condutividade elétrica (σ_{DC}) e o vetor campo elétrico ($\vec{E}$) (MACHADO, 2006), conforme mostra a equação 8.

$$J_i = \sigma_{ij}E_j \quad (8)$$

Estudos de condutividade em materiais se tornam mais completos quando estão sob aplicação de estímulos elétricos oscilantes, pois as propriedades físicas também são dependentes do regime de frequência do campo elétrico aplicado (JONSCHER, 1999). A permissividade dielétrica corresponde a esta resposta do material com relação ao campo elétrico. Quando o material é submetido a um campo elétrico oscilante, a permissividade responde em duas componentes, sendo uma real (ϵ') e a outra imaginária (ϵ'') (JONSCHER, 1999). A componente real da permissividade dielétrica (ϵ') corresponde à resposta da variação da polarização do sistema mediante à variação do campo elétrico externo. Já a parte imaginária da permissividade dielétrica (ϵ'') corresponde às perdas dielétricas, facilmente atribuída

à condução. A equação 9 expressa a relação entre estas duas grandezas, mediante a permissividade dielétrica complexa (ε^*).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (9)$$

Ainda, considerando a lei de Ampere-Maxwell e denominando o termo de contribuição elétrica ($\vec{J}_T$) obtém-se (MACHADO, 2006) a relação dada pela equação 10.

$$\vec{J}_T = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (10)$$

A condutividade total do material pode ser expressa mediante a equação 11, isto ao correlacionar as equações 8, 9 e 10 sob regime oscilante. Note-se que a permissividade imaginária representa a condutividade no regime de frequência, dado pela frequência angular (ω), tal como mostrado na equação 11, além da contribuição da condutividade de corrente contínua (σ_{DC}) (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b).

$$\sigma_T(\omega) = \sigma_{DC} + \omega\varepsilon'' \quad (11)$$

Para os metais, a ordem da condutividade varia de 10^4 a 10^6 $(\Omega m)^{-1}$, considerando temperatura ambiente (JONSCHER, 1983). Já os materiais semicondutores apresentam condutividade entre 10^{-10} e 10^4 $(\Omega m)^{-1}$ no mesmo regime de temperatura (JONSCHER, 1983). Por fim, os materiais dielétricos apresentam condutividades com ordens de grandezas abaixo de 10^{-10} $(\Omega m)^{-1}$ (JONSCHER, 1983). Para os materiais cerâmicos, a condutividade varia desde a ordem dos dielétricos até os semicondutores (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b). Jonscher estudou os processos condutivos em sistemas cristalinos e elaborou uma equação na qual se consideram os processos de relaxação que podem ser atribuídos a saltos de

cargas em “armadilhas” na estrutura cristalina (*hopping*) (JONSCHER, 1983). Os processos condutivos são atribuídos aos defeitos inerentes no material dielétrico e impurezas (ou dopagens) inseridas na rede cristalina. A relação de Jonscher, dada pela equação 12, é conhecida como Lei Universal da Relaxação (JONSCHER, 1983), onde o termo σ_{DC} representa a condutividade contínua, ω_h é a frequência de salto nos sítios que apresentam impurezas ou defeitos, n é um expoente dependente da temperatura e ω a frequência angular de excitação.

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_h} \right)^n \right] + A\omega \quad (12)$$

A equação 12, formulada por Jonscher, considera processos de condução termicamente ativados em dielétricos cristalinos (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b). O primeiro termo da equação 12 (entre colchetes) representa saltos de portadores que interagem com defeitos ou impurezas inerentes (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b). Já o segundo termo ($A\omega$) está associado às oscilações (*rocking motion* ou movimento de balanço) de portadores em um “potencial assimétrico de parede dupla” no qual os íons estão confinados (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008b).

Materiais dielétricos e semicondutores exibem processos condutivos dependentes da temperatura, cujo comportamento pode ser ajustado pela equação 12. Como esta lei trata de processos termicamente ativados, há a necessidade de se estabelecer uma correlação da mecânica estatística para tratar este problema. Portanto, deve-se associar à função estatística de Arrhenius conforme mostram as equações 13 e 14, onde E_{aDC} representa a energia de ativação para o processo de condução DC e $E_{a\omega h}$ é a energia de ativação para frequência de saltos (processos de condução tipo *hopping*). Os parâmetros σ_0 e ω_0 representam os fatores pré-exponenciais.

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_{aDC}}{k_B T} \right) \quad (13)$$

$$\omega_h = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_{a\omega h}}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Portanto, com as expressões dadas pelas equações 12, 13 e 14 torna-se possível relacionar os processos condutivos envolvidos no sistema proposto neste trabalho.

1.2.6 – Sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PZT)

Em torno de 1952, o sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PZT) foi desenvolvido no Japão no centro de pesquisas “Tokyo Institute of Technology” (JAFPE; COOK, 1971). As propriedades piezoelétricas foram descobertas em 1954 por Bernard Jaffe e colaboradores, nos Estados Unidos, no “National Bureau of Standards”, hoje conhecido como National Institute of Standards and Technology (NIST). O PZT ainda é amplamente utilizado na atualidade, na indústria eletrônica, por suas excelentes propriedades piezoelétricas apresentadas, sendo até hoje insuperável (JAFPE; COOK, 1971). Os sistemas à base de $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ podem variar a proporção dos íons Ti^{4+} e Zr^{4+} com relação à estequiométrica apresentada, com y variando de 0 até 1. As disposições dos íons Ti^{4+} e Zr^{4+} no sistema correspondem ao sítio B da estrutura perovskita (ABO_3). Já o íon Pb^{2+} corresponde ao sítio A da estrutura perovskita. O termo O representa os íons de O^{2-} situado nas fases, formando um octaedro na estrutura. Visto que as propriedades físicas são fortemente dependentes da estrutura cristalina, cada característica estrutural é denominada como fase do material. Bernard Jaffe e colaboradores realizaram estudos para diversas composições do sistema PZT a fim de se obter as possíveis propriedades estruturais e, consequentemente, físicas (JAFPE; COOK, 1971). Neste sentido, eles propuseram um diagrama de fases que mostra as simetrias estruturais em função da composição e temperatura (JAFPE; COOK, 1971), a partir do qual é possível estimar a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica conforme a composição. O diagrama de fases está representado na Figura 12 (JAFPE; COOK, 1971).

O eixo horizontal do diagrama da Figura 12 representa a porcentagem molar de titânio no sistema PZT (sendo 100 % no extremo direito). Assim, o extremo

esquerdo da escala representa a quantidade (100 %) de Zr^{4+} . O eixo vertical representa as diferentes temperaturas de transição de fases cristalográficas, sendo a T_C delimitada pela linha em cor laranja no diagrama da Figura 12. As fases apresentadas podem ser identificadas como $F_{R(LT)}$ = ferroelétrica romboédrica de baixas temperaturas (simetria $R3c$), $F_{R(HT)}$ = ferroelétrica romboédrica de altas temperaturas (simetria $R3m$), F_T = ferroelétrica tetragonal (simetria $P4mm$), A_T = antiferroelétrica tetragonal, A_O = antiferroelétrica ortorrômbica e P_C = paraelétrica cúbica (simetria $Pm3m$). As linhas delimitantes são denominadas de contorno de fases, de forma que quando a composição está exatamente no contorno de fases, poderá existir mais de uma fase no sistema PZT. Composições localizadas na região delimitada pela linha cor vermelha apresentam coexistência da fase tetragonal ($P4mm$) e romboédrica ($R3m$), e esta região é denominada de contorno de fases morfotrópico (CFM). Este contorno compreende a mudança entre a fase ferroelétrica tetragonal (rica em Ti) e a fase ferroelétrica romboédrica (rica em Zr) (JAFEE; COOK, 1971). Exatamente no CFM o PZT possui melhores os coeficientes piezoelétricos correspondendo à composição $Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$ (JAFEE; COOK, 1971) .

O diagrama da Figura 12 já recebeu algumas alterações, cujas propostas têm sido reportadas na literatura (NOHEDA et al., 1999, 2000). Noheda e colaboradores, por exemplo, propuseram a presença de uma fase monoclínica intermediária entre as fases romboédrica e tetragonal, promovendo uma transição estrutural entre as fases próximas ao contorno de fases morfotrópico. Estes resultados foram confirmados posteriormente por Bokov e colaboradores (BOKOV; LONG; YE, 2010). Neste trabalho, eles analisaram um monocristal de PZT para uma composição próxima do CFM. As caracterizações para determinar as fases foram por meio de um microscópio de polarização (*polarization microscopy*) que incide luz polarizada no sistema, e tratam os dados coletados com filtros polarizadores de luz. Ao rotacionar estes filtros, mediante das amostras polarizadas é possível observar as direções da luz espalhada pela birrefringência da amostra (BOKOV; LONG; YE, 2010). Neste trabalho, notou-se, por meio da análise da luz polarizada no cristal, a existência da fase monoclínica no CFM (BOKOV; LONG; YE, 2010).

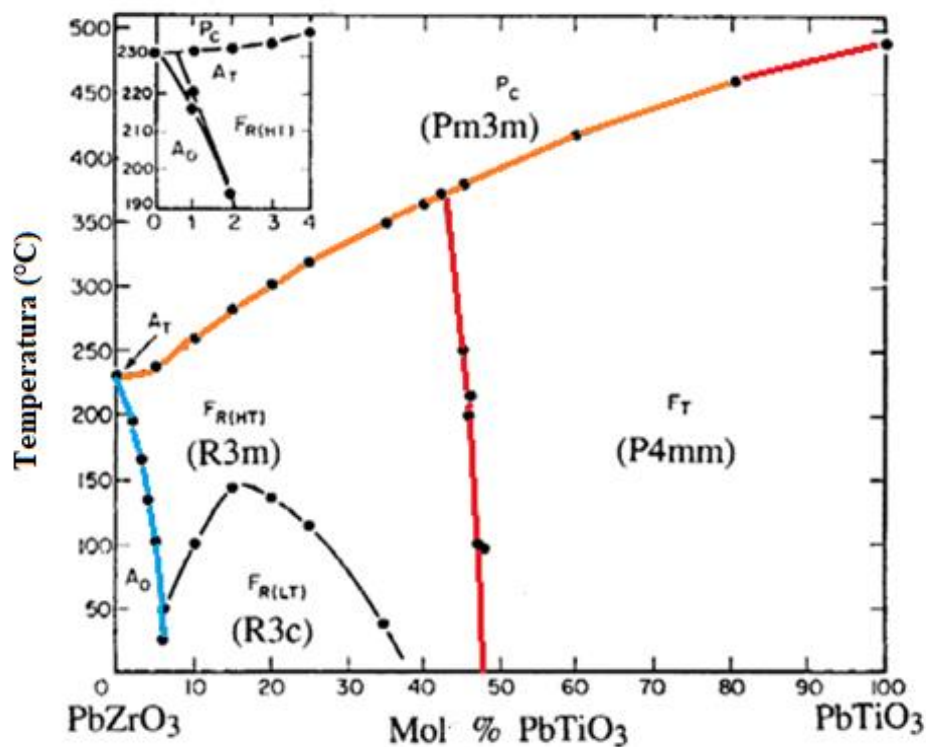


Figura 12. Diagrama de fases do sistema PZT em solução sólida (PbZrO_3 – PbTiO_3), Adaptado de: Jaffe e colaboradores (JAFEE; COOK, 1971).

A composição escolhida para este trabalho foi uma que está nas proximidades do contorno de fase do sistema PZT, porém entre o grupo espacial ($R3c$) e ($R3m$), ambos com fase romboédrica e relação estequiométrica $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ (PZT65/35). Esta composição apresenta estrutura com simetria romboédrica, que se dá pelo deslocamento dos cátions da estrutura ao longo da direção $[111]$, provocando também uma inclinação nos octaedros de oxigênio na estrutura perovskita (JAFEE; COOK, 1971). Como mencionado anteriormente, a ferroeletricidade desta composição prevalece devido ao mecanismo “*lone-pair*” (FIEBIG et al., 2016). Mesmo que as propriedades físicas no sistema ferroelétrico PZT já estão praticamente consolidadas, ainda existe uma gama de estudos dentro deste sistema para se obter novos materiais com melhores propriedades físicas. Portanto, nota-se no âmbito científico que há conjugação de outros sistemas com o sistema PZT, além de estimular modificações composicionais para avaliar as novas propriedades físicas ainda não discutidas na literatura (JAFEE; COOK, 1971).

1.2.6.1 – Espectroscopia Raman no sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)})\text{O}_3$ (PZT)

A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Este fenômeno está ligado à variação do momento de dipolo induzido pela molécula causado pelo campo elétrico da radiação incidente (SALA, 2008). O dipolo induzido pode ser descrito pela expressão da equação 15.

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) q_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v) t] + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) q_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v) t] \quad (15)$$

onde podem se definir os seguintes parâmetros:

P – Polarização induzida;

α_0 – Polarizabilidade inicial;

$\frac{d\alpha}{dq}$ – Diferencial da polarizabilidade com às coordenadas

ν_0 – Frequência da radiação incidente;

$\nu_0 + \nu_v$ – Frequência de espalhamento Stokes;

$\nu_0 - \nu_v$ - Frequência de espalhamento Anti-Stokes;

E_0 – Campo elétrico externo;

q_0 – Deslocamento do termo massivo no sistema excitado pelo campo elétrico.

O primeiro termo da equação 15 consiste no espalhamento Rayleigh, também conhecido como espalhamento elástico (SALA, 2008). O segundo termo da equação consiste no espalhamento Stokes, em que a energia do fóton espalhado é menor do que a do fóton incidente. Por fim, o terceiro termo consiste no espalhamento Anti-Stokes, onde a energia da luz espalhada é maior do que a energia do fóton incidente. No espalhamento Rayleigh, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton com energia $h\nu_0$, excitando-o para um estado virtual, e em seguida decaindo

novamente para o estado fundamental emitindo um fóton com energia $h\nu_0$; este processo está representado na Figura 13. Já no espalhamento Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com os fótons de energia $h\nu_0$ e é excitada para um nível virtual, e posteriormente decai à um nível intermediário vibracional excitado, com energia e_v (SALA, 2008). O fóton espalhado no espalhamento Stokes tem energia $h\nu_0 - e_v$ (SALA, 2008). A Figura 13 esquematiza também o espalhamento Stokes. A diferença de frequência da luz incidente com a luz emitida é a energia vibracional, traduzida pela polarização induzida.

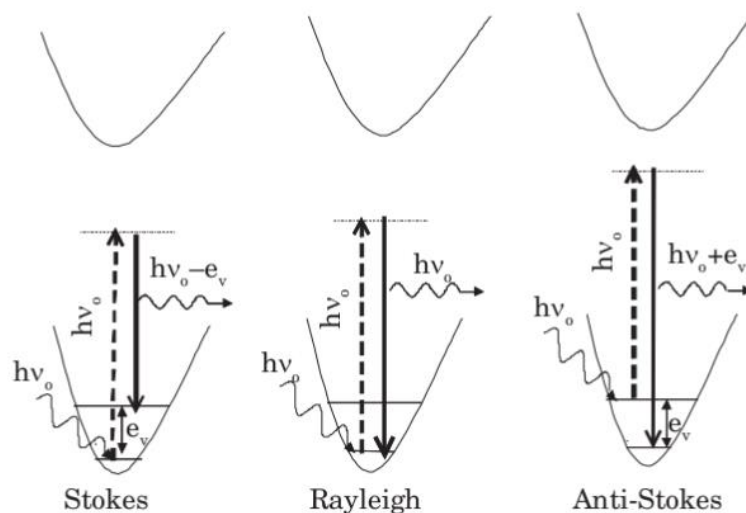


Figura 13. Mecanismos de Espalhamentos: Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes (SALA, 2008).

Por fim, no espalhamento Anti-Stokes o fônon já se encontra no estado excitado (e_v), recebe uma energia de um fóton com energia $h\nu_0$ e fica em um estado excitado. Em seguida decai ao estado de energia fundamental, emitindo um fônon de energia $h\nu_0 + e_v$ (SALA, 2008). Os espectros Raman de sistemas baseados em PZT são amplamente estudados. Alguns modos são os mais estudados para estes sistemas, pois estes são os determinantes na ordem polar e estrutural. Os modos de vibrações são classificados de um modo geral como (BUIXADERAS et al., 2015):

- *Last*: vibração entre o octaedro BO_6 e o íon Pb^{2+} ;
- *Slater*: relacionados ao movimento do íon do sítio B em relação aos octaedros de oxigênio;
- *Axe*: movimento relativo dos íons de oxigênio no octaedro

A Figura 14 exibe os modos *Last*, *Slater* e *Axe* de um modo geral (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012). Os modos do sistema PZT a serem considerados neste trabalho são: E(TO2), Silent +B/E(TOs) +B (tetragonal) ou E(TOs)(romboédrico), A_1 (TO1), A_1 (TO2) e A_1 (TO2) (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012). Os modos indexados estão todos esquematizados na Figura 15 para uma temperatura de 400 K.

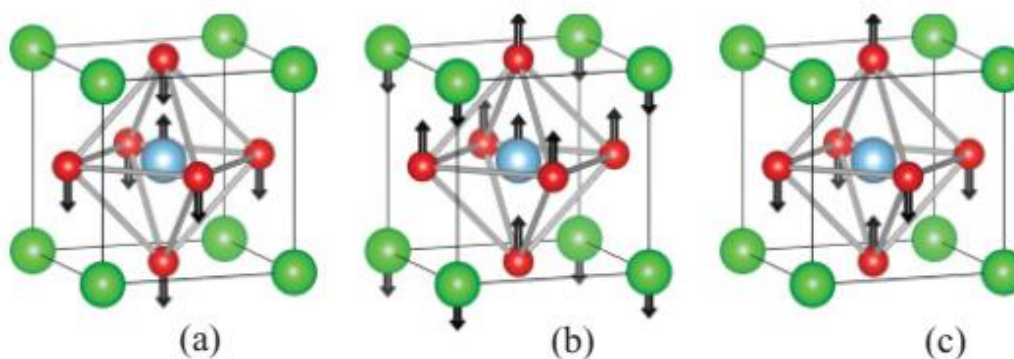


Figura 14. Esquema do deslocamento atômico nos modos: (a) *Slater* ;(b) *Last* e (c) *Axe*. (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012)

Observa-se, a partir da Figura 15, que o modo E(TO2) é notado em duas frequências para o sistema PZT, melhor exemplificado na Figura 16. Buixaderas e colaboradores (BUIXADERAS et al., 2015), destacaram a dependência deste modo vibracional em função da composição. Na Figura 16a os modos E(TO2) estão destacados com linhas vermelhas verticais. Quanto mais Zr^{4+} no sistema, mais evidente são os dois modos. Por outro lado, para sistemas $PbTiO_3$ há apenas a presença de um modo E(TO2) (BUIXADERAS et al., 2015), tal como está evidente no gráfico da Figura 17, em torno de 220 cm^{-1} (BURNS; SCOTT, 1970). A Figura 16b exibe a variação do número de onda dos dois modos E(TO2) do sistema PZT conforme se altera a quantidade de íons Ti^{4+} . Nota-se que há uma diminuição da frequência conforme aumenta a porcentagem de íons Ti^{4+} . No modo E(TO2) de menor número de onda há uma tendência de que, quanto maior a intensidade deste modo há uma maior tendência de exibir uma simetria tetragonal (sistema rico em Ti^{4+}). Ao passo que, para o maior número de onda dos modos E(TO2), quanto maior sua intensidade há uma maior tendência de exibir a fase romboédrica (sistema rico em

Zr⁴⁺) (ZHU et al., 2006). Este argumento também é comentado por Buixaderas e colaboradores (BUIXADERAS et al., 2011).

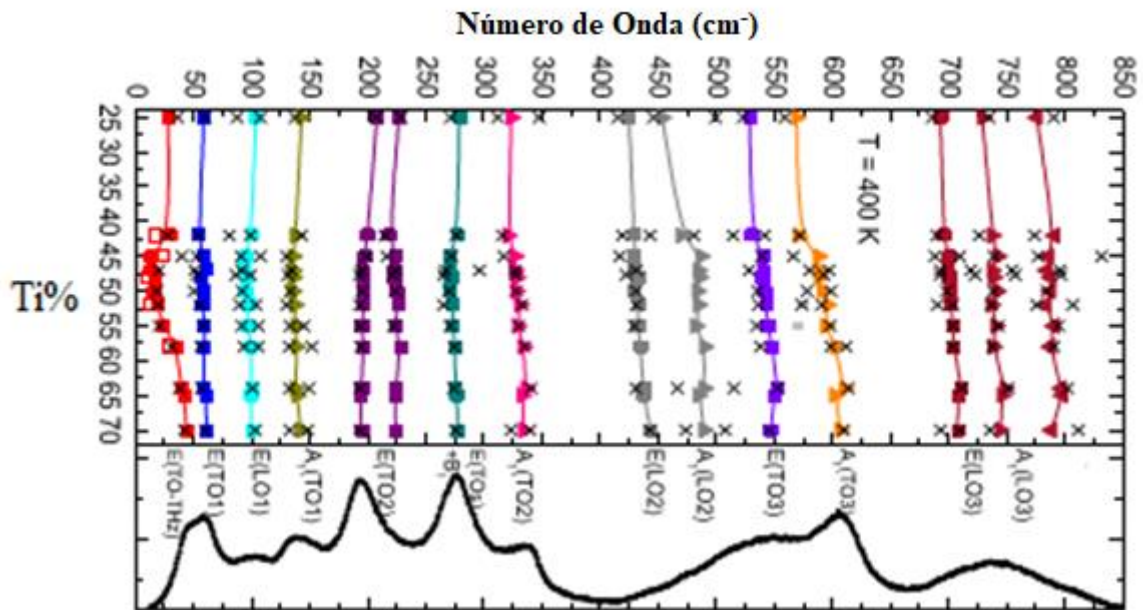


Figura 15. Modos provenientes do PZT 70/30 indexados à temperatura de 400 K. Em colorido as projeções dos modos à temperatura de 400 K conforme varie percentagem de Ti no sistema PZT. Adaptado de: (BUIXADERAS et al., 2015)

Outro modo de verificar a tendência de mudança de fase estrutural tetragonal-romboédrica, especificamente em relação ao modo E(TO2), se dá pelo modo E(TO2) de maior número de onda diminuir a intensidade, sendo que, para a fase de PbTiO₃, é aniquilado até anular a intensidade (BUIXADERAS et al., 2015; ZHU et al., 2006). Observa-se no gráfico da Figura 17 que o modo E(TO2) está em torno de 210 cm⁻¹. A fim de comprovar estas tendências para este modo, os gráficos da Figura 18 mostra os modos para o sistema PbZrO₃ (PASTO; CONDRATE, 1973). Com base nos resultados obtidos pelos espectro Raman da Figura 18, Pasto e Condrate designaram os modos e os número de ondas para o zirconato de chumbo (PASTO; CONDRATE, 1973), dados que são reportados na Tabela 1. Nota-se que os modos de flexão O–Zr–O são os dois modos E(TO2) presentes também no sistema PZT. Já os modos *Silent* (+B/E(TOs) +B) da fase tetragonal ou E(TOs) da fase romboédrica são modos característicos dos íons centrais na estrutura perovskita, bem correlacionado com a temperatura de Curie do sistema ferroelétrico (ZHU et al., 2006). Este modo é

conhecido como *Silent*, da tradução silencioso, por aparecer em temperaturas relativamente baixas (DELUCA et al., 2011).

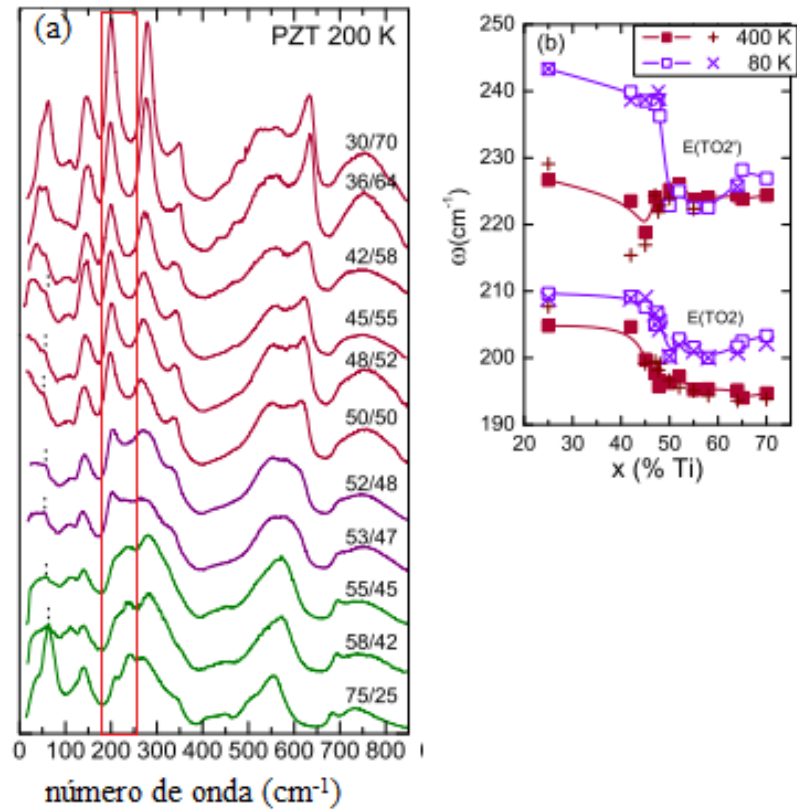


Figura 16. (a) Espectro Raman para o sistema PZT em diversas composições (b) Evolução do Modo E(TO₂) para o sistema PZT conforme aumenta a %Ti. Adaptado de Buixaderas e colaboradores (BUIXADERAS et al., 2015).

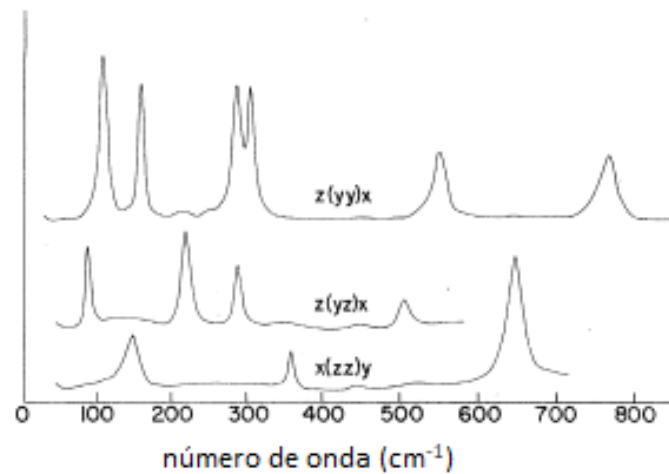


Figura 17. Espectro Raman do sistema PbTiO₃ dependente da orientação da polarização da luz. Adaptado de G. Burns e B. A. SCOTT (BURNS; SCOTT, 1970)

O trabalho de Zhu e colaboradores reporta que o sistema 0,2PZN–0,8PZT dopado com Fe^{3+} exibe um comportamento de diminuição do número de onda com o aumento de Fe^{3+} na estrutura. A mesma tendência é observada na temperatura de Curie, diminuindo o número de onda e tornando-o com menor mobilidade (BUIXADERAS et al., 2015).

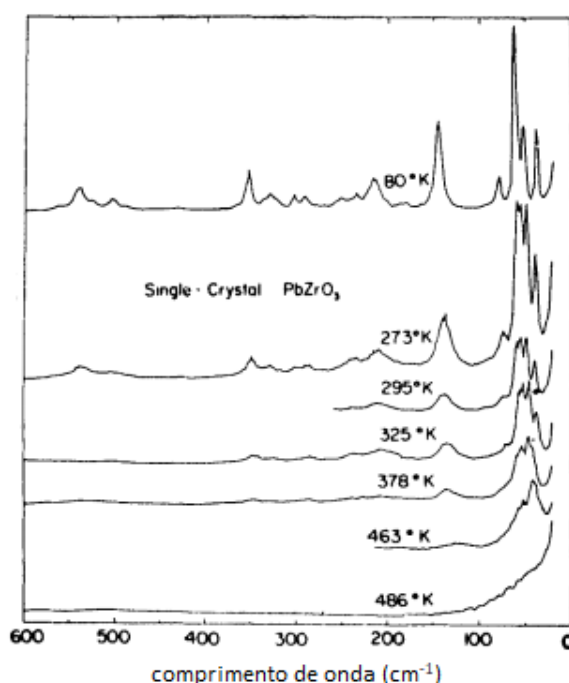


Figura 18. Espectro Raman do PbZrO_3 em função da temperatura. Adaptado: (PASTO; CONDRATE, 1973)

Por fim, os modos $A_1(\text{TO1})$, $A_1(\text{TO2})$ e $A_1(\text{TO3})$ são modos responsáveis pela ferroeletricidade, conhecido como *modo-mole* (*soft-mode*) (DELUCA et al., 2011). O modo $A_1(\text{TO1})$ consiste no deslocamento dos íons Ti (ou Zr) e oxigênio relativos aos íons de Pb, estando diretamente relacionado com a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica (DELUCA et al., 2011). Este modo é aniquilado quando o material atinge a temperatura de Curie. Os modos $A_1(\text{TO2})$ e $A_1(\text{TO3})$ também são responsáveis pelo estado ferroelétrico. O modo $A_1(\text{TO2})$ está relacionado ao movimento dos íons Ti/Zr em relação ao octaedro de oxigênio e o Pb (DELUCA et al., 2011). Por fim, o modo $A_1(\text{TO3})$ representa o movimento dos íons Ti/Zr no eixo *c* junto com os íons de oxigênio nesta mesma direção (DELUCA et al., 2011). A Figura 19 apresenta esquematicamente os modos $A_1(\text{TO1})$, $A_1(\text{TO2})$ e $A_1(\text{TO3})$.

Tabela 1. Modos empíricos de Raman para PbZrO₃ (cm⁻¹). Adaptado: (PASTO; CONDRATE, 1973)

Modo do alongamento Zr-O	Modo torcional Zr – O ₃	Modo flexão O – Zr - O	Sítio A-(ZrO ₃)
560	350	238	140
535	336	212	75
508	332		60
	302		55
	208		49
			39

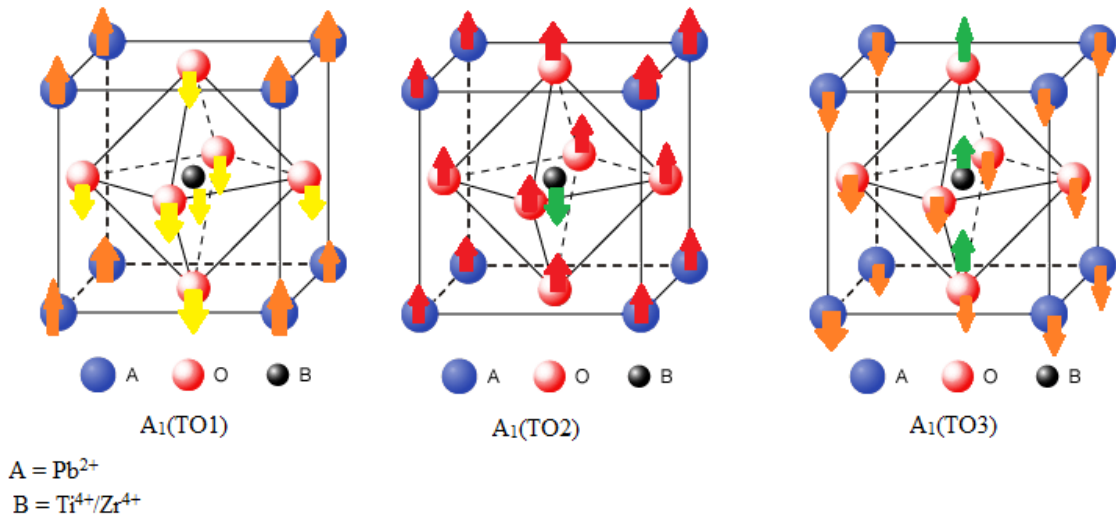


Figura 19. Representação dos modos A₁(TO1), A₁(TO2) e A₁(TO3).

1.3 – Sistemas magneticamente ordenados

Existe uma classe de materiais que exibem regularidades cristalinas que contribuem para o alinhamento do momento magnético, dado pelos constituintes da composição química presentes na estrutura (SÓLYOM, 2002). O momento magnético total é dependente do momento angular $\vec{L}$ (que surge ao solucionar um modelo atômico utilizando a equação de Schrödinger, relacionado ao movimento dos elétrons em relação ao núcleo, movimento orbital do elétron) e do número total de spins $\vec{S}$ (que surge devido à rotação do elétron em seu próprio eixo em um nível energético, ou seja, um momento angular próprio) dos elétrons emparelhados de forma incompleta, resultando no momento angular total J , dependente de L e S . A ordenação eletrônica na matéria obedece ao Princípio de Exclusão de Pauli, em que

os elétrons são partículas fermiônicas e não podem ocupar o mesmo estado quântico. Neste sentido, as funções de onda devem ser assimétricas. Com esta particularidade, os *spins* podem ocupar um mesmo nível de energia orientado de forma paralela, surgindo assim a propriedade magnética. De forma simplificada, as propriedades magnéticas dos átomos com um elétron cada podem exibir as funções de onda simétrica (singleto) e antissimétrica (triplete) para o elétron, que são representadas pelas equações 16 e 17, respectivamente.

$$\psi_s = N_+ [\psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)}] \quad (16)$$

$$\psi_t = N_- [\psi_{A(1)}\psi_{B(2)} - \psi_{A(2)}\psi_{B(1)}] \quad (17)$$

Os termos A e B representam átomos interagentes, enquanto 1 e 2 são para tornar os elétrons indistinguíveis. As funções de ondas assumem estas duas possibilidades pela indistinguibilidade (impossível de classificar um elétron específico no sistema). Ao resolver a equação de Schrödinger, dada por $H\psi = \varepsilon\psi$, pode ser descrita como:

$$[H_{A(1)} + H_{B(2)}]\psi = (\epsilon_A + \epsilon_B)\psi \quad (18)$$

O princípio de exclusão de Pauli diz que a Hamiltoniana (H) deve ser calculada com uma função de onda antissimétrica pelo elétron se tratar de uma partícula fermiônica. Porém, a função de onda dada pela equação apresenta uma função de onda simétrica. Neste sistema, ainda devem ser consideradas as funções de ondas para as propriedades de *spins* para os elétrons, utilizando a notação de *spin-up* $|\uparrow\rangle$ e *spin-down* $|\downarrow\rangle$, conforme expressado pelas equações 19 a 22, para as funções de onda antissimétrica (19) e simétricas (20 a 22), respectivamente.

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \quad (19)$$

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \quad (20)$$

$$\chi_s = |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \quad (21)$$

$$\chi_s = |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \quad (22)$$

Portanto, a fim de considerar a assimetria fermiônica, a função de onda simétrica dada pela equação 16 deve estar associada com a função de onda antissimétrica do *spin* (equação 19) pela equação 23.

$$\psi_1 = \psi_s \chi_a \quad (23)$$

Já a função de onda antissimétrica, dada pela equação 17, deve estar associada com as funções de ondas simétricas das equações 20,21 e 22, pela equação 25.

$$\psi_2 = \psi_t \chi_s \quad (24)$$

Para encontrar o valor esperado da energia a nível eletrônico não é necessário considerar a contribuição das funções de onda do *spin*. Somente foram abordadas anteriormente as funções de onda de *spin* para garantir a assimetria fermiônica nas funções de ondas, dadas pelas equações 23 e 23. Portanto, será determinada a energia da equação 16, para o estado singlete, de acordo com a equação 25.

$$\begin{aligned}
& \int \psi_s^* \mathcal{H} \psi_s dv_a dv_b \\
&= N_+^* [\psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* + \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^*] \mathcal{H} N_+ [\psi_{A(1)} \psi_{B(2)} + \psi_{A(2)} \psi_{B(1)}] dv_a dv_b \\
& \int \psi_s^* \mathcal{H} \psi_s dv_a dv_b \\
&= N_+^2 \left(\int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b \right. \\
&+ \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b \\
&+ \int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b \\
&+ \left. \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b \right)
\end{aligned} \tag{25}$$

Onde,

$$\begin{aligned}
J &= N_+^2 \int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b + N_+^2 \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b \\
K &= \int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b + \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b
\end{aligned} \tag{26}$$

Portanto, para o estado singleto, a energia total será $E_T = J + K$, com estados de *spins* antiparalelos ($|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$ ou $|\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$). A energia K é dada pela sobreposição das funções de ondas dos dois íons. Já o termo J representa a energia proveniente da contribuição independente de cada íon. Por outro lado, ao determinar a energia do estado tripleto, chegamos à equação 27.

$$\begin{aligned}
& \int \psi_t^* \mathcal{H} \psi_t dv_a dv_b \\
&= N_+^* [\psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* - \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^*] \mathcal{H} N_+ [\psi_{A(1)} \psi_{B(2)} - \psi_{A(2)} \psi_{B(1)}] dv_a dv_b
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int \psi_t^* \mathcal{H} \psi_t dv_a dv_b = N_+^2 & \left(\int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b + \right. \\ & \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b - \int \psi_{A(1)}^* \psi_{B(2)}^* \mathcal{H} \psi_{A(2)} \psi_{B(1)} dv_a dv_b - \\ & \left. \int \psi_{A(2)}^* \psi_{B(1)}^* \mathcal{H} \psi_{A(1)} \psi_{B(2)} dv_a dv_b \right) \end{aligned} \quad (27)$$

Relacionando a equação 26 com a equação 27, para o estado tripleto a energia total é $E_T = J - K$, com estados de spins antiparalelos ($|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$ ou $|\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$ e paralelos ($|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$ ou $|\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2$).

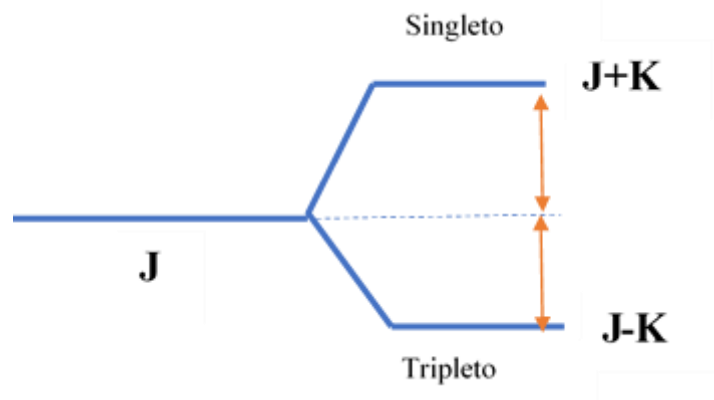


Figura 20. Estados de energia Singlete e Tripleto exemplificando que em estrutura eletrônica é possível ter níveis de energia de estado fundamental com *spins* orientados de forma paralela, isto pela sobreposição das funções de ondas, conhecido como termo de *Exchange*.

A Figura 20 exemplifica as energias possíveis para um sistema com os estados singlete e tripleto. Pode ser notado que a energia obtida via a energia do estado tripleto é menor que a energia do estado singlete. Portanto, é possível um sistema ter menor energia eletrônica de forma que os *spins* estejam orientados paralelamente, garantido assim as propriedades magnéticas.

1.3.1 – Interação de orbitais do tipo *Exchange*

A interação de “*Exchange*” (ou *troca*) corresponde à interação entre os orbitais onde se considera a indistinguibilidade do elétron. Neste sentido, o sistema estudado pode assumir estados de menor energia com *spins* orientados de forma paralela. Além disso, o elétron pode transitar entre os orbitais de um íon para outro, isto dado pela

sua indistingüibilidade. A interação de troca pode ser classificada como *Double-Exchange* ou *Super-Exchange*, item que será detalhado a seguir.

Em geral, materiais com propriedades magnéticas são compostos por elementos de transições com o nível de energia $3d$ semipreenchido. Como exemplo, pode-se citar o elemento manganês, que possui a distribuição eletrônica conforme apresentado no diagrama da Figura 21. O nível $4s$ possui 2 elétrons para compartilhar, a fim de estabilizar alguma ligação química. Por outro lado, o nível $3d$ possui 5 elétrons. Portanto, elementos de transição podem compartilhar elétrons além da última camada energética, sendo neste caso elétrons das camadas $4s$ e $3d$. Isto acontece por que o nível d poder suportar 10 elétrons. No entanto, neste caso há somente 5 elétrons “fracamente” ligados.



Figura 21. Distribuição eletrônica de níveis de energia do elemento Mn.

Os elétrons no nível $3p$ estão fortemente ligados por terem níveis eletrônicos completamente preenchidos. Neste sentido, o Mn pode assumir valências $3+$, Mn^{3+} (podendo doar 2 elétrons do nível $4s$ e 1 elétron do nível $3d$, sobrando $3d^4$), assim como valências $4+$, Mn^{4+} (podendo doar 2 elétrons do nível $4s$ e 2 elétrons do nível $3d$, sobrando $3d^3$). As funções de onda dos elétrons dos níveis $3d^4$ ou $3d^3$, em uma ligação, podem se sobrepor com outras funções de ondas, conforme demonstrado anteriormente pelo modelo de interação *Exchange* que possibilita a orientação dos spins de forma paralela. Portanto, os elétrons podem transitar entre dois íons, devido à interação entre ambos, e as interações que resultam do trânsito dos elétrons entre

os dois íons podem ser classificadas como *Double-Exchange* e *Super-Exchange*, conforme mencionado anteriormente.

1.3.1.1 – Interação *Double-Exchange*

A interação *Double-Exchange* consiste na interação que relaciona o trânsito de elétrons entre íons magnéticos (COUTRIM, 2015). Suponha dois íons Mn^{3+} e Mn^{4+} interagentes em uma estrutura. Os elétrons do orbital de energia $3d^4$ do íon Mn^{3+} interagem diretamente com os elétrons do orbital $3d^3$ do íon Mn^{4+} . Como os elétrons são indistinguíveis, há uma sobreposição das funções de onda destes elétrons de modo que há uma interação do tipo *Exchange*. A Figura 22 mostra a mudança de valência dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} por meio da interação *Exchange*, utilizando como via o orbital $2p$ do íon oxigênio.

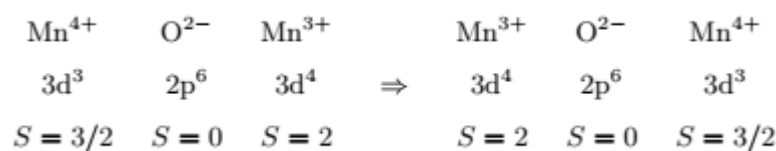


Figura 22. Esquema de trânsito de elétrons nos orbitais dos íons Mn^{4+} com os íons Mn^{3+} utilizando o orbital $2p$ vazio do íon oxigênio (SÓLYOM, 2002).

A Figura 23 mostra os níveis de energia do nível $3d$ em que os *spins* são orientados na mesma direção em níveis de energia mais baixo, ocasionado pela sobreposição das funções de onda dos elétrons dos níveis de energia orbital $3d^4$ e $3d^3$ dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , respectivamente.

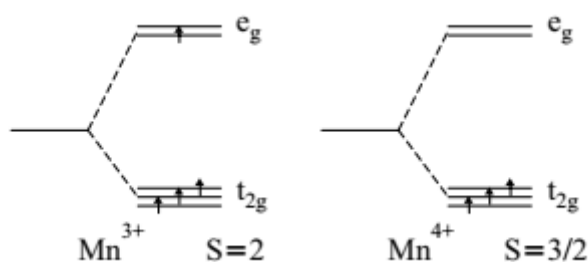


Figura 23. Níveis de energia de interação do tipo Double Exchange. (SÓLYOM, 2002)

1.3.1.2 – Interação Super-Exchange

A interação *Super-Exchange* ocorre também por meio de um íon não magnético intermediário (com auxílio do oxigênio). Porém, neste caso, as funções de onda do orbital $2p$ se sobrepõem às funções de onda dos orbitais $3d^4$ e $3d^3$ dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , sendo estes íons magnéticos. Este fenômeno não acontece na interação *Double-Exchange*. Neste sentido, os íons de oxigênio podem assumir orientação de *spin* em uma dada direção de forma transitória, caso que não acontece no processo de *Double-Exchange*. A Figura 24 mostra uma interação antiferromagnética de íons Mn, que ao final os *spins* dos íons Mn^{2+} assumem configurações do *spin* de maneira diferente da configuração inicial. Neste processo, o *spin* S resultante do oxigênio pode ser diferente de zero em alguns momentos de trânsito do elétron, ocasionado pela sobreposição das funções de ondas de todos os íons envolvidos.

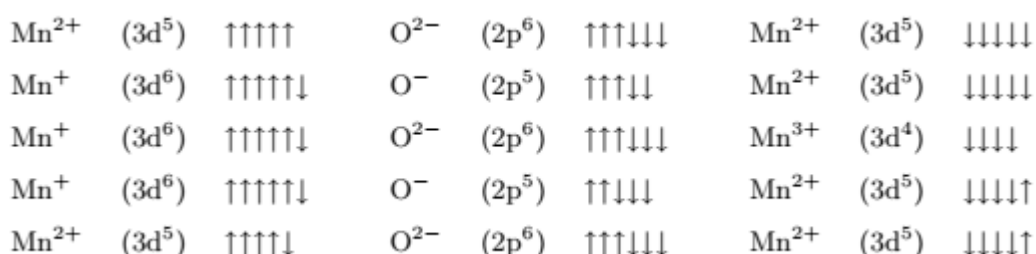


Figura 24. Mecanismo de transporte de elétrons via interação Super-exchange (SÓLYOM, 2002).

1.3.2 – Materiais Ferromagnéticos

Materiais ferromagnéticos são aqueles em que os momentos magnéticos assumem as mesmas orientações, sendo que estes são fortemente interagentes entre si (SÓLYOM, 2002), resultando em uma magnetização espontânea não nula e comutável histereticamente. Estes materiais ainda mostram propriedades magnéticas até certa condição térmica, limitada pela temperatura crítica denominada de temperatura de Curie (T_C). Para temperaturas acima da temperatura de Curie, as propriedades magnéticas desaparecem, provavelmente pela excitação dos elétrons para níveis de energia em que os *spins* não se orientem mais de forma paralela. Em

geral, metais de transição com os níveis de energia $3d$ semipreenchidos (Fe- α , bcc e Ni, fcc) apresentam propriedades ferromagnéticas. A Figura 25 mostra as possíveis orientações dos momentos magnéticos em estruturas cristalinas com propriedades ferromagnéticas.

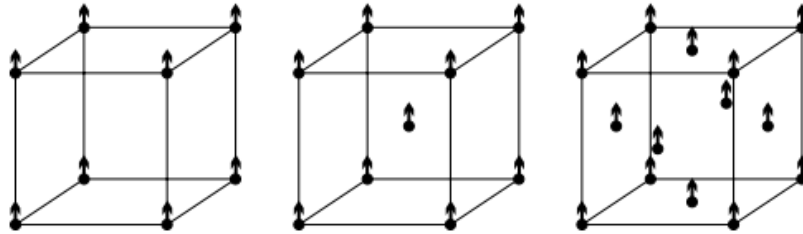


Figura 25. Orientação dos momentos magnéticos em sistemas de estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada (SÓLYOM, 2002)

1.3.3 – Materiais Antiferromagnéticos

Estes sistemas foram classificados por Louis Eugène Félix Néel (1904 – 2000) em 1932 (SÓLYOM, 2002), considerando que os momentos magnéticos são localizados na estrutura, porém de forma antiparalela em alguns sítios, deixando a magnetização espontânea próxima de zero. Assim, como nos materiais ferromagnéticos, estes sistemas perdem esta propriedade sob efeitos térmicos acima de uma temperatura crítica. Esta temperatura é conhecida como temperatura de Néel (SÓLYOM, 2002). A Figura 26 mostra o comportamento dos momentos de dipolos em uma estrutura cúbica simples.

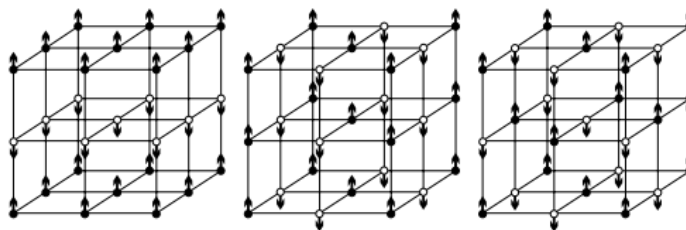


Figura 26. Estrutura cúbica com propriedade antiferromagnética com diversas representações (SÓLYOM, 2002).

1.3.4 – Materiais Ferrimagnéticos

Materiais ferrimagnéticos podem ser classificados como dois (ou mais) tipos de propriedades antiferromagnéticas acopladas, com momentos magnéticos antiparalelos orientados em direções opostas, porém com intensidades diferentes. Este tipo de material foi apresentado por Néel em torno de 1948 (SÓLYOM, 2002). Geralmente, estas propriedades são observadas em íons terras-raras e em materiais com íons divalentes e trivalentes. Uma classe de ferrimagnéticos são as ferritas com composições do tipo $M^{2+}Fe_2^{2+}O_4^{2-}$ (onde M podem ser os elementos Co, Ni, Cu, Zn ou Cd). Assim como nos ferromagnéticos, estes materiais perdem esta propriedade sob efeitos térmicos acima de uma temperatura crítica. Esta temperatura é também conhecida como temperatura de Curie.

1.3.5 – Uma Visão Macroscópica do Magnetismo

O momento de dipolo magnético da matéria surge devido às propriedades do momento angular L do elétron ao redor do núcleo atômico, assim como a propriedade de *spin* do elétron. O conjunto de momentos de dipolos magnéticos em um certo volume faz com que surja uma propriedade física conhecida como magnetização ($\vec{M}$), que possui uma resposta orientacional sob ação de um campo magnético externo ($\vec{H}$). Portanto, quando um sistema físico que possui uma magnetização ($\vec{M}$) fica submetido a um campo magnético $\vec{H}$, o mesmo responde com uma indução magnética ($\vec{B}$), representada pelo novo comportamento do campo magnético externo devido à orientação da magnetização (MACHADO, 2006). Segundo as equações de Maxwell, a relação entre $\vec{H}$, $\vec{B}$ e $\vec{M}$ é dada pela relação da equação 28, onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, que possui o valor de $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$.

$$\frac{1}{\mu_0} \vec{B} = \vec{M} + \vec{H} \quad (28)$$

As unidades de medidas de $\vec{H}$ e $\vec{M}$ são em Àmpere por metro [A/m] e para $\vec{B}$ em Tesla [T]. Quando $\vec{M}$ é nulo, pode-se dizer que $\vec{H}$ tem unidades de Tesla [T]. Existe uma relação entre $\vec{H}$ e $\vec{B}$, chamada de relação constitutiva (MACHADO, 2006), dada pela (29, onde a grandeza μ representa a permeabilidade magnética característica do material.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (29)$$

A equação 29 representa a relação entre os vetores $\vec{H}$ e $\vec{M}$. Combinando a equação 28 com a equação 29 define-se uma grandeza conhecida susceptibilidade magnética (χ_M), intrinsecamente ligada à permeabilidade magnética, que obedece a equação 30.

$$\vec{H} \chi_M = \vec{M} \quad (30)$$

A equação 30 representa o comportamento magnético macroscópico na matéria, relacionando o campo externo com a magnetização do material, resultando na susceptibilidade magnética. A susceptibilidade magnética varia em função das propriedades magnéticas dos vários tipos de materiais, conforme os citados abaixo (ROSENBERG, 1987):

- diamagnético – χ_M é negativa e ligeiramente menor do que 1. Apresenta orientação dos dipolos magnéticos oposta ao campo externo aplicado
- antiferromagnético – χ_M é positiva e ligeiramente maior do que 1
- ferro e ferrimagnético – χ_M é positiva e possui valores elevados e dependentes do campo magnético aplicado.

1.3.6 – Domínio Magnéticos e Temperatura de Curie

Os domínios magnéticos são regiões cristalinas que possuem um padrão de organização de orientação preferencial dos momentos magnéticos. Estas regiões apresentam uma magnetização ($\vec{M}$), como já mencionado anteriormente. A Figura 27a mostra os domínios magnéticos orientados de forma aleatória de modo que a magnetização total seja nula. Ao aplicar um campo magnético externo estes domínios são reorientados preferencialmente na direção do campo aplicado, conforme indicado na Figura 27b. Após retirar este campo, o material assume um estado de magnetização permanente.

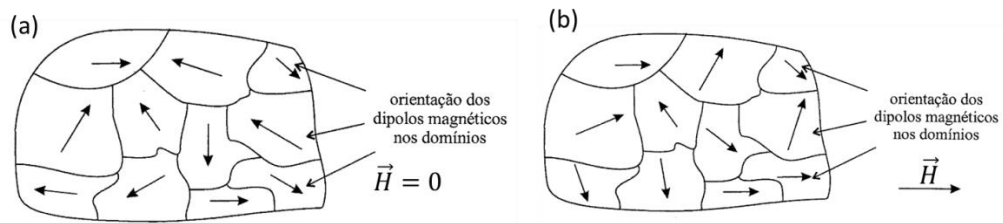


Figura 27. Configuração dos domínios magnéticos, (a) Sob campo externo nulo e (b) Sob campo externo não nulo, com os domínios orientados na direção do mesmo (MACHADO, 2006)

De forma similar aos materiais ferroelétricos, os domínios dos materiais ferromagnéticos também são fortemente dependentes da temperatura. A magnetização permanente no material diminui com o aumento da temperatura até ser anulada, obedecendo a relação matemática da equação 31, conhecida como lei de Curie-Weiss, onde C representa a constante de Curie (expressa em unidades de $^{\circ}\text{C}^{-1}$), T é a temperatura e T_C representa a temperatura de Curie. Neste caso, T_C também delimita a transição de fases do material da fase ferromagnética/ferrimagnética para fase paramagnética (fase em que os domínios magnéticos se alinham aleatoriamente de forma a anular a magnetização), obedecendo à relação de Curie-Weiss com a permeabilidade magnética (CULLITY; GRAHAM, 2009).

$$\chi_M = \frac{C}{(T-T_C)} \quad (31)$$

1.3.7 - Ferrita de Níquel com Zinco $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

A ferrita de níquel com zinco $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) é conhecida como ferrita do tipo espinel, cuja fórmula geral pode ser dada por MeFe_2O_4 , onde o termo Me pode ser representado pelos íons Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} (MOUSLON; HERBERT, 2003). A estrutura espinel contém 32 íons de O^{2-} , 8 cátions divalentes (Me) e 8 trivalentes (Fe^{3+}). Há 8 íons trivalentes (Fe^{3+}) nos sítios octaédricos e 8 cátions trivalentes (Fe^{3+}) nos sítios tetraédricos. A Figura 28 mostra a estrutura tipo espinel com sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Na estrutura espinel ditas como normal, os íons Me ocupam os sítios tetraédricos (A) e o íon Fe^{3+} ocupa o sítio octaédrico (B). Em estruturas do tipo espinel inverso, os íons Fe^{3+} e Me ocupam igualmente o sítio octaédrico e tetraédrico, respectivamente. Estruturas do tipo espinel intermediário exibem um grau não equivalente entre a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos (PERRON et al., 2008).

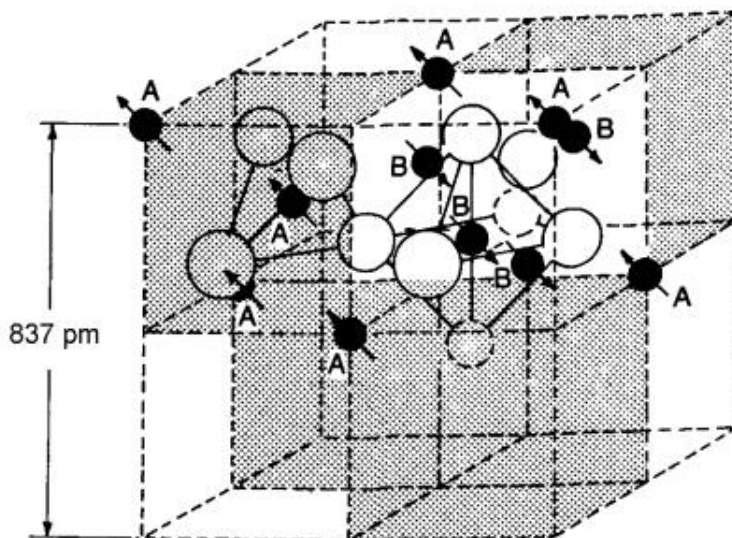


Figura 28. Estrutura tipo Espinélio com sítios tetraedros (A) e Octaedro (B) (MOUSLON; HERBERT, 2003)

A Tabela 2 reporta o raio iônico (R_i) dos íons que compõem a ferrita de níquel com zinco, conforme cada coordenação iônica. Para número de coordenação 4, por exemplo, os íons ocupariam os sítios A no tetraedro, enquanto para coordenação iônica 6 os íons ocupariam os sítios B dos octaedros. No sítio octaédrico há mais

espaço que no sítio tetraédrico. Portanto, há de se esperar, conforme mostrado na mesma Tabela 2, que o íon Zn^{2+} ocupe o sítio do octaedro. No entanto, deve-se também levar em conta a interação e eletro-afinidade. Para o íon níquel a distribuição eletrônica é dada por $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$. Então, o íon Ni^{2+} cede 2 elétrons para ligações químicas e sobram 8 elétrons no nível $3d$. Já o zinco apresenta a distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Desta forma, o íon Zn^{2+} cede 2 elétrons para ligações químicas e sobram 10 elétrons no nível $3d$. Neste sentido, nota-se que o íon Zn exibe maior eletro-afinidade que o íon Ni. Como no tetraedro os íons de oxigênio estão mais próximos, e devido à eletro-afinidade, há uma preferência de que o Zn^{2+} ocupe prioritariamente os sítios tetraédricos do que os sítios octaédricos, mesmo que seu raio iônico seja maior. Isto acontece pela necessidade de os íons de oxigênio precisarem de elétrons para estabilizar as ligações.

Tabela 2. Tabela de raio iônico (Ri) com a sua respectiva coordenação iônica dos íons que compõe $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SHANNON, 1976)

Íon	Ri (Å)	
	Coordenação 4	Coordenação 6
Ni^{2+}	0,69	0,83
Zn^{2+}	0,74	0,88
Fe^{3+}	0,49	0,55
Fe^{2+}	0,63	0,69

O raio iônico do íon Zn^{2+} é maior que o raio iônico do íon Ni^{2+} . Portanto, uma maior quantidade do íon Ni^{2+} na estrutura do NFO resulta em uma diminuição do volume estrutural (MAALAM et al., 2017). Por outro lado, existe uma tendência de diminuir o valor da temperatura de Curie com o aumento de Zn^{2+} na estrutura (EL-SHABASY, 1977). Quando a composição é puramente de Zn^{2+} não há propriedade ferromagnética, e o material não exibe o comportamento de transição de fase, conforme reportado na literatura (EL-SHABASY, 1977). A razão deste comportamento é que o íon Zn^{2+} possui o nível $3d^{10}$ completamente cheio, e não semipreenchido igual ao íon Ni^{2+} . Neste sentido, o íon Zn^{2+} desfavorece as interações de *troca* que proporciona o alinhamento dos *spins* de forma paralela, discussão já realizada na seção 1.3.1. No entanto, o aumento de íons Zn^{2+} favorece à condução elétrica

contínua (DC) do ponto de vista estrutural (EL-SHABASY, 1977), e isto acontece por que o íon Fe^{3+} ocupa tanto os sítios tetraédricos e octaédricos. Quando há o aumento de Zn^{2+} este ocupa somente os sítios tetraedros, levando os íons Fe^{3+} a ocupar os sítios dos octaedros. Este mecanismo favorece uma “linha de condução de DC” do ponto de vista estrutural nos sítios octaédricos. A vantagem da inserção de Zn^{2+} na ferrita de níquel é que este favorece a melhora das propriedades magnéticas, tais como aumento da magnetização (aproxima íons magnéticos por este ocupar preferencialmente os sítios tetraédricos) e da permeabilidade magnética, além de diminuir a temperatura de Curie (ISLAM; VIEHLAND; PRIYA, 2008).

Por outro lado, outros trabalhos reportam que a condução de DC pode diminuir com o aumento de concentração de Zn^{2+} no sistema cerâmico NFO (SHINDE; GADKARI; VASAMBEKAR, 2008), sendo este comportamento contrário ao reportado por El-Shabasy (EL-SHABASY, 1977). De acordo com Shinde e colaboradores, o aumento da resistividade no NFO ao aumentar a concentração de Zn^{2+} se dá pela diminuição do grão quando se incrementa a relação de Zn^{2+} na estrutura. A diminuição do tamanho de grão resulta em um aumento do contorno de grão adjacente aos grãos, se comportando como uma barreira de potencial para condução de DC. Tem sido também reportado que variações nas propriedades microestruturais causam efeitos nas propriedades magnéticas (LV et al., 2011). Com ao aumento do grão há o aumento na magnetização de saturação e a diminuição do campo coercitivo, por existirem maiores domínios magnéticos em grãos maiores. Ou seja, o efeito cooperativo é mais efetivo que quando há grãos grandes, pois não há interfaces que diminuam o efeito cooperativo de orientação magnética (LV et al., 2011). Já para nanopartículas o efeito de grãos pequenos contribui melhor para a magnetização do que para grãos grandes. Em nanopartículas, onde existe possibilidade de haver uma baixa anisotropia, provavelmente haverá apenas um domínio magnético, facilitando assim a orientação. Então, para nano-pós o campo coercitivo é proporcional ao tamanho de grão (LV et al., 2011). Com relação à temperatura de Curie (T_C), com o aumento do tamanho do grão a T_C tende a diminuir, isto por existirem domínios magnéticos maiores, possibilitando o efeito cooperativo na diminuição dos momentos magnéticos sob efeitos térmicos (LV et al., 2011). Deve-se ressaltar que estas verificações estudadas no trabalho de Lv (LV et al., 2011) foram realizadas para uma composição fixa de NiFe_2O_3 . Especificamente, para o sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$,

composição estudada neste trabalho, a temperatura de Curie é de aproximadamente 410 °C ou (683 K) (WU et al., 2006).

Capítulo 2 – Procedimento Experimental

2.1 – Reação de Estado Sólido

Para que se obtenha um sistema a ser estudado deve-se estabelecer uma rota de síntese com o objetivo garantir boas propriedades físicas. Neste trabalho, para a preparação dos materiais de interesse, foi utilizado o método de sinterização convencional conhecido como reação de estado sólido (JAFPE; COOK, 1971). A vantagem deste método, quando comparado com outros métodos de síntese, é o relativo baixo custo de fabricação das amostras além de se obter materiais de alta qualidade (em termos de densificação). Basicamente, a reação de estado sólido consiste na interação entre reagentes óxidos que promovem a reação entre estes precursores que interagem entre si em proporções estequiométricas. Todo o processo de síntese obedece à seguinte sequência: **Pesagem**, **Moagem** (mistura e homogeneização), **Calcinação**, **Moagem** (homogeneização), **Prensagem** e **Sinterização**.

Primeiramente, determina-se a reação química a ser realizada com o uso da relação estequiométrica entre os precursores (óxidos e/ou carbonatos). Em seguida, os reagentes são **pesados** em uma balança analítica. Para reagentes voláteis (PbO) consideram-se as possíveis perdas percentuais levando em conta também a pureza do precursor. Após a pesagem, os pós são submetidos ao processo de **moagem** que pode ser realizado em um moinho de bolas por algumas horas. Os reagentes ficam dissolvidos em álcool isopropílico ou água destilada. Esferas de alumina (ou zircônia estabilizada) dentro do frasco são as responsáveis pela moagem. O tempo de moagem é determinante para proporcionar a homogeneização e diminuição das partículas dos reagentes precursores (que são em forma de pó). É interessante realizar a **secagem** (em uma estufa) dos pós-precursores misturados, após o processo de moagem, facilitando a eliminação do líquido remanescente.

Após a moagem, realiza-se o processo de **calcinação** que consiste em fornecer energia térmica para promover a reação entre os pós previamente misturados e a formação da fase desejada. Neste sentido, o processo de moagem se torna muito importante devido à minimização dos pós promovendo uma maior interação e difusão da reação. A calcinação é realizada ao colocar os pós em um cadinho de alumina

(zircônia ou platina também são comumente usados), e em seguida colocados em um forno com taxa controlada, obedecendo uma rampa de calcinação programada. Após a calcinação é realizada novamente a **moagem** dos pós por algumas horas, em seguida, são realizadas medidas preliminares de difração de raios-X (DRX) para verificar/determinar a formação da(s) fase(s) desejada(s).

Confirmadas as fases desejadas, o próximo passo é a **prensagem** do material. Este processo, consiste em aglutinar os pós calcinados com o elemento orgânico conhecido como álcool polivinílico (PVA) em um almofariz de ágata e posteriormente conformá-los em forma de pastilhas (cilíndricas comumente). Para isto, utiliza-se um molde pastilhador de aço inoxidável. Os pós são prensados em uma prensa uniaxial e posteriormente em uma prensa isostática, sob pressão desejada, para melhorar a interação entre os pós e evitar qualquer tensão mecânica interna que possa trincar a amostra pastilhada.

Após o processo de prensagem, as amostras são submetidas novamente a outro processo térmico conhecido como **sinterização**. Este processo térmico densifica as pastilhas de amostras cerâmicas. Para materiais cerâmicos a base de Pb^{2+} é necessário evitar a perda de chumbo durante esta etapa. Por isso, utiliza-se um macerado cerâmico chamado de “pó de controle” (PZ+Z previamente calcinado) para favorecer uma atmosfera ideal controlada durante este processo. A fórmula estequiométrica do PZ+Z é dada pela equação 32.



Experimentalmente, a sinterização consiste em colocar as amostras prensadas em um cadinho de platina (ou alumina), selado com uma massa feita de PZ+Z e PVA. Finalmente, utiliza-se novamente um forno controlado por taxa para realizar a taxa de aquecimento ideal.

2.1.1 – Síntese do $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PZT)

Para a síntese do PZT com composição PZT65/35, cuja reação característica é dada pela equação 33, foram consideradas a procedência e a pureza dos reagentes, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 3

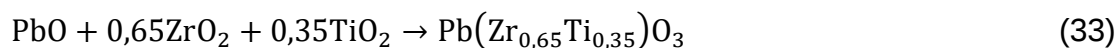


Tabela 3. Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho

Precursor	Marca	Pureza (%)
PbO	Vetec	97%
ZrO ₂	Riedel-de Haën	100 %
TiO ₂	LAFAN	99 %

As amostras de PZT foram calcinadas a 950 °C por 1,5 h, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Posteriormente, os pós foram prensados em uma prensa uniaxial com 6 mm de diâmetro à pressão de 50 kgf/cm² por 1 min. Em seguida, as amostras foram submetidas à prensa isostática sob pressão de 10 MPa. A sinterização foi realizada a 1250 °C por 3 h, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A taxa de resfriamento também foi de 5 °C/min.

2.1.2 – Síntese do $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NFO)

Para a síntese do sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NFO), cuja reação é dada pela equação 34, foram utilizados reagentes de alta pureza, conforme mostra a Tabela 4, junto com a procedência dos reagentes de partida.

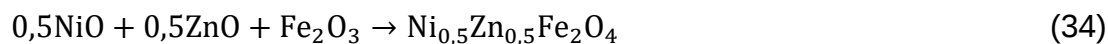


Tabela 4. Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho

Precursor	Marca	Pureza (%)
NiO	Vetec	99 %
Fe ₂ O ₃	Vetec	99 %
ZnO	Vetec	99 %

As amostras de ferrita (NFO) foram calcinadas a 1000 °C por 2,5 h, usando taxa de aquecimento de 5 °C/min. Posteriormente, os pós foram prensados em uma prensa uniaxial com 6 mm de diâmetro à pressão de 50 kgf/cm² por 1 min. Em seguida, as amostras foram submetidas à prensa isostática sob pressão de 10 MPa. A sinterização foi realizada a 1250 °C por 2 h, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.1.3 – Síntese dos Compósitos (PZT/NFO)

Uma vez conformadas as fases ferróicas dos sistemas PZT e NFO, de forma independente, foram definidas as composições que serão estudadas neste trabalho. Neste sentido, os compósitos foram preparados de forma estequiométrica, cuja reação é dada pela equação 35.



Foram preparadas cinco composições de acordo com a relação estequiométrica da equação 35, sendo estas nomeados como NFO001, NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005, conforme indicado na Tabela 5.

Tabela 5. Relações estequiométricas das amostras: NFO 001, NFO 002, NFO 003, NFO 004 e NFO 005

Estequiometria	Amostra
PZT _{0.99} NFO _{0.01}	NFO001
PZT _{0.98} NFO _{0.02}	NFO002
PZT _{0.97} NFO _{0.03}	NFO003
PZT _{0.96} NFO _{0.04}	NFO004
PZT _{0.95} NFO _{0.05}	NFO005

Os compósitos PZT/NFO foram calcinados a 800 °C durante 2 h, com taxa de 5 °C/min. Posteriormente, os pós foram prensados em uma prensa uniaxial com 6 mm de diâmetro utilizando uma pressão de 75 kgf/cm², durante 1 min. Em seguida, as amostras foram submetidas à prensa isostática sob pressão de 10 MPa. A sinterização foi realizada a 1250 °C por 3 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Para pesagem dos reagentes óxidos usados na preparação das amostras foi utilizada uma balança analítica marca Shimadzu (Modelo – AUY220).

2.2 – Técnicas de Caracterização

2.2.1 – Medida de Densidade

Obter a densidade das amostras estudadas é uma etapa importante para comparar com o valor teórico obtido experimentalmente, pois revela a qualidade das amostras do ponto de vista microestrutural. Para tanto, todas as amostras foram polidas com lixa d'água (1200) com o objetivo de retirar qualquer impureza proveniente da atmosfera do forno que impregnam nas superfícies das amostras durante sua síntese. Posteriormente, as amostras foram colocadas em banho por ultrassom, utilizando uma Cuba de Ultrassom *Cristófoli*, para limpeza e retirada de impurezas. Para as medidas de densidade foi utilizado o método de Arquimedes com o uso de uma balança analítica marca *Shimatzu AUY220*. Tal sistema é equipado com os acessórios necessários para determinar a densidade por empuxo. Por este método,

as amostras são mergulhadas em um líquido de densidade conhecida (geralmente água destilada). Durante todo o processo, a temperatura da água foi monitorada com um termômetro. A partir da amostra imersa no líquido, a densidade final da amostra (d_A) pode ser obtida partir da relação dada pela equação 36, onde $d_{\text{água}}$ é a densidade da água para a temperatura específica. Os termos M_s e M_m são a massa da amostra em seco, medida diretamente na balança, e a massa da amostra mergulhada na água, respectivamente.

$$d_A = \frac{M_s}{(M_s - M_m)} d_{\text{água}} \quad (36)$$

Com os valores obtidos de densidade, é possível obter a densidade relativa (d_R , expressa em %) para cada composição, segundo a equação 37.

$$d_R = \frac{d_A}{d_{\text{Teórica}}} 100\% \quad (37)$$

A Figura 29 exhibe os aparatos experimentais para determinar as medidas de densidades das amostras (balança analítica e Kit de densidade para determinação da densidade relativa de amostras pelo método de Arquimedes).



Figura 29. Esquema experimental para medida de densidades via técnica de Arquimedes: Balança analítica Sistema de medida de densidade. (SHIMADZU DO BRASIL, 2020).

2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem o papel de coletar a microestrutura para posterior análise mediante a obtenção de parâmetros microscópicos, tais como porosidade, tamanho de grão, textura e morfologia. Alguns microscópios estão acoplados a um sistema que permite realizar análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da mesma região em que se toma a micrografia. A Figura 30 mostra um esquema experimental sobre a técnica de MEV. Um canhão emissor possui lentes eletromagnéticas para colimar o feixe de elétrons. As duas primeiras lentes têm a função de diminuir o diâmetro do feixe de elétrons até que atinja uma ordem de grandeza de angstroms (MALISKA, 2011).

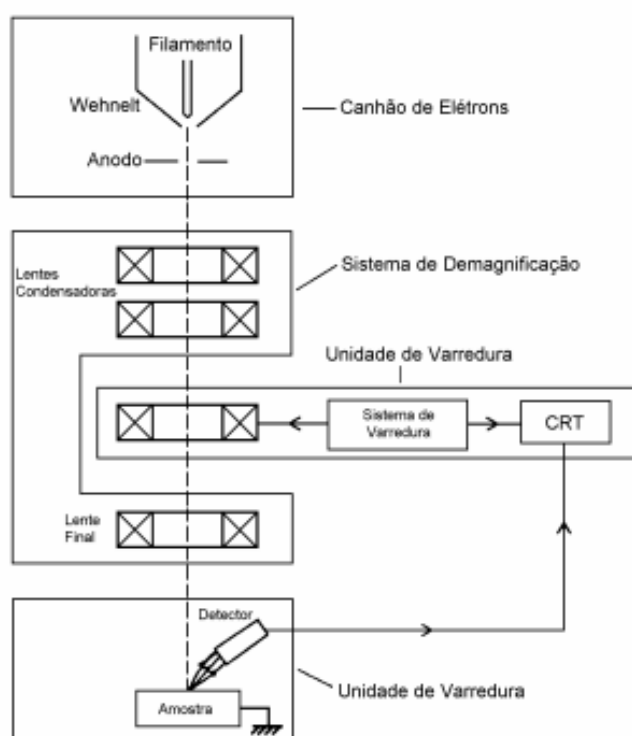


Figura 30. Esquema do funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MALISKA, 2011).

2.2.3 – Difração de Raios -X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é utilizada para obter parâmetros estruturais de materiais cristalinos. Estes parâmetros podem ser o tipo de estrutura cristalina, parâmetros de rede, fases formadas, determinação de fases secundárias e orientações cristalinas. Os raios-X são ondas geradas quando partículas de alta

energia desaceleram bruscamente em um alvo metálico. Ao incidir neste alvo, a radiação excita os elétrons de níveis de energia mais internos dos átomos do alvo metálico. Quando o elétron decai novamente ao nível de energia fundamental acontece a emissão de raios-X. Para tal, o sistema conta com um cátodo que emite os elétrons de alta energia em um ânodo (alvo metálico) (CULLITY, 1956). Geralmente, os elétrons excitados estão no nível energético K e posteriormente decaem emitindo fótons com comprimento de onda na ordem dos Angstrons ($\text{\AA}$ ou 10^{-10} m) (CULLITY, 1956). Os equipamentos de difração de raios-X mais comuns contêm alvos de cobre.

A lei de Bragg é o ferramental matemático utilizado na técnica de DRX. Ela considera o comprimento de onda do feixe incidente (λ), a distância entre os planos cristalinos (d) e o ângulo de incidência e difração (θ) do feixe em relação aos planos cristalinos. Basicamente, a lei de Bragg é descrita pela equação 38 .

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (38)$$

O parâmetro n , representa a ordem de difração. A Figura 31 mostra o comportamento dos feixes incidentes (1 e 2) interagindo com o plano cristalino e em seguida sendo difratados (1' e 2'). Os segmentos AB e BC têm que estar em fase com o comprimento de onda dos raios 1 e 1', para que haja interferência construtiva das ondas, validando a lei de Bragg.

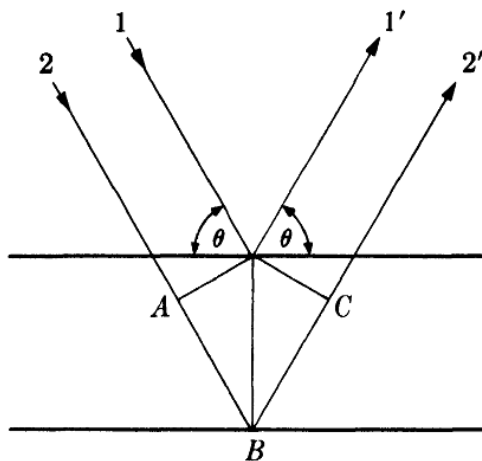


Figura 31. Esquema de difração de raios-X de um plano cristalino (CULLITY, 1956).

Por outro lado, a Figura 32 exibe a disposição experimental entre a fonte emissora T de raios-X. Ao passar pelo colimador da fonte emissora o feixe incide na amostra C e difrata no detector D , localizado a um ângulo de 2θ com relação à fonte de raios-X (CULLITY, 1956).

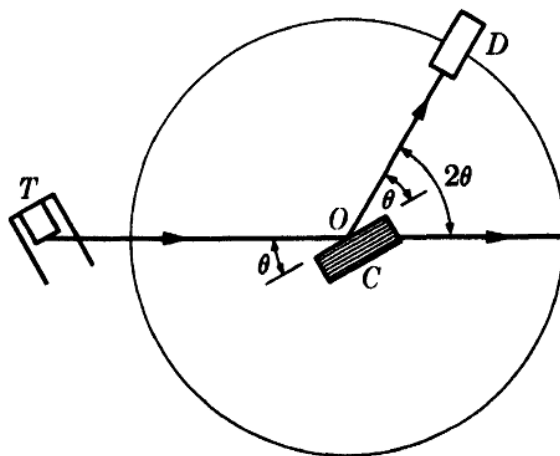


Figura 32. Esquema de um difratômetro de DRX (CULLITY, 1956)

A caracterização estrutural dos materiais analisados neste trabalho foi realizada no laboratório de equipamentos multiusuários do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, o qual está equipado com um difratômetro *Shimadzu XRD-6000*.

2.2.3.1 - Refinamento estrutural: Método de Rietveld

No ano de 1967 o pesquisador físico Hugo M. Rietveld desenvolveu um método de refinamento e análise de dados do difratograma de DRX, cuja finalidade é obter parâmetros estruturais por meio rotinas computacionais, atualmente conhecido como Método Rietveld (RIETVELD, 1969). Basicamente, o método consiste em ajustar um difratograma obtido experimentalmente com um padrão teórico (RIETVELD, 1969). Deste modo, torna-se possível obter informações estruturais detalhadas do sistema estudado, tais como dimensões da célula unitária (a , b e c) e os ângulos (α , β e γ), orientação preferencial e parâmetros posicionais de todos os átomos. Para o

refinamento, a medida de DRX deve ser realizada com alto padrão de resolução, com o maior espaço amostral de dados e, portanto, de forma lenta. O Método Rietveld utiliza o método dos mínimos quadrados dado pela equação 39, onde o termo $\bar{S}$ representa o desvio quadrático médio e os termos y_{iobs} e y_{ical} são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto do padrão de difração, respectivamente. Já o termo ω_i representa o peso de cada intensidade no DRX.

$$\bar{S} = \sum_i \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (39)$$

O padrão de difração teórico que fornece a intensidade de cada reflexão é dado pela equação 40 (RIETVELD , 1969).

$$y_{ical} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (40)$$

Onde:

- s : fator de escala (constante que ajusta a intensidade do pico em relação à altura deste)
- k : representa os índices de Miller (h, k, l) para as reflexões de Bragg
- L_k : parâmetro que contém os fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade.
- F_k : fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg
- Φ : função do perfil de reflexão
- $2\theta_i$: ângulo do i -ésimo ponto no padrão de difração
- $2\theta_k$: ângulo de Bragg calculado
- P_k : função de orientação preferencial
- A : fator de absorção
- y_{bi} : intensidade da linha da base no i -ésimo passo do goniômetro

Para determinar a qualidade do refinamento, devem-se analisar os fatores de perfis de ajuste do refinamento, representados por:

- R_{wp} (peso do fator do perfil): representa quantitativamente a qualidade do refinamento realizado, expresso por:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2}} \quad (41)$$

- R_{exp} (fator do perfil estatístico): representa o valor estatisticamente esperado para R_{wp} , e é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2}} \quad (42)$$

sendo N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados.

- R_{Bragg} (fator residual de Bragg): indica a qualidade do modelo em termos cristalográficos tal como a veracidade do grupo espacial, parâmetros de rede, posições dos átomos na célula unitária e o número de ocupação nos sítios correspondentes:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (43)$$

- χ^2 (desviação quadrática média): define a qualidade do refinamento a cada interação, dado pela razão entre R_{wp} e R_{exp} :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{N-P}} \quad (44)$$

A equação 44 diz que quanto mais próxima R_{exp} estiver de R_{wp} , melhor será o refinamento. Existem alguns softwares que fazem o refinamento de maneira relativamente fácil. Dentre eles se destacam, por exemplo, o Rietan (IZUMI,1997), GSAS (LARSON; VON DREELE,1994) e o Fullprof (RODRIGUEZ-CARVAJ, 2001)

2.2.4 – Medidas Dielétricas

A propriedade dielétrica de um material pode ser estudada analisando a resposta elétrica dos dipolos intrínsecos (ou induzidos) em um material. No entanto, esta resposta não acontece instantaneamente, devido à inércia das cargas elétricas (KITTEL, 1978). A resposta requer um certo tempo para que se estabeleça uma nova distribuição, chamado de tempo de relaxação (JONSCHER, 1999).

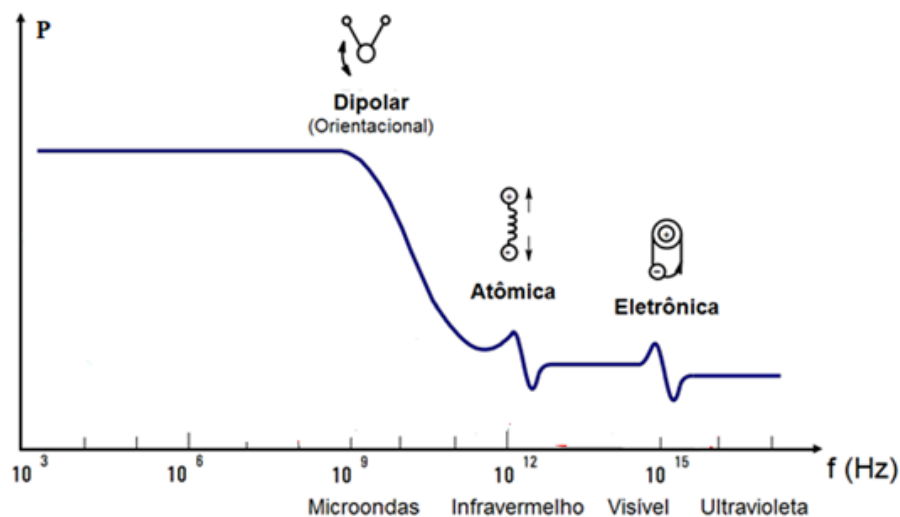


Figura 33. Dependência da polarização com a frequência do campo elétrico aplicado, representando as diferentes contribuições da polarização. Adaptado de Kittel (KITTEL, 1978).

Em um material dielétrico a polarização elétrica total possui contribuições que estão relacionadas com as respostas a nível eletrônico, atômico e dipolar. Portanto a polarização total está dada pelas somas de todas as contribuições: $\vec{P}_T = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_d$, onde o termo $\vec{P}_e$ representa a polarização eletrônica, $\vec{P}_a$ representa a polarização atômica e $\vec{P}_d$ representa a polarização dipolar (KITTEL, 1978). As polarizações atômicas e eletrônicas são conhecidas como polarização por deslocamento elástico. Já a polarização dipolar é reconhecida como polarização orientacional. Particularmente a polarização dipolar apresenta magnitudes maiores, quando comparada com as outras contribuições. Ela também é fortemente dependente de fatores térmicos e tende a diminuir com o aumento da temperatura. Desta forma, cada uma dessas contribuições podem ser analisadas por separado, mediante análise espectroscópica, considerando-se o comportamento da resposta do material sob um

campo elétrico alternado de frequência variável (GUERRA, 2004). A Figura 33 exibe a dependência das contribuições dipolar, atômica e eletrônica da polarização com frequência.

A primeira resposta à aplicação de um campo elétrico externo (eletrônica) se dá pelo deslocamento da nuvem eletrônica dos íons em relação ao núcleo. Posteriormente, pode ser observada a segunda contribuição (atômica), com o deslocamento dos íons de sua posição de equilíbrio. Por fim, observa-se a contribuição dipolar, característica exclusiva de materiais polares, que incluem os materiais ferroelétricos. Sob excitação externa oscilante a resposta eletrônica se dá na faixa da frequência da luz visível. Já a resposta atômica se dá no regime de frequência infravermelho. Por fim, as respostas dipolares acontecem no regime de frequência de microondas (GUERRA, 2004). Estes regimes de excitações estão também esquematizados na Figura 33.

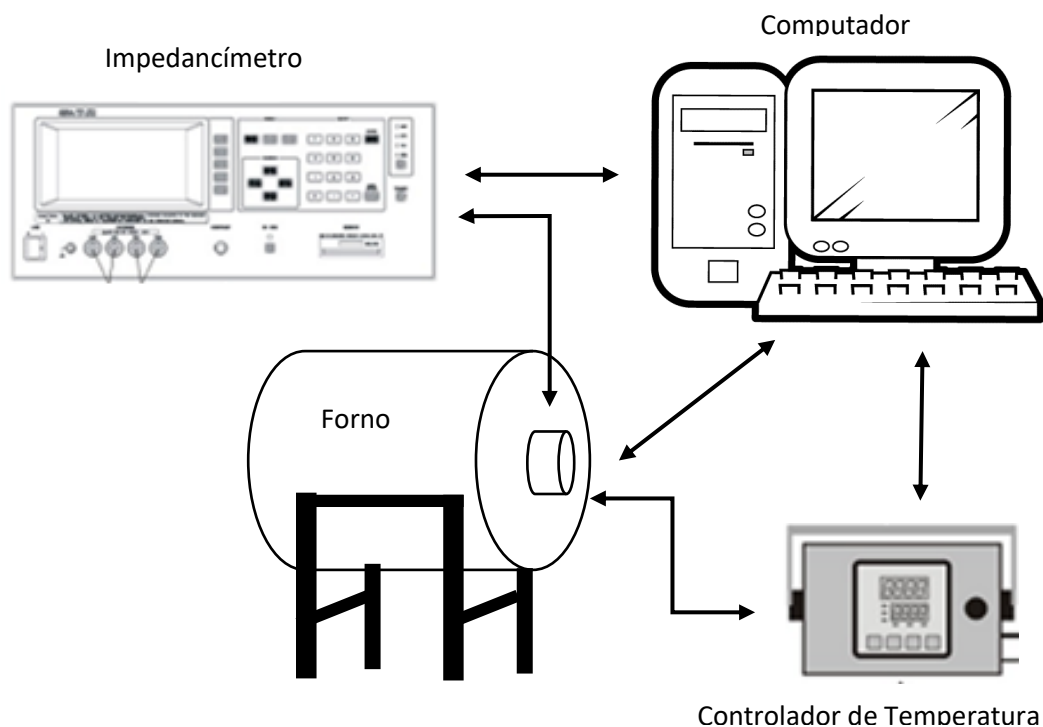


Figura 34. Esquema do aparato experimental para as medidas dielétricas.

A resposta dielétrica de um material pode ser obtida com a ajuda de um impedancímetro (ou um a ponte LCR), onde é possível obter o comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência. O impedancímetro consiste em um equipamento que avalia as respostas resistivas, capacitivas e indutivas de amostras via excitação elétrica chaveada (AC). A figura 34

exibe a configuração de um sistema de medidas de impedância com um forno operado com taxa de aquecimento, aparato necessário para se obter curvas de permissividades dielétricas em função da temperatura para várias frequências.

O equipamento coleta a resposta do material com admitância complexa (Y^*), em termos físicos dado pelo inverso da impedância (Z). A admitância pode ser expressa mediante a equação 45, em que G representa a condutância e B a susceptância.

$$Y^* = G + iB \quad (45)$$

A susceptância (B) está relacionada com a capacitância, dada pela equação 46, onde os termos ε , ε_0 , A e d representam, respectivamente, a permissividade dielétrica relativa do material dielétrico, permissividade dielétrica do vácuo, a área do eletrodo (face da amostra dielétrica) e a distância entre as faces do capacitor (ou entre os eletrodos da amostra).

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (46)$$

Já a condutância (G) está relacionada à propriedade condutiva do sistema. Esta está relacionada com a parte imaginária da permissividade, ε'' . Desta forma, a relação destas duas grandezas (G e B) com a permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') pode ser obtida da forma:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (47)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (48)$$

sendo f a frequência de excitação. A caracterização dielétrica foi realizada neste trabalho em uma ampla faixa de frequência e temperatura (100 Hz–1 MHz e 25–450 °C, respectivamente) utilizando uma ponte LCR *HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER*.

2.2.5 – Espalhamento Raman

Experimentalmente, a espectroscopia Raman consiste em utilizar um feixe laser que excita uma amostra. Este feixe é incidido em um filtro para bloquear o espalhamento Rayleigh enquanto transmite o espalhamento Stokes ou Anti-Stokes. Em seguida, o feixe incide em um espelho e é colimado até um Espectrômetro CCD que avalia as intensidades das frequências da luz espalhada na amostra.

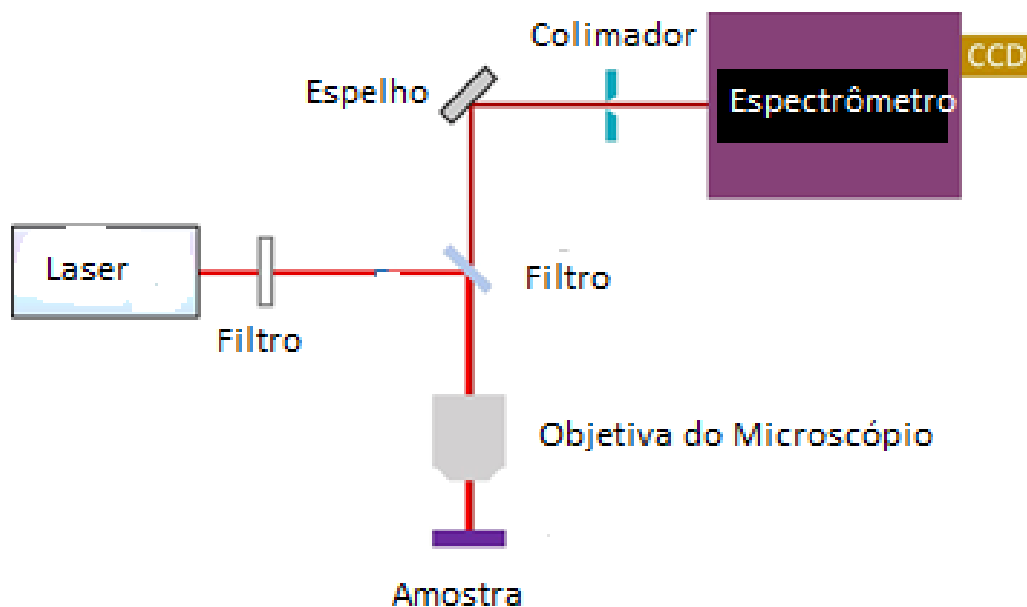


Figura 35. Aparato experimental da espectroscopia Raman

Para a caracterização de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro acoplado e do fabricante *HORIBA Scientific*, modelo *Labran HR Evolution*, com Laser de Argônio de 532 nm, e filtro de 600 nm. Figura 35 exhibe a configuração de um sistema de medidas Raman.

2.2.6 – Histerese Ferroelétrica

Para a caracterização ferroelétrica de um material ferroelétrico utiliza-se um gerador de funções oscilante ligado a um amplificador conectado a um circuito denominado como *Sawyer-Tower* (JAFPE; COOK, 1971). O circuito está representado na Figura 36, e consta de dois capacitores (em série) ligados em paralelo com dois resistores (em série), onde o parâmetro C_F representa a capacitância da amostra ferroelétrica e C_r uma capacitância de referência (GUARANY, 2009). Um osciloscópio é conectado entre estes capacitores para obter a corrente de polarização de C_F . Os dois resistores em série neste circuito têm um papel de ser um divisor de tensões para obter o valor do campo elétrico de excitação, também via osciloscópio (GUARANY, 2009).

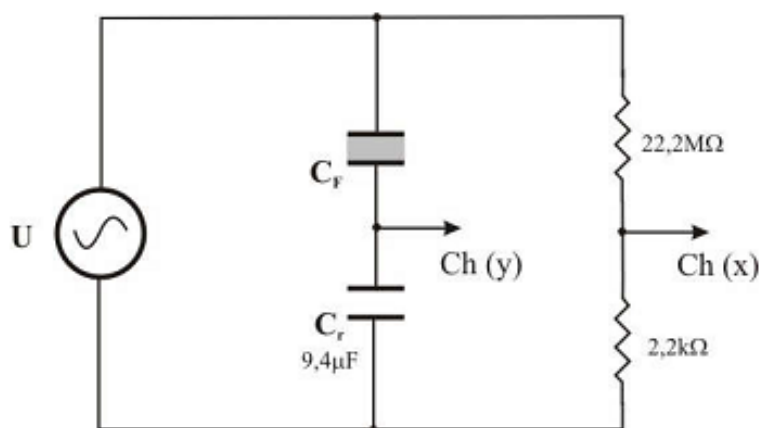


Figura 36. Circuito tipo Sawyer-Tower modificado utilizado para histerese Ferroelétrica (GUARANY, 2009)

A amostra ferroelétrica fica imersa em óleo de mineral para isolar o meio dielétrico, evitando assim qualquer descarga elétrica pela alta tensão aplicada na amostra. A Figura 37 mostra o esquema experimental da histerese ferroelétrica. Para a obtenção das propriedades ferroelétricas foi usado um circuito *Sawyer-Tower* modificado acoplado a uma fonte de tensão AC e DC *Trek 610E* e um gerador de tensão *Agilent 33220A*.

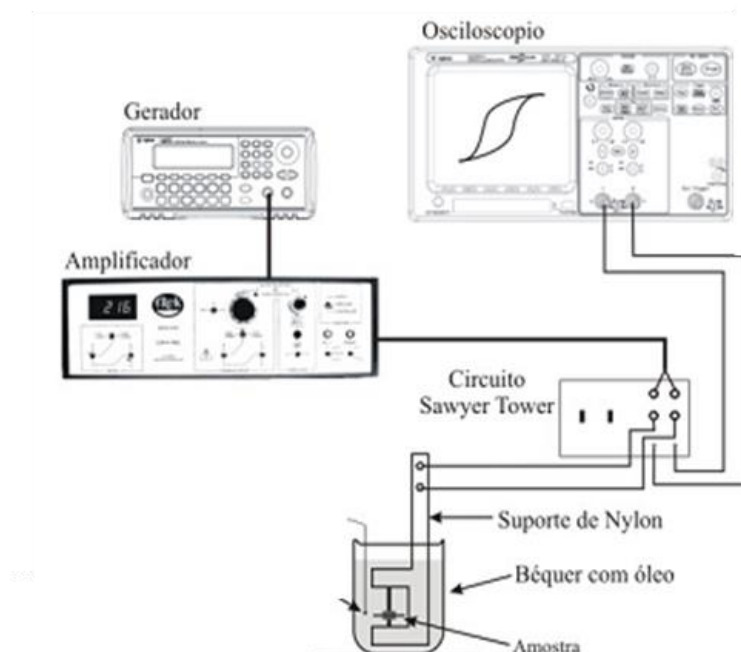


Figura 37. Esquema do aparato experimental para medida de Histerese Ferroelétrica (GUARANY, 2009).

2.2.7 – Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) é utilizada para caracterização magnética de amostras em função do campo magnético externo aplicado. Esta caracterização também pode ser realizada em função da temperatura. Basicamente, esta caracterização consiste em inserir uma amostra entre dois eletroímãs, presas em hastes vibrantes. A haste vibrante é ligada a um sistema magnetomecânico, cujo sinal é obtido via oscilação da haste ligada a um ímã imerso em um enrolamento de um fio. Quando a haste oscila internamente ao enrolamento, faz valer a lei de indução de Faraday, convertendo a resposta magnética em elétrica. O sinal na haste é obtido por um Amplificador *Lock-in*, sendo que o sinal adquirido por esteja na mesma frequência excitada pelo eletroímã. A Figura 38 exibe o aparato experimental do VSM. A resposta magnética (curvas M-H) foi realizada usando um magnetômetro vibracional *SQUID - Quantum Design MPMS-5S*.

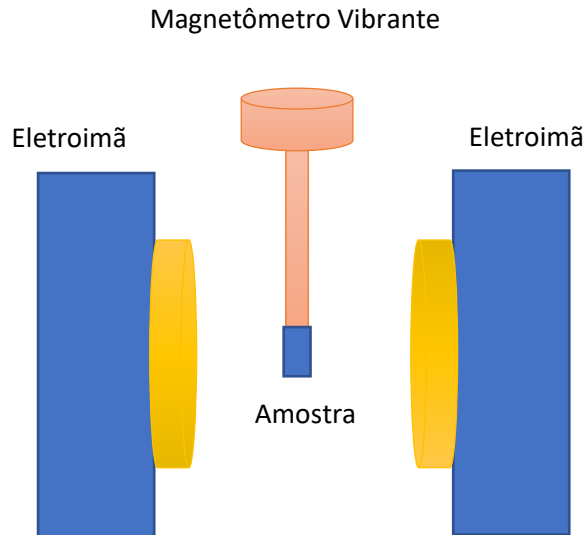


Figura 38. Configuração de um magnetômetro de amostra vibrante

2.2.8 – Magnetoestrição por Interferometria

O método de medida de magnetoestrição utiliza um sistema conhecido como Vibrômetro Laser Doppler (VLD) (BELLESIS et al., 1993). A Figura 39 mostra o aparato experimental desta técnica, onde o feixe do laser incide em um modulador óptico-acústico, cuja função é mudar a frequência da luz utilizando um amplificador ondas sonoras. Parte deste feixe segue no caminho R de referência e outra parte no caminho P, dividido e passando pela amostra e outra por um espelho (BELLESIS et al., 1993). O sinal obtido da amostra é misturado com o feixe de referência e enviado ao fotodiodo (BELLESIS et al., 1993). A amostra é submetida a um campo magnético. Sob análise da diferença de fase do sinal adquirido é possível obter a dimensão da amostra (BELLESIS et al., 1993). O coeficiente de magnetoestrição (λ) foi obtido a partir do deslocamento da superfície das amostras para as composições estudadas. As medidas do coeficiente magnetoestritivo foram realizadas usando um vibrômetro *UHF-120 Polytec Vibrometer*, operando com Laser a efeito Doppler, acoplado a um osciloscópio *WavePro 725Zi Lecroy Oscilloscope*. Campos magnéticos de DC e AC de 100 Oe e 2 Oe, respectivamente, foram aplicados usando um gerador de sinais *SMBV100A Rohde & Schwarz–Vector Signal Generator* em uma ampla faixa de frequências.

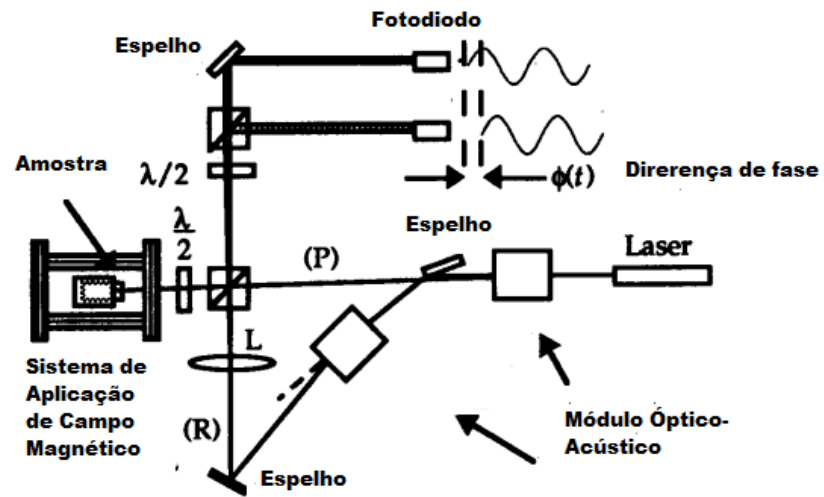


Figura 39 . Aparato experimental de magnetoestricção. Esquema de forma simplificada. Adaptado por:
(BELLESIS et al., 1993)

Capítulo 3 – Resultados e Discussões

3.1 - Propriedades Microestruturais

Com o intuito de analisar a microestrutura das cerâmicas obtidas, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Este método permite verificar os grãos, contorno de grãos e os padrões formados na síntese. De posse das imagens da Figura 40, nota-se que todas as amostras mostraram a formação de grãos cuja morfologia é similar para todos os casos, com grãos arredondados, sem presença de anisotropia microestrutural. Não houve como diferenciar, pelo menos visualmente, fases de NFO e PZT separadamente, podendo ser este um forte indício de que houve formação de solução sólida após a sinterização.

Com o auxílio do programa “*ImageJ*” foi possível determinar os tamanhos dos grãos médios, conforme mostra a Tabela 6. Para melhor visualização, a Figura 41 mostra a evolução do tamanho do grão com a inserção de NFO na matriz do sistema PZT. O comportamento oscilatório obtido indica a modificação composicional, principalmente por parte da fase do PZT pela inserção de íons da ferrita de níquel por não manter uma constância no tamanho de grão médio, uma vez que a modificação composicional pode alterar a taxa de crescimento de grão.

Tabela 6 – Tamanho de grão médio (d) das amostras estudadas.

Amostra	d (μm)
NFO001	1,61
NFO002	1,72
NFO003	1,53
NFO004	1,34
NFO005	1,61
NFO	3,17

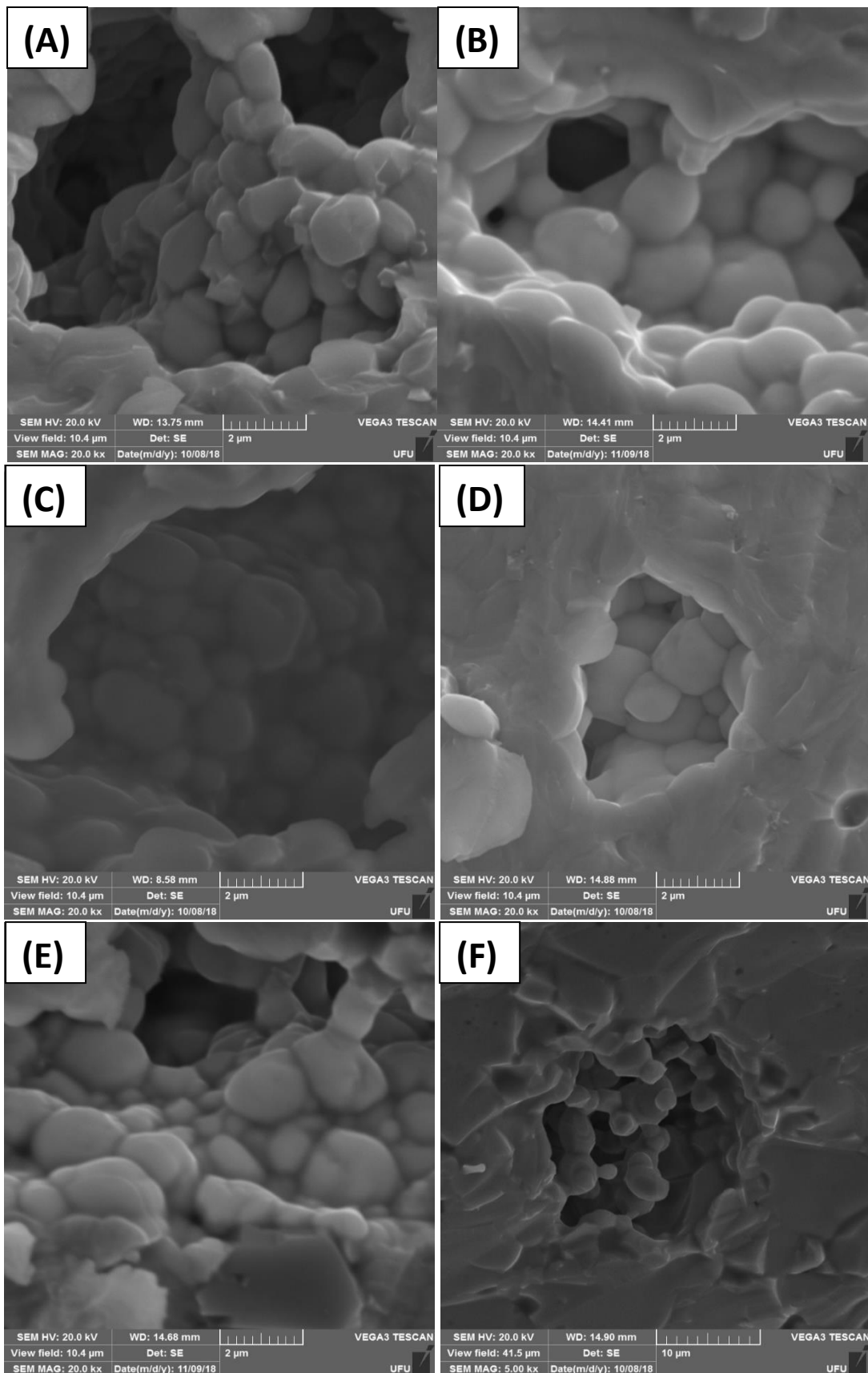


Figura 40. Imagens de MEV para as composições estudadas: NFO001 (A), NFO002 (B), NFO003 (C), NFO004 (D), NFO005 (E) e NFO (F).

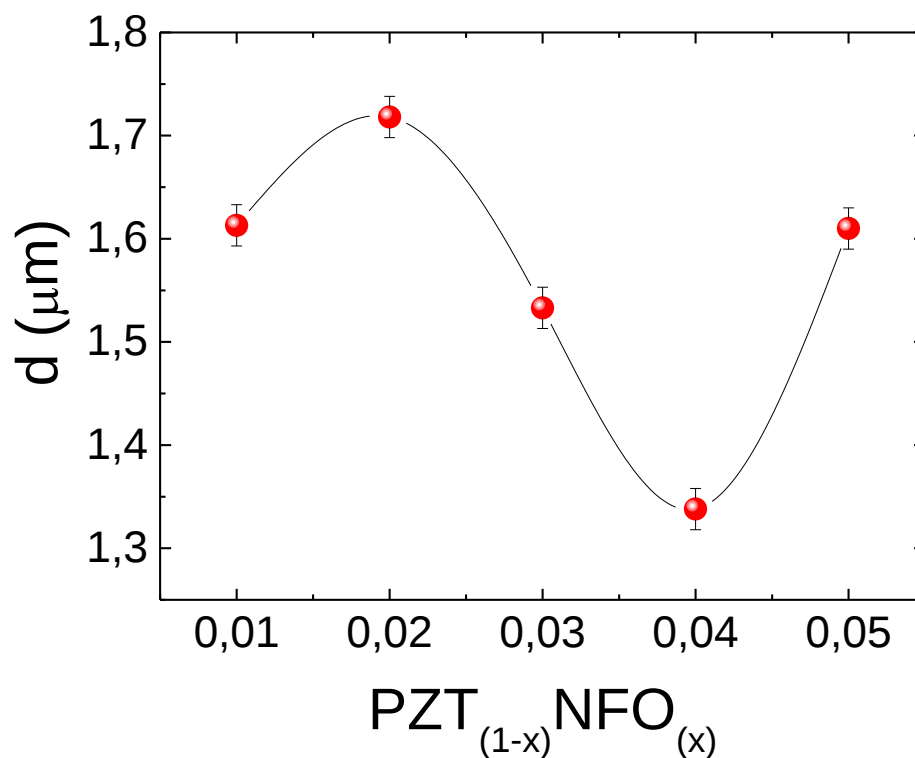


Figura 41. Gráfico do comportamento do tamanho de grão do sistema PZT/NFO conforme muda a composição.

3.2 – Propriedades Estruturais

A análise das propriedades estruturais se dá por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Para tal, as amostras foram submetidas às condições apresentadas na Tabela 7, utilizando o difratômetro *Shimadzu XRD – 6000*. De posse dos difratogramas obtidos para as amostras em composições puras de PZT e NFOs, foram comparados os resultados reportados no repositório *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), por meio da plataforma BDEC (BASE DE DADOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018). Em uma primeira análise, o padrão de difração obtido para a amostra de PZT pura está em conformidade com a composição 65/35, segundo revela o difratograma da Figura 42, obtido na base de dados ICSD-86136 (BASE DE DADOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018).

Tabela 7. Condições iniciais do difratômetro Shimadzu XRD-6000

Parâmetros	Condições
Comprimento de onda	1.54×10^{-10}
Voltagem	40 kV
Corrente	30 mA
Faixa de Varredura	10–130°
Modo de Varredura	Discreta
Velocidade	0,02 ° por 5 seg
Condições da amostra	Pastilha

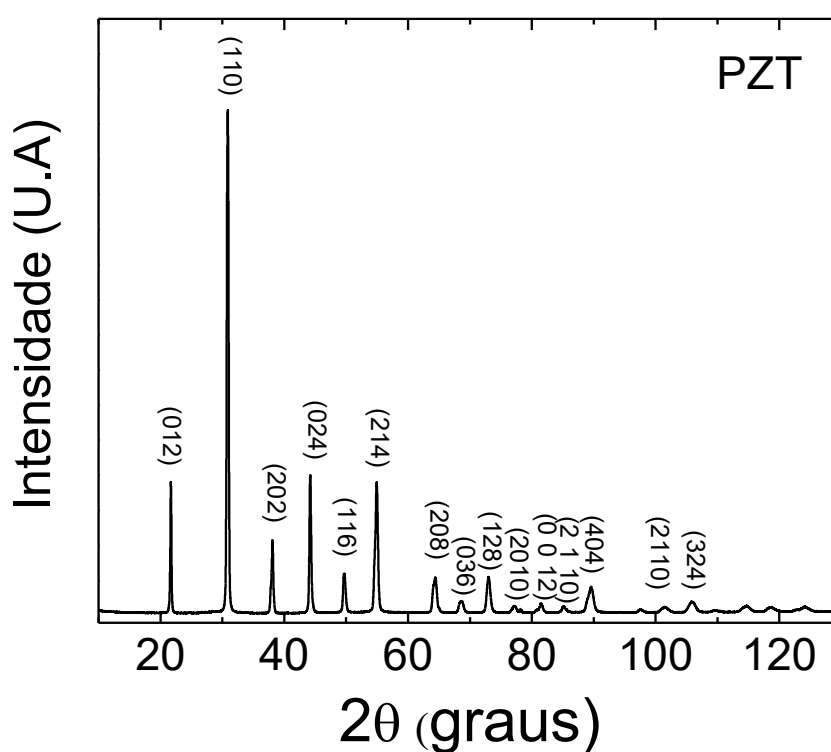


Figura 42. Difratograma de raios-X indexado obtido na síntese da cerâmica $\text{PbZr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$.

Do mesmo modo, o difratograma da ferrita NFO sintetizada para este trabalho está em conformidade com o reportado na plataforma BDEC (BASE DE DADOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018), tal como revela a Figura 43. Uma vez confirmadas as fases ferroelétrica e ferromagnética das amostras puras, a Figura 44 mostra os difratogramas das composições dos sistemas compósitos propostos para este trabalho. Como esperado, há picos evidentes da fase PZT. As principais reflexões do NFO estão projetadas pelas linhas pontilhadas em vermelho apresentadas nos difratogramas dos compósitos nos gráficos da Figura 44. Confirmadas as fases ferroelétricas e ferromagnéticas nos compósitos, por meio dos gráficos da Figura 44, ao comparar com os perfis das amostras puras, dados pelos gráficos das Figura 42 e Figura 43, faz-se necessário verificar a influência sobre a coexistência entre ambas as fases com relação às propriedades estruturais, por meio da técnica de refinamento *Rietveld*.

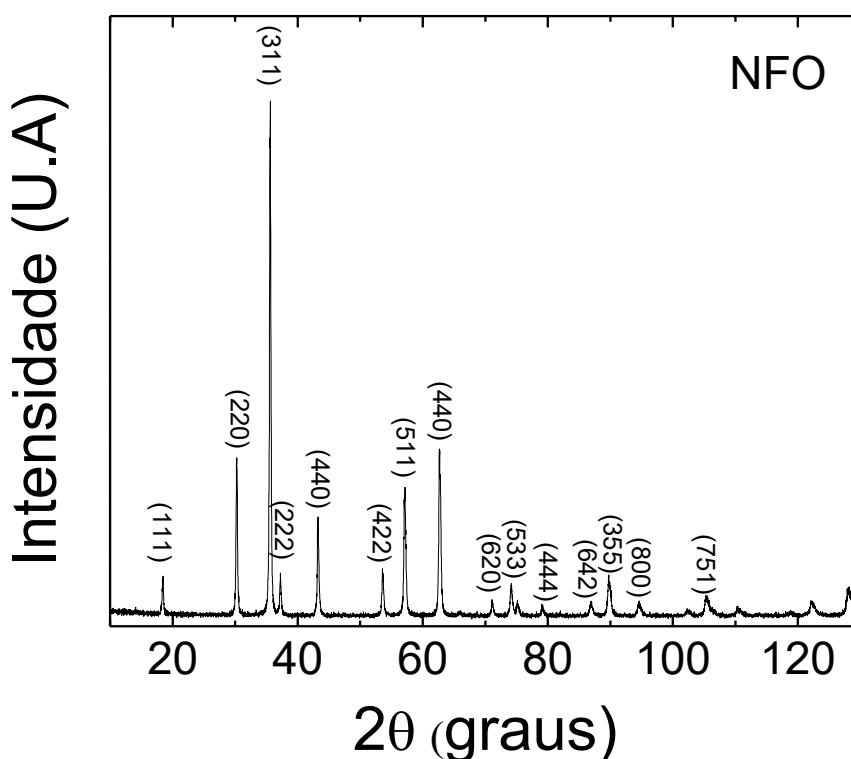


Figura 43. Difratograma de raios-X indexado: Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

Como a fase ferroelétrica é visualmente predominante, dado pelas intensidades dos picos de difração, realizou-se um estudo a fim de obter a evolução da influência

da fase ferromagnética na fase ferroelétrica. Foi realizado o refinamento *Rietveld* primeiramente na amostra $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ a fim de determinar os parâmetros de rede e volume da célula unitária. Posteriormente, foi realizado o refinamento *Rietveld* nas composições NFO001, NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005 sobre os picos das fases ferroelétricas evidentes para estas composições.

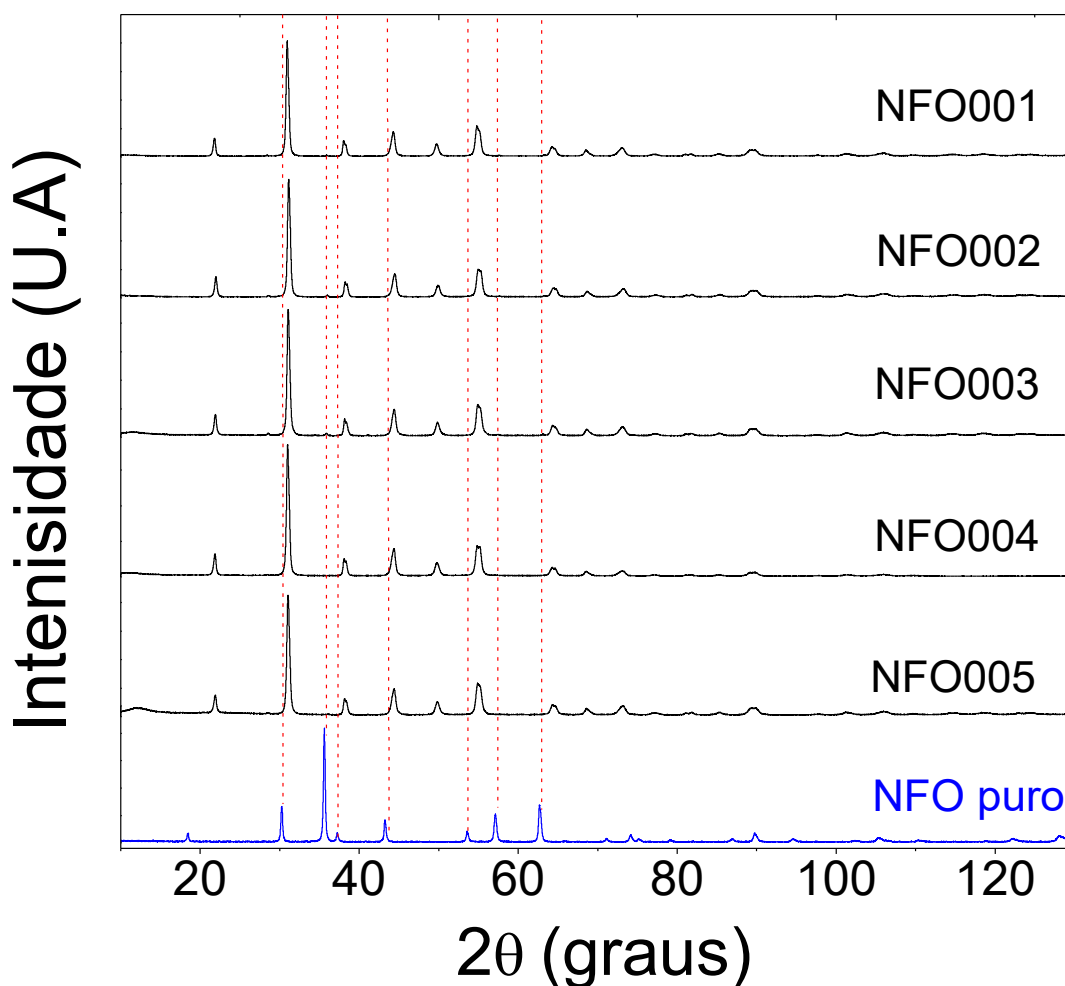


Figura 44. Padrão de difração dos compósitos cerâmicos multiferróicos: NFO001, NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005. Os índices (*) representam fases $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ no sistema multiferróico.

A Figura 45 mostra o resultado dos ajustes realizados via refinamento *Rietveld* para as composições multiferróicas e PZT puro considerando ambas as fases (NFO e PZT). Para o refinamento foi utilizado a plataforma GSAS (LARSON; LARSON; VON DREELE, 2004). Para o refinamento é possível projetar os parâmetros de uma estrutura romboédrica em uma estrutura hexagonal, tal como consta na estrutura de

Base de Dados de Estruturas cristalina, cujo número de referência é ICSD-86136 para o PZT e ICSD-76179 para fase NFO pura (BASE DE DADOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS, 2018). Os parâmetros obtidos a partir do refinamento, para esta primeira etapa, são mostrados na parte superior da Tabela 8.

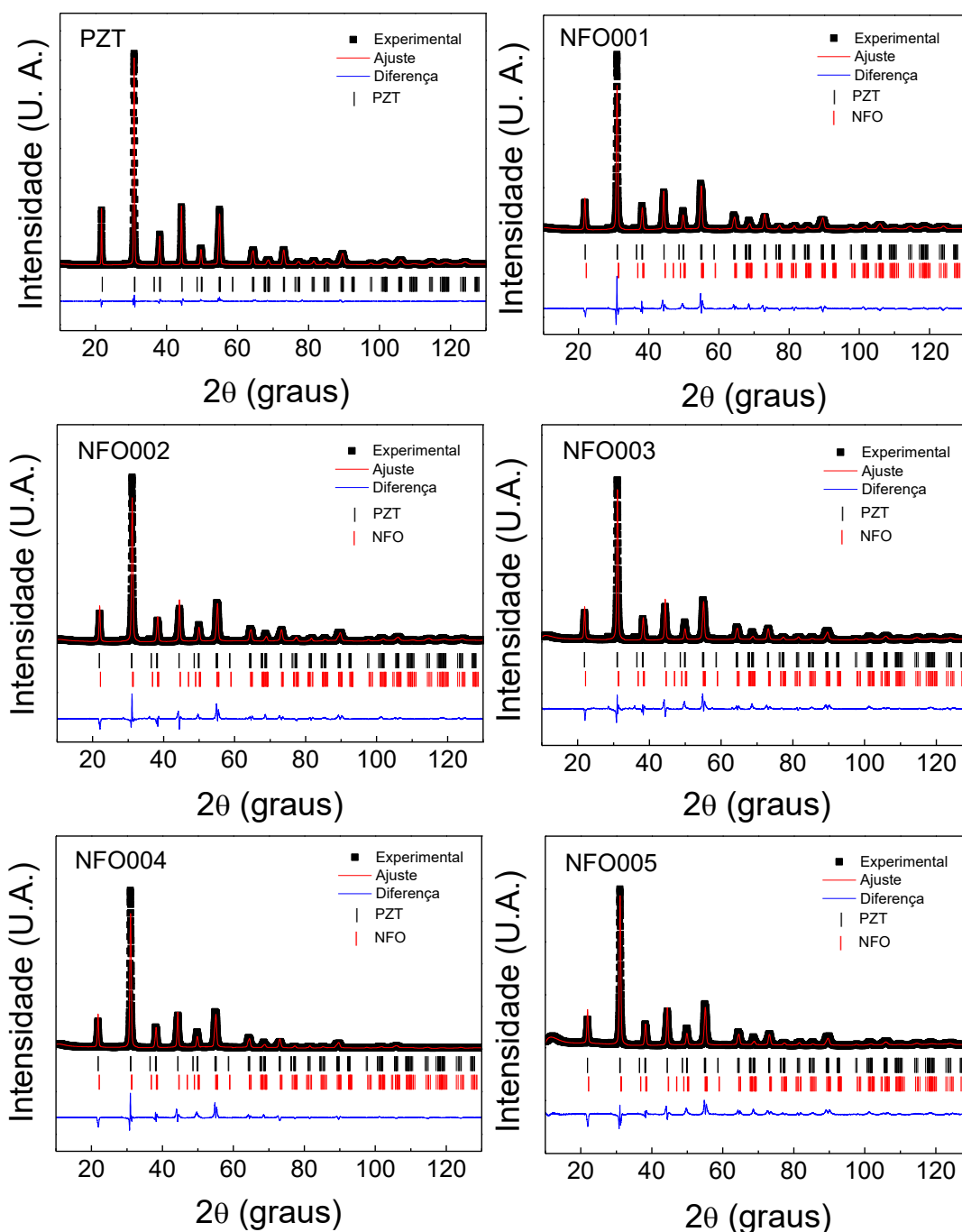


Figura 45. Gráficos de refinamento Rietveld utilizando o software GSAS para as composições: PZT, NZFO001, NZFO002, NZFO003, NZFO004 e NZFO005. Neste considerou-se a fase da ferrita no refinamento.

No entanto, observa-se uma certa inconsistência nos valores obtidos dos parâmetros do ajuste, sendo muito elevados, mostrando que o refinamento não foi muito bem sucedido. Este resultado já era esperado uma vez que a contribuição da fase da ferrita resultou em uma proporção muito pequena, não sendo possível para o método do refinamento poder ajustar ambas as fases, incluindo no ajuste os picos da ferrita. Por esse motivo, em uma segunda etapa foi realizado novamente o refinamento em todas as amostras, porém agora considerando somente a fase de PZT.

Tabela 8. Parâmetros de rede (a , b e c) e volume (V) da célula unitária, grupo espacial (GE) e parâmetros do refinamento (R_{wp} , R_p e χ^2) das amostras estudadas.

Parâmetro	PZT	NFO001	NFO002	NFO003	NFO004	NFO005
Fase	PZT	PZT + NFO				
GE	R3c	R3c + $Fd\bar{3}m$				
a (Å)	5,782(6)	5,787(9)	5,787(0)	5,790(8)	5,785(7)	5,788(3)
b (Å)	5,782(6)	5,787(9)	5,787(0)	5,790(8)	5,785(7)	5,788(3)
c (Å)	14,273(9)	14,292(7)	14,284(5)	14,278(5)	14,291(1)	14,280(4)
V (Å ³)	413,35	414,65	414,29	414,95	414,29	414,34
R_{wp} (%)	7,8	18,0	19,9	18,8	19,3	17,7
R_p (%)	5,5	13,9	14,3	13,4	14,6	13,4
χ^2	3,5	15,03	14,92	15,72	14,24	15,68

Fase	PZT					
GE	R3c					
a (Å)	5,782(6)	5,797(3)	5,795(8)	5,798(6)	5,799(6)	5,796(2)
b (Å)	5,782(6)	5,797(3)	5,795(8)	5,798(6)	5,799(6)	5,796(2)
c (Å)	14,273(9)	14,269(6)	14,268(8)	14,278(8)	14,271(9)	14,273(0)
V (Å ³)	413,35	415,50	415,17	415,78	415,66	415,75
R_{wp} (%)	7,8	11,7	11,1	10,8	13,2	9,9
R_p (%)	5,5	8,9	8,4	8,2	10,1	7,5
χ^2	3,5	6,3	4,9	5,2	6,6	4,9

Os resultados do refinamento para esta segunda etapa são apresentados na Figura 46. O refinamento foi realizado considerando que a composição do PZT 65/35 possui fase romboédrica, mesmo que exista a possibilidade de existir fases monoclinicas, germinadas devido à evolução composicional gradativa entre a fase

romboédrica e tetragonal (JIN et al., 2003; YOKOTA et al., 2009). Os parâmetros obtidos do refinamento desta segunda etapa são também apresentados na Tabela 8 (parte inferior). Os resultados agora revelam valores consistentes dos parâmetros estruturais com valores relativamente baixos (< 10) de χ^2 , confirmando a qualidade do refinamento.

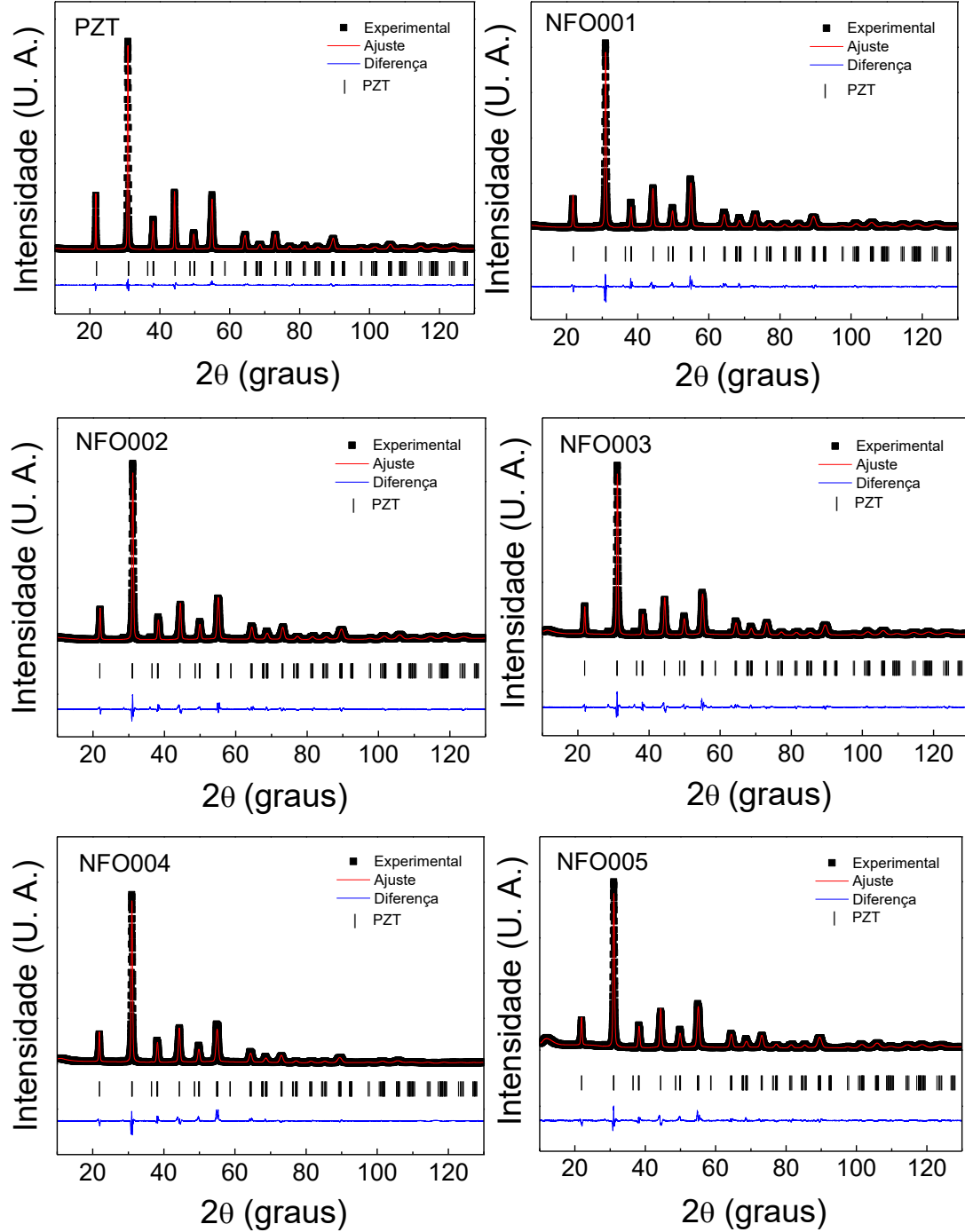


Figura 46. Gráficos de refinamento Rietveld utilizando o software GSAS para as composições: PZT, NZFO001, NZFO002, NZFO003, NZFO004 e NZFO005. Neste não se considerou a fase da ferrita no refinamento.

Para obter o comportamento da evolução estrutural conforme as composições dos compósitos propostos neste trabalho, ao considerar os dados da Tabela 8, foram construídos os gráficos que exibem a evolução do volume da célula unitária obtido em ambas etapas (*i*- considerando as fases de PZT e NFO durante o refinamento e *ii*- considerando somente a fase de PZT). Os resultados são mostrados na Figura 47.

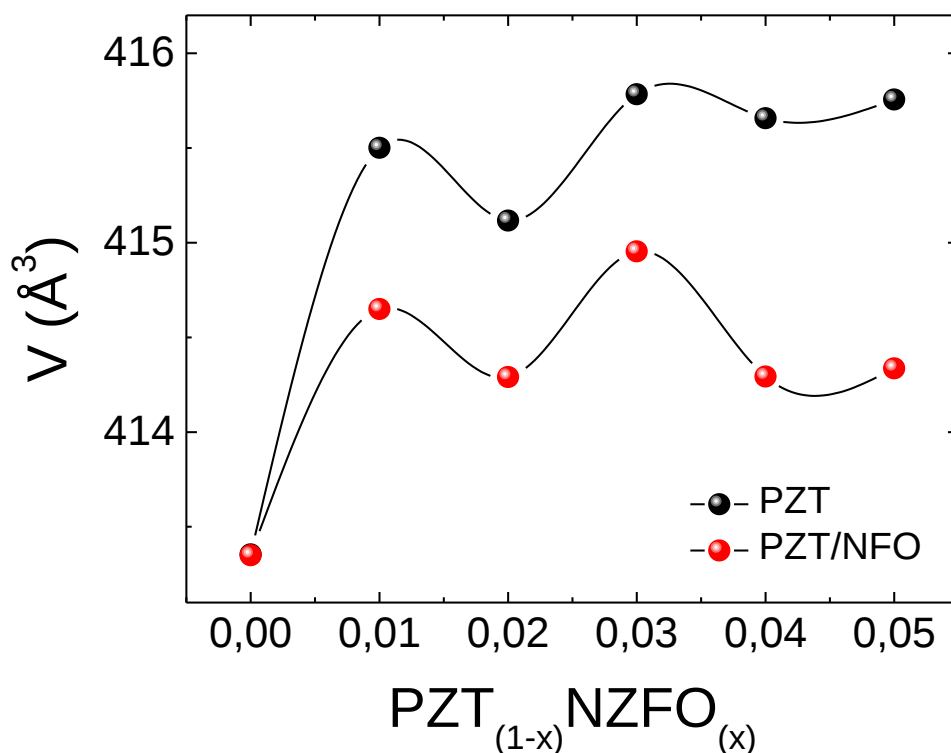


Figura 47. Evolução estrutural das amostras à partir do PZT puro, $x = 0,01$ até $0,05$ para os compósitos: Parâmetros de rede a e volume estrutural. (A) Considerando somente a fase PZT no refinamento. (B) Considerando a fase NFO/PZT no refinamento.

Nota-se, em ambos os casos, um aumento considerável do volume para a fase ferroelétrica nos compósitos em comparação ao PZT puro, tanto para o refinamento com as fases NFO/PZT quanto se consideramos somente a fase do PZT. No entanto, da composição NFO001 até NFO002 há uma leve diminuição de volume. Para as composições NFO003 houve novamente um aumento de volume com relação às fases de NFO001 até NFO002. Para as composições NFO004 e NFO005 houve uma pequena oscilação neste volume. Em uma primeira análise, pode-se inferir que há modificação composicional na fase do PZT das cerâmicas compósitas. Para avaliar de modo concreto, a Tabela 9 relaciona os raios iônicos dos elementos químicos

presentes nas fases das cerâmicas multiferróicas (SHANNON, 1976). Como o íon Pb^{2+} possui maior raio iônico e ocupa o sítio A da estrutura perovskita da fase do PZT, este está descartado de ser substituído por qualquer íon Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} , uma vez que o volume tende a aumentar e os íons provenientes da ferrita são menores do que o Pb^{2+} . Portanto, infere-se que não há substituição iônica no sítio A da perovskita na fase ferroelétrica por meio dos íons das fases ferromagnéticas.

Desta forma, o comportamento de aumento dos parâmetros estruturais a partir do PZT puro até a composição NFO001 não pode estar relacionado à inserção dos íons Fe^{3+} no sítio B da perovskita, isto em um primeiro momento, uma vez que estes possuem raio iônico menores que todos os elementos presentes na fase pura de PZT. Neste sentido, há sugestão de que há uma inserção prioritária do íon Ni^{2+} no lugar do íon Ti^{4+} no sítio B da perovskita da fase PZT. Por outro lado, conforme reportado previamente na literatura, existe a possibilidade dos íons Fe^{3+} de ocupar o sítio B da estrutura perovskita do PZT (GUERRA et al., 2014), fato que pode se intensificar na composição NFO002, por notar um decréscimo no volume em comparação com a composição NFO001, tal como mostrado no gráfico da Figura 47. Para a composição NFO003 há um aumento novamente do volume, possivelmente pela maior proporção de Ni^{2+} em relação ao Fe^{3+} . Neste caso, também pode-se admitir o aumento do volume pela inserção de Zn^{2+} e/ou Fe^{2+} , com raios iônicos maiores do que o íon Ti^{4+} . Já para as composições NFO004 e NFO005 observa-se uma estabilização do volume.

Tabela 9. Raios iônicos para os elementos que compõem os compósitos multiferróicos (SHANNON, 1976).

Íon	Raio Iônico (Å)	
	Coordenação	Coordenação 6
	4	
Ni^{2+}	0,69	0,83
Zn^{2+}	0,74	0,88
Fe^{2+}	0,77	0,75
Fe^{3+}	0,49	0,69
Pb^{2+}	1,12	1,33
Ti^{4+}	0,56	0,74
Zr^{4+}	0,73	0,86

Outra análise de modificação composicional é que o íon Zr^{4+} possui raio iônico próximo aos íons de Ni^{2+} e Zn^{2+} , para número de coordenação 6, conforme indicado na Tabela 9. Portanto, a substituição do íon Zr^{4+} por Ni^{2+} e/ou Zn^{2+} , não indicaria aumento dos parâmetros estruturais assim como do volume, como notado na Figura 47. Desta forma, é possível inferir que não há modificação prioritária na fase $PbZrO_3$ no sistema PZT, podendo acontecer a partir da composição NFO002, dado pela estabilização do volume. De posse destas análises, há uma segurança em inferir que os íons Ni^{2+} substituem os íons Ti^{4+} do sítio B, na fase $PbTiO_3$ do sistema PZT, uma vez que estes possuem maiores raios iônicos que o íon Ti^{4+} , com número de coordenação 6. Neste sentido, pode-se definir que esta substituição é a causa do aumento do volume e do parâmetro de rede para os compósitos em comparação às amostras puras. Na seção 3.8 – Histerese Magnética vai ser comprovado que o íon Ni^{2+} é o primeiro a ocupar o sítio B da estrutura perovskita, uma vez que promove um aumento das propriedades magnéticas, interagindo com o íon O^{2-} da estrutura perovskita. É importante ressaltar que, como mencionado anteriormente, íons de Fe^{3+} podem ocupar o sítio B na estrutura PZT; no entanto, caso aconteça, este fenômeno ocorre prioritariamente para a composição NFO002, dado pela leve diminuição do volume das fases PZT em relação à composição NFO001. As amostras entre NFO003 e NFO005 apresentaram um aumento de volume em relação às amostras NFO001 e NFO002, atribuído agora pela inserção do íon Zn^{2+} competindo com a inserção dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} . O íon Zn^{2+} passa a ocupar o sítio B da estrutura perovskita diminuindo as propriedades magnéticas pelos efeitos cooperativos magnéticos dos sítios. Provavelmente ele é o último a ocupar o sítio B da perovskita por ser mais eletronegativo entre eles e, portanto, o mais difícil de ser romper da estrutura Espinel da ferrita.

3.3 – Medidas de Densidade

Uma vez realizadas às medidas de DRX e refinamento Rietveld, torna-se possível obter a densidade das amostras propostas neste trabalho. Esta caracterização é fundamental para determinar as qualidades das amostras a fim de

que nenhuma propriedade microestrutural não interfira nas propriedades elétricas, pois a densidade é resultado da morfologia microestrutural que pode contribuir nos processos condutivos. Na Tabela 10 se reportam os dados adquiridos da medida de densidade via método de Arquimedes. A densidade da água para temperatura de 24 °C é de 0,9973 g/cm³. A densidade teórica do PZT 65/35 é em torno de 7,99 g/cm³. Os termos M_s e M_m são, respectivamente, a massa da amostra seca e a massa da amostra imersa na água. O termo d da Tabela 10 representa a densidade experimental obtida pela (36). Por fim o termo d_R representa a densidade relativa, dada pela equação 37.

Tabela 10. Dados obtidos de densidade aferida por meio da técnica experimental de Arquimedes

Sistema	M_s	M_m	d (g/cm ³)	d_R (g/cm ³)
NFO001	0,6401	0,5594	7,940	99,07%
NFO002	0,6390	0,5579	7,857	98,33%
NFO003	0,6249	0,5434	7,6467	95,70%
NFO004	0,6259	0,5435	7,5753	94,80%
NFO005	0,5816	0,5036	7,7052	96,43%

De acordo com os dados da Tabela 10 as amostras exibiram boas densidades, todas acima de 94 %, o que é fundamental para as caracterizações elétricas e principalmente para definir os mecanismos de condução envolvidos. Caso as amostras exibissem baixa densidade, haveria muita contribuição interfacial nos processos condutivos.

3.4 – Análise de permissividade dielétrica em função da temperatura

Determinadas as propriedades estruturais, microestruturais e a densidade, foram analisadas as propriedades dielétricas em função da temperatura e frequência, a fim de determinar as transições de fases e o comportamento dielétrico associado para cada composição. A Figura 48 apresenta o comportamento dielétrico em função

da temperatura para frequências de 200 kHz até 1MHz para o sistema PZT. A parte real da permissividade (ϵ') representa o comportamento da resposta típica da polarização do sistema PZT com o campo elétrico aplicado, em função da frequência e temperatura.

Da temperatura ambiente até 357 °C o sistema PZT encontra-se na fase ferroelétrica (JAFPE; COOK, 1971), representando esta temperatura, a temperatura de Curie do material. A intensidade da permissividade aumenta pela maior mobilidade dos dipolos existentes na estrutura devido à efeitos térmicos em resposta ao campo elétrico aplicado, fazendo com que estes se orientem conforme à excitação externa de modo ressonante. Ao mesmo tempo, o efeito térmico faz com que a partir de 357 °C o sistema passa da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica de forma abrupta, região térmica em que a simetria estrutural prevalece resultando na ausência dos dipolos na estrutura, e extinguindo-se a polarização remanescente (JAFPE; COOK, 1971). Como não há uma dispersão evidente na permissividade dielétrica real com frequência (até 700 kHz), na faixa de temperatura abaixo da temperatura de Curie, não é notado contribuição de polarização devido à efeitos condutivos (polarização interfacial), corroborando o comportamento ferroelétrico da amostra de PZT sintetizada.

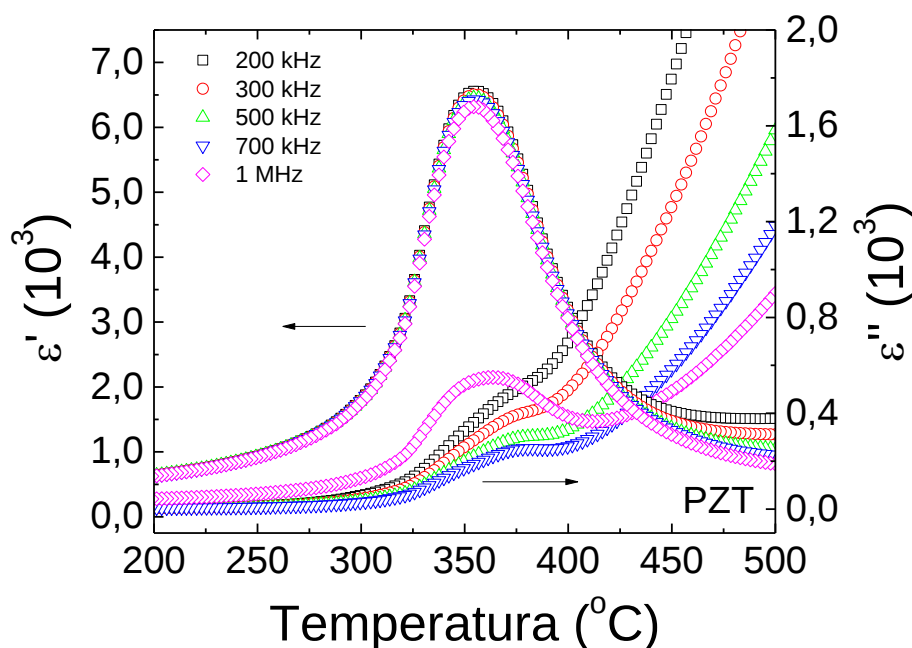


Figura 48 - Dependência com a temperatura das componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica para o sistema PZT em diferentes frequências.

Por outro lado, a permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') também exibe um pico próximo de 357 °C, representando a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Fisicamente, a parte imaginária representa as perdas devido às orientações de dipolos, ou devido a processos condutivos. Observa-se uma menor intensidade da parte imaginária da permissividade em comparação à parte real o que infere que as perdas devido a processos dipolares não contribuem muito antes de 357 °C. No entanto, mesmo que menor é a intensidade da permissividade imaginária, há evidência de dispersão dielétrica na parte imaginária, que pode estar associada a defeitos estruturais que ocasionam processos condutivos, dado pela faixa de frequência de excitação de 200 kHz até 1MHz.

Com objetivo de avaliar o comportamento da permissividade dielétrica da ferrita NFO, a Figura 49 mostra o comportamento da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade em função da temperatura para frequências de 158 kHz até 1MHz. Em uma primeira análise é possível observar o caráter dispersivo da permissividade tanto na parte real quanto na parte imaginária. Este comportamento está associado à influência de portadores de carga que são termicamente ativados (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008a), provocando a dispersão na parte real da permissividade, correspondendo à polarização superficial devido a portadores, assim como na parte imaginária, associado à condutividade de portadores.

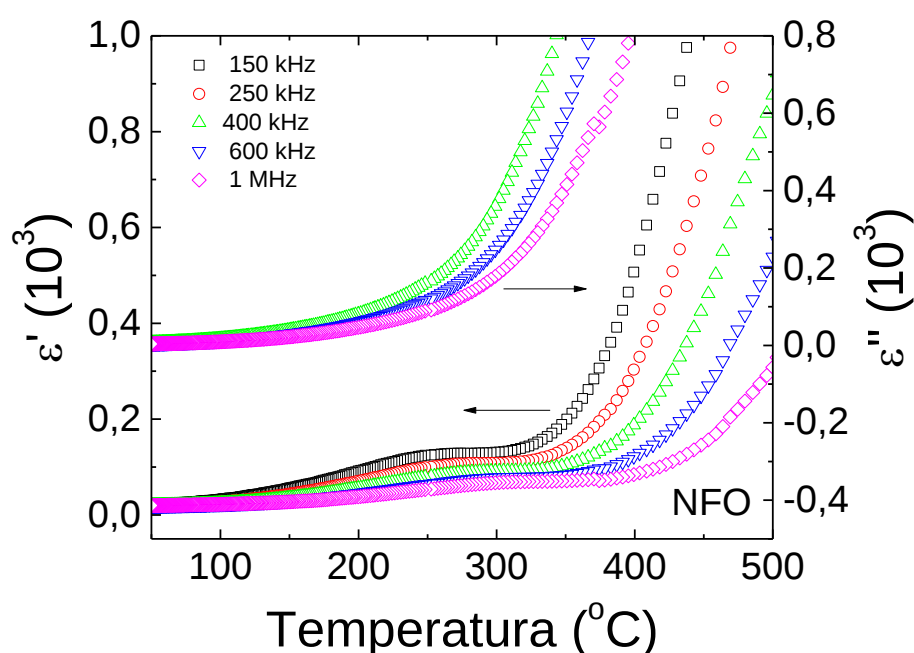


Figura 49. Permissividade dielétrica em função da Temperatura para ferrita NFO em frequências: 158 kHz, 251kHz, 398,1kHz e 1MHz.

Na ferrita NFO não foi possível obter o perfil de transição de fase ferromagnética-paramagnética por meio da permissividade dielétrica em função da temperatura, isto por que a transição de fase de ordem magnética não influenciou o processo condutivo existente neste sistema, sendo que a temperatura de Curie para a composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ocorre em torno de 327 °C (EL-SHABASY, 1997).

Uma vez discutido o comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura em diversas frequências para as fases puras de PZT e NFO, faz-se necessário observar o comportamento dielétrico dos compósitos multiferróicos sintetizados. Para isto, Figura 50 exibe o comportamento da permissividade dielétrica real para o PZT e os compósitos multiferróicos nas frequências de 100 kHz até 1MHz. Conforme mostrado na figura, verificam-se três fatores que são importantes do ponto de vista dielétrico, desde o PZT puro até a amostra NFO005: *i*- dispersão dielétrica com frequência, *ii*- difusividade e *iii*- temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica. O primeiro ponto a ser discutido será a evolução da dispersão dielétrica (*i*-) das amostras. Como dito anteriormente, a amostra de PZT não exibe dispersão significativa, característica efetiva de um material ferroelétrico com poucos defeitos estruturais. A amostra NFO001 não mostrou uma dispersão dielétrica muito evidente, porém mostrou uma maior difusividade (maior largura do pico) do que a composição de PZT pura. A partir da amostra NFO002 até NFO005 foi constatada uma forte dispersão dielétrica com frequência, assim como uma característica difusa na permissividade dielétrica (transição mais alargada). A dispersão com frequência até 1 MHz é caracterizada por portadores iônicos (MOUSLON; HERBERT, 2003). Portanto, assim como a análise estrutural constatou a modificação composicional pela alteração do volume na estrutura perovskita, a dispersão dielétrica confirma este fenômeno, dado pelo processo condutivo que surge causando a dispersão dielétrica com frequência.

O segundo ponto a ser discutido, a difusividade (*ii*-) na transição de fases, também explica a tendência de modificação composicional na fase PZT do compósito, dado pelo alargamento da transição, resultante de transições de fases de diversas fases composicionais. Para finalizar a discussão dos resultados pertinentes à análise da permissividade dielétrica real, conforme o gráfico da Figura 50, a Tabela 11 relaciona as temperaturas de transição para as diversas frequências.

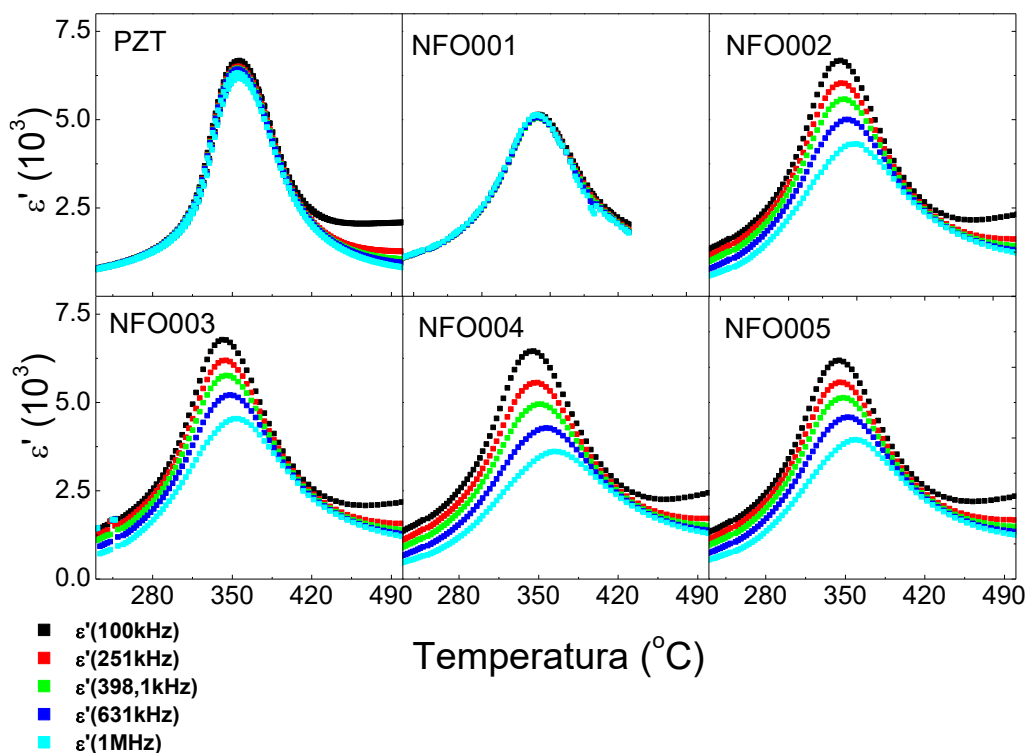


Figura 50. Permissividade dielétrica real em função da Temperatura para compósitos: NFO001; NFO002; NFO003; NFO004; NFO005 com frequência de excitação de 100 kHz até 1MHz.

Para o PZT verifica-se uma única temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica, para qualquer frequência, típico de um ferroelétrico normal. Para os compósitos, no entanto, verifica-se uma leve diminuição da temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica, provavelmente resultado do início de surgimentos de regiões polares com intensidades menores do que para o PZT puro, que resultam da diminuição da assimetria estrutural dado pelo gráfico da Figura 47. Tal resultado é dado pela inserção dos íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} no sítio B da estrutura perovskita. Estes íons não são capazes de se posicionar no sítio B da estrutura de modo que promovem um deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao centro de cargas positivas na estrutura perovskita, assim como o íon Ti^{4+} é capaz. Portanto, os íons provenientes da ferrita favorecem ao ordenamento simétrico ocasionando a supressão da distorção dos octaedros de oxigênio, assim como dos íons Pb no sítio A da estrutura perovskita, resultando na diminuição dos momentos dipolos de modo que se necessite menos energia térmica para ocorrer a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica.

Tabela 11. Tabela de temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica para os sistemas multiferróicos.

T_M'	Frequência				
	100 kHz	251 kHz	398 kHz	631 kHz	1 MHz
PZT	357	357	357	357	357
NFO001	350,8	349	349	349	349,0
NFO002	345,9	345,9	349,7	353,1	360,5
NFO003	341,2	344,7	344,7	348,2	355,2
NFO004	345,7	349,3	352,8	356,5	363,9
NFO005	344,7	344,7	348,3	352,0	359,2

Conforme mostra a Tabela 11, a partir da composição NFO002 nota-se uma dispersão da temperatura de transição FE-PE em função da frequência. Este comportamento é similar ao observado nos materiais ferroelétricos relaxores (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990), cujos domínios ferroelétricos são rodeados por regiões não ferroelétricas, atenuando o efeito cooperativo do ordenamento dipolar. A ordem polar é dada pela variação composicional de cada domínio, que resulta em uma transição de fase difusa. Portanto, existem domínios de diferentes composições, resultando em uma ordem polar que necessitam de diferentes quantidades de energia térmica para promover a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Desta forma, para uma dada faixa de temperatura, um domínio ferroelétrico pode sair da fase ferroelétrica e se tornar como uma fase paraelétrica, deixando outros domínios ferroelétricos imersos em um sistema *spin-glass* (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990). Neste sentido, cada domínio ferroelétrico se orienta conforme a frequência de excitação externa, isto causado pela dimensão e ordem polar de cada domínio ferroelétrico (VIEHLAND; JANG; CROSS, 1990). Para tanto, a função de Vogel-Fulcher, dada pela (7), foi usada para ajustar os dados experimentais das amostras estudadas neste trabalho e os resultados são mostrados na Figura 51.

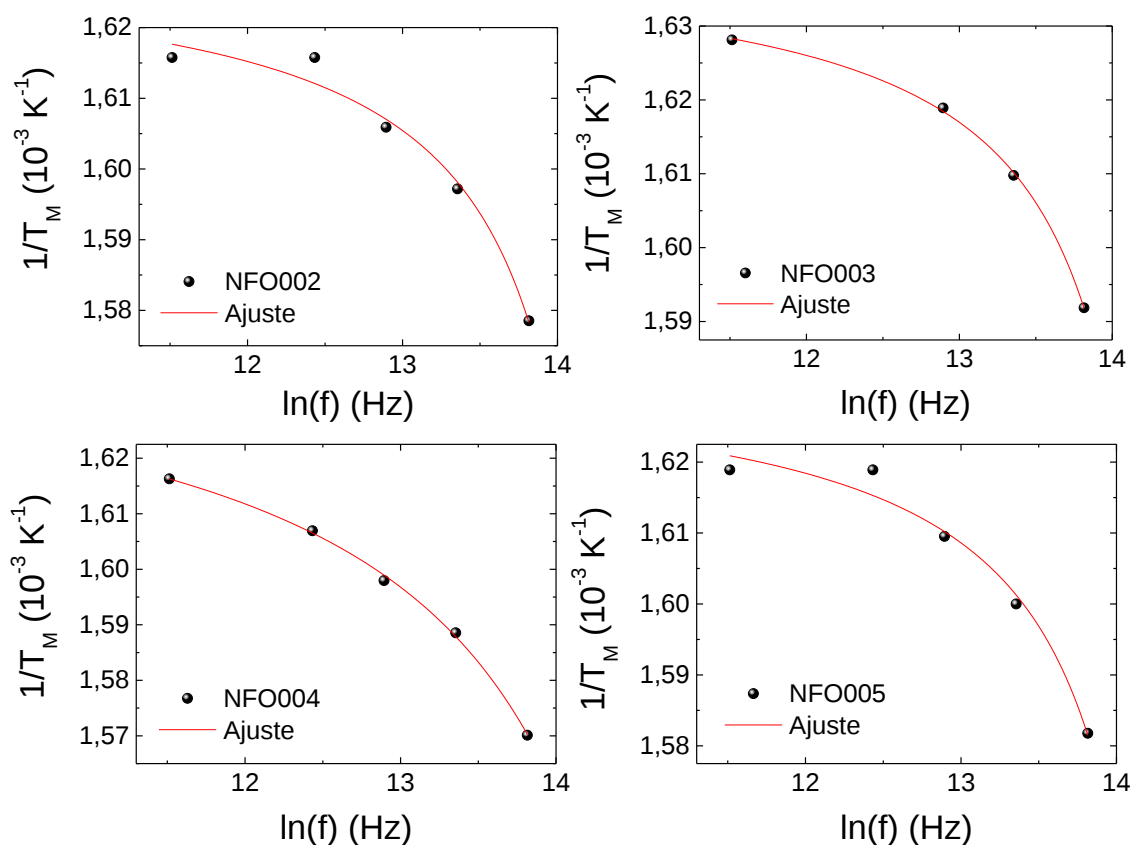


Figura 51. Ajuste da função Vogel-Fulcher para ferroelétrico relaxor para as composições: NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005

A partir dos dados obtidos por este ajuste foi possível obter a temperatura de congelamento (*freezing*) (T_F), relacionada com a temperatura limite de interação entre os nanodomínios, a partir da qual o efeito cooperativo diminui pela coexistência de fases não-ferroelétricas com fases ferroelétricas. Os valores obtidos de T_F estão reportados na Tabela 12 em escalas de Kelvin e Celsius.

Tabela 12. Temperatura de congelamento (T_F) para as amostras NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005

Amostra	T_F (K)	T_F (°C)
NFO002	616,84	343,84
NFO003	610,16	337,16
NFO004	608,62	335,62
NFO005	612,58	339,58

De posse das informações da Tabela 12, foi plotada a dependência da temperatura de freezing (T_F) em função da composição, conforme mostrado na Figura 52. A partir deste resultado, possível avaliar o estado *spin-glass*, em que os nanodomínios ferroelétricos começam a responder de forma independente ao campo elétrico externo, isto por receber energia térmica para que ocorra esta resposta.

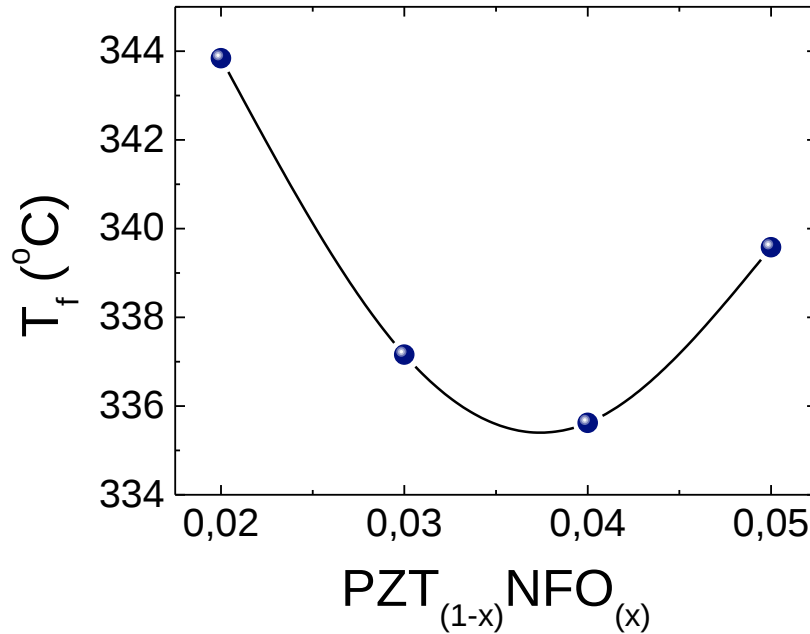


Figura 52. Gráfico da temperatura de *freezing* em função da composição, onde $x = 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$.

Por fim, Figura 53 exibe o gráfico do comportamento da permissividade dielétrica imaginária em função da temperatura, com frequência de excitação de 100kHz até 1MHz. Todas as composições possuem um pico na permissividade em torno da temperatura de transição de fases. Para o sistema PZT não há uma significativa dispersão dielétrica com frequência para temperaturas abaixo de T_C , característica particular de um sistema ferroelétrico normal. Acima da temperatura de transição (T_C) há uma dispersão característica de processos condutivos devido a defeitos estruturais. Já para os compósitos, as dispersões dielétricas são intensificadas com o aumento do conteúdo de NFO no sistema PZT, resultantes de modificações composicionais que promovem processos de condução. Nota-se também que, acima de T_C , as dispersões são intensificadas, ativando processos de condução que ocorrem devido aos defeitos estruturais. Com o objetivo de avaliar quais são esses defeitos que promovem os processos de condução, a próxima seção deste

trabalho trata dos processos de condução responsáveis pela forte dispersão dielétrica apresentada nos compósitos.

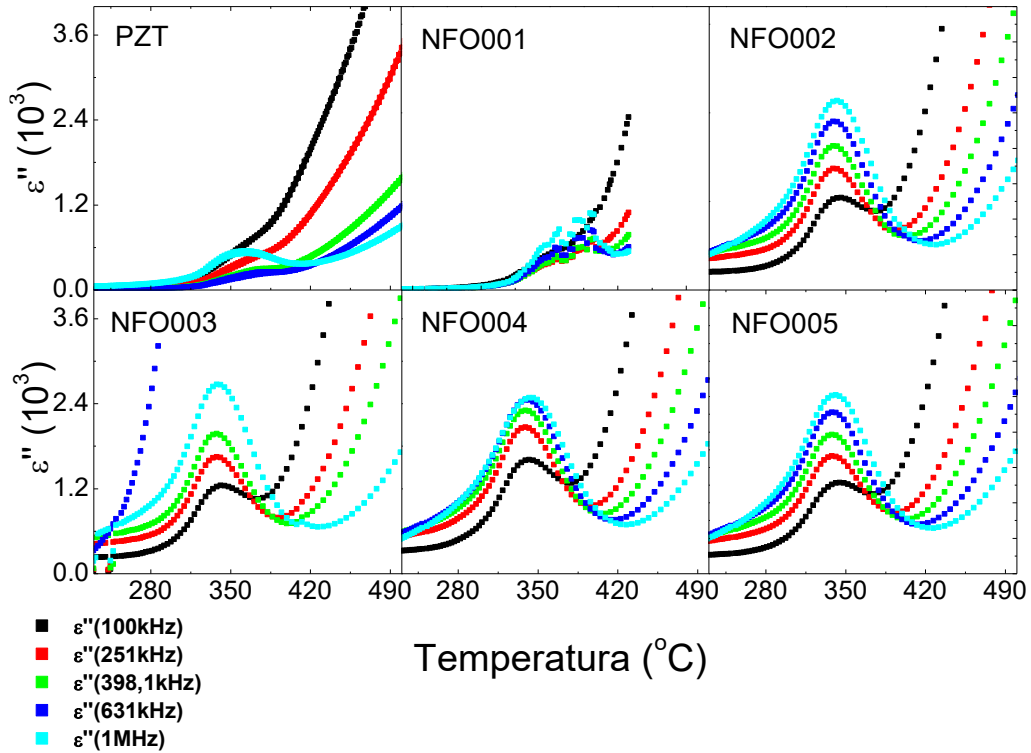


Figura 53. Permissividade dielétrica imaginária em função da Temperatura para compósitos: NZFO001; NZFO002; NZFO003; NZFO004; NZFO005 com frequência de excitação de 100 kHz até 1MHz.

3.5 – Formalismo de Condução via Método de Jonscher's

Investigadas as mudanças nas propriedades estruturais e dielétricas descritas nas seções anteriores, esta seção tratará dos processos condutivos que serão analisados pelo formalismo de Jonscher (JONSCHER, 1983). Este tratamento permite avaliar quais são os íons que estão causando as modificações composicionais, surgindo processos de condução do tipo AC e DC. A Figura 54 exhibe os resultados da condutividade em função da frequência para as amostras estudadas, obtidas conforme a equação 11 e ajustadas pelo formalismo de Jonscher, dada pela equação 12. De posse destes ajustes, foi possível obter padrões de condução DC, assim como frequência de *hopping* relacionadas aos processos AC.

Os gráficos da Figura 55 exibem a dependência da condutividade σ_{dc} com o inverso da temperatura, junto com o ajuste linear de Arrhenius realizado por meio da

equação 13, sendo possível obter as energias de ativação para os processos de condução correspondentes a cada composição. Estes dados são reportados na Tabela 13 para a região de temperaturas abaixo da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, fenômeno que não é notado para sistema PZT puro (JAFEE; COOK, 1971).

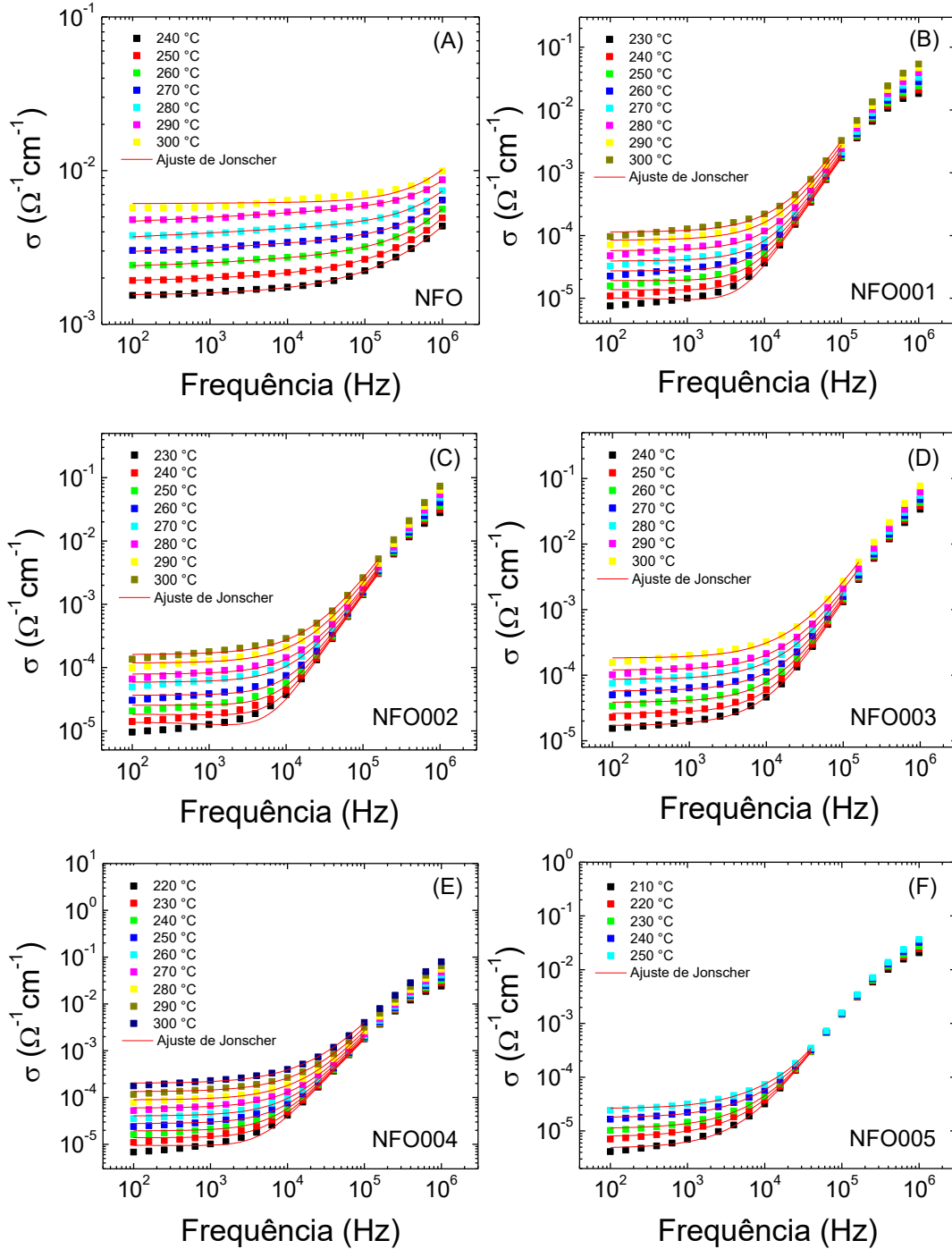


Figura 54. Ajuste das curvas de condutividade pelo formalismo de Jonscher para as composições NFO (A), NFO001 (A), NFO002 (A), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).

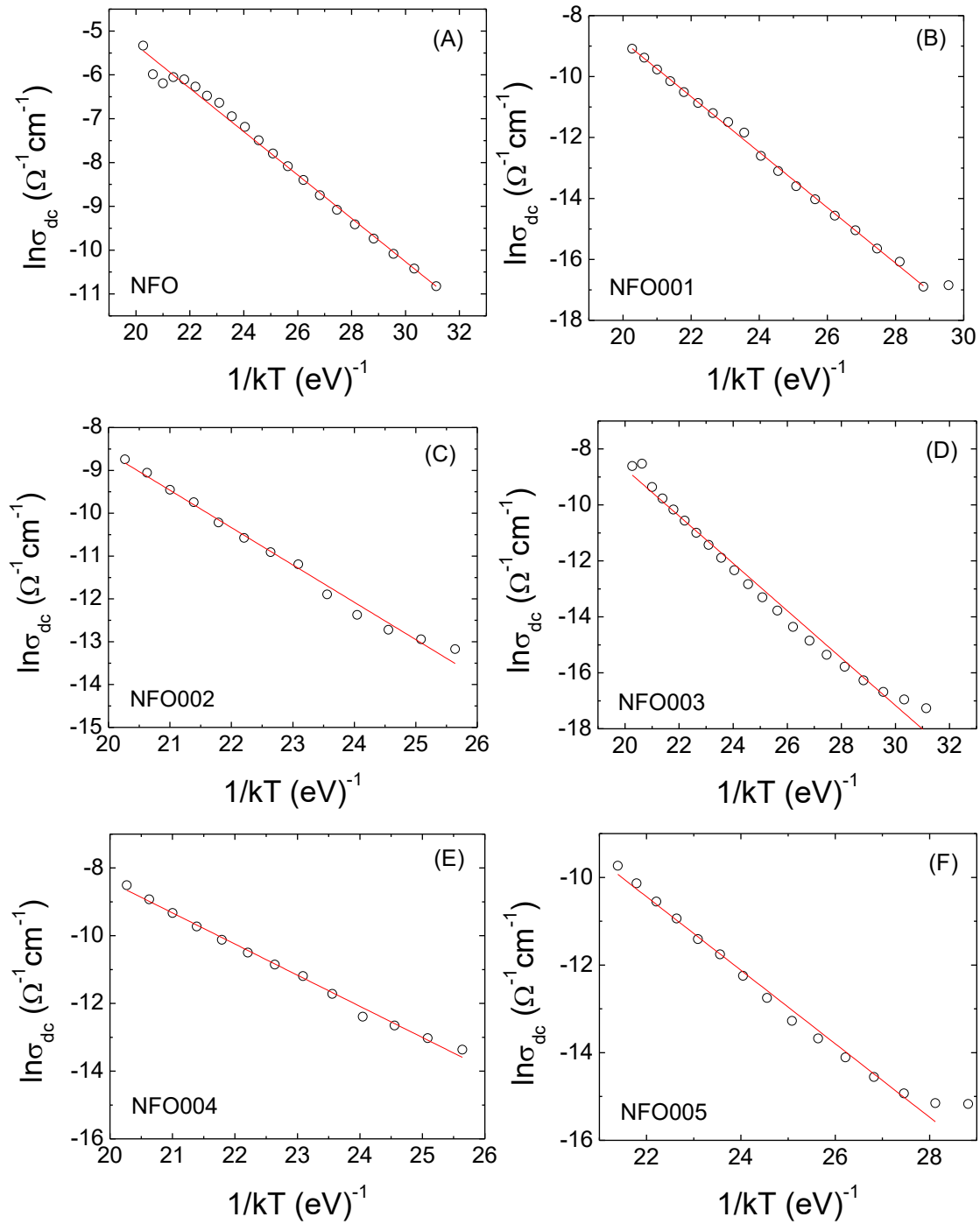


Figura 55. Gráficos de condutividade σ_{dc} em função do inverso da temperatura com um comportamento do tipo Arrhenius para as composições NFO (A), NFO001 (B), NFO002 (C), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).

Com estes resultados foi possível confirmar as energias de ativação já reportadas em PZT modificados (GUERRA et al., 2014). O valor de energia de ativação encontrado para a amostra de NFO pura (0,49 eV) é característico de processo de condução do tipo polaron ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$) responsável por interações do

tipo super-exchange (GUERRA et al., 2014), comuns em tetraedros e octaedros de oxigênio que ligam ao íon ferro. Valores de energia de ativação entre 0,6 e 1,2 eV são designados às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, e valores entre 0,3 e 0,4 eV são relacionados com vacâncias de oxigênio simplesmente ionizadas (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008a). Portanto, as energias encontradas para os compósitos, conforme reportado na Tabela 13, são devido às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Estas energias são relacionadas com a inserção dos íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} no sítio B da estrutura perovskita do PZT. Este fato foi constatado na seção 3.2 que trata das propriedades estruturais, dado pelo aumento dos parâmetros de rede e o surgimento das vacâncias de oxigênio. Portanto, em alguns sítios, o íon Ti^{4+} pode estar sendo substituído por Ni^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} , e deste modo está faltando um (Fe^{3+}) ou dois (Ni^{2+} , Zn^{2+}) elétrons para compartilhar com os íons de oxigênio do octaedro da perovskita, causando assim a vacância.

Tabela 13. Energia de ativação dos processos de conduções DC obtidas via ajuste de Arrhenius dos gráficos da Figura 55.

Sistema	$E_{A(\sigma_{DC})}$ (eV)
NFO	0,49
NFO001	0,91
NFO002	0,87
NFO003	0,84
NFO004	0,65
NFO005	0,83

A Figura 56 mostra a dependência da condutividade de hopping (ω_h) em função do inverso da temperatura, para as amostras estudadas. Com o comportamento linear observado, e obtido por meio da equação 14, é possível obter as energias de ativações de condução AC correspondentes a cada composição. A Tabela 14 reporta as energias de ativação de frequência de *hopping* para cada composição, em temperaturas abaixo da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

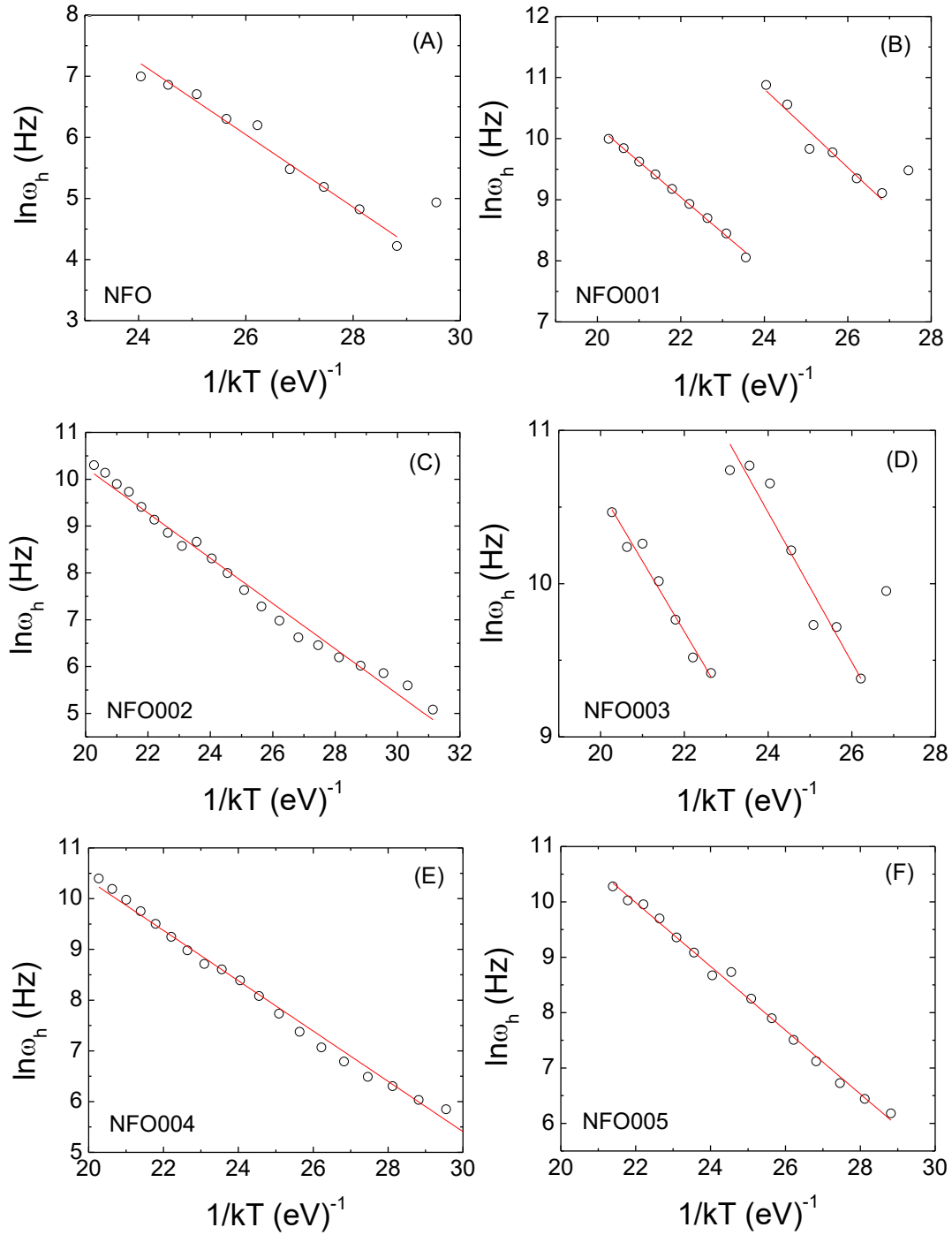


Figura 56. Gráficos de condutividade ω_h em função do inverso da temperatura com um comportamento do tipo Arrhenius para composições NFO (A), NFO001 (B), NFO002 (C), NFO003 (D), NFO004 (E) e NFO005 (F).

O valor de energia de ativação de ω_h encontrados para o NFO puro foi de 0,59 eV. Este valor é característico de processo de condução do tipo *polaron* ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$) responsável por interações do tipo *super-exchange* (GUERRA et al., 2014), comuns em tetraedros e octaedros de oxigênio que ligam ao íon ferro.

Tabela 14. Energia de ativação de frequência de *hopping* obtidas via ajuste de Arrhenius dos gráficos da Figura 56.

Sistema	$E_{A(\omega_H)}$ (eV)
NFO	0,59
NFO001	0,68 e 0,54
NFO002	0,48
NFO003	0,46 e 0,48
NFO004	0,49
NFO005	0,57

Para a composição NFO001 foram encontrados dois mecanismos de *hopping*. O primeiro é da ordem de 0,68 eV, relacionado às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas (PELÁIZ-BARRANCO et al., 2008a). Já a energia de 0,54 eV é característica de processo de condução do tipo polaron ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$). As demais composições NFOs exibem todos os mecanismos de *hopping* relacionados aos processos de condução do tipo polaron. Íons de Zn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{2+} possuem nesta ordem maiores raios iônicos e maior carga efetiva do que o íon Ti^{4+} e, portanto, maior energia de ligação que o Ti^{4+} . Desta forma, é possível inferir que durante a sinterização uma parcela de íons Ti^{4+} deixam a estrutura perovskita e dão lugar aos íons na seguinte ordem: Ni^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. O íon Zn^{2+} é o último a ocupar o sítio B da perovskita do PZT, pois este tem maior energia de ligação na fase da ferrita NFO. O penúltimo íon a ocupar o sítio B da estrutura perovskita do PZT é o Fe^{3+} , com energia de ligação menor que Zn^{2+} e Ni^{2+} ; no entanto, este íon é responsável pela estabilidade estrutural da fase NFO (MOUSLON; HERBERT, 2003). O primeiro íon da fase da ferrita NFO a ocupar o sítio B da estrutura perovskita é o Ni^{2+} , por exibir menor energia de ligação que o íon Zn^{2+} , porém não tão fundamental estruturalmente na fase NFO, comprovado pelo refinamento Rietveld realizado neste trabalho, dado pelo aumento de volume estrutural na fase PZT do compósito.

3.6 - Espectroscopia Raman

Para avaliar a modificação composicional presente no sistema PZT/NFO, foram realizadas caracterizações estruturais complementares por espectroscopia Raman.

Tal medida é importante para determinar quais íons do sistema NFO foram incorporados na estrutura do PZT alterando o modo de vibração associado às ligações. As Figura 57, Figura 58 e Figura 59 exibem o espectro Raman desde o PZT puro até o compósito com mais fase de NFO, todos deconvoluídos, para diferentes regiões do espectro.

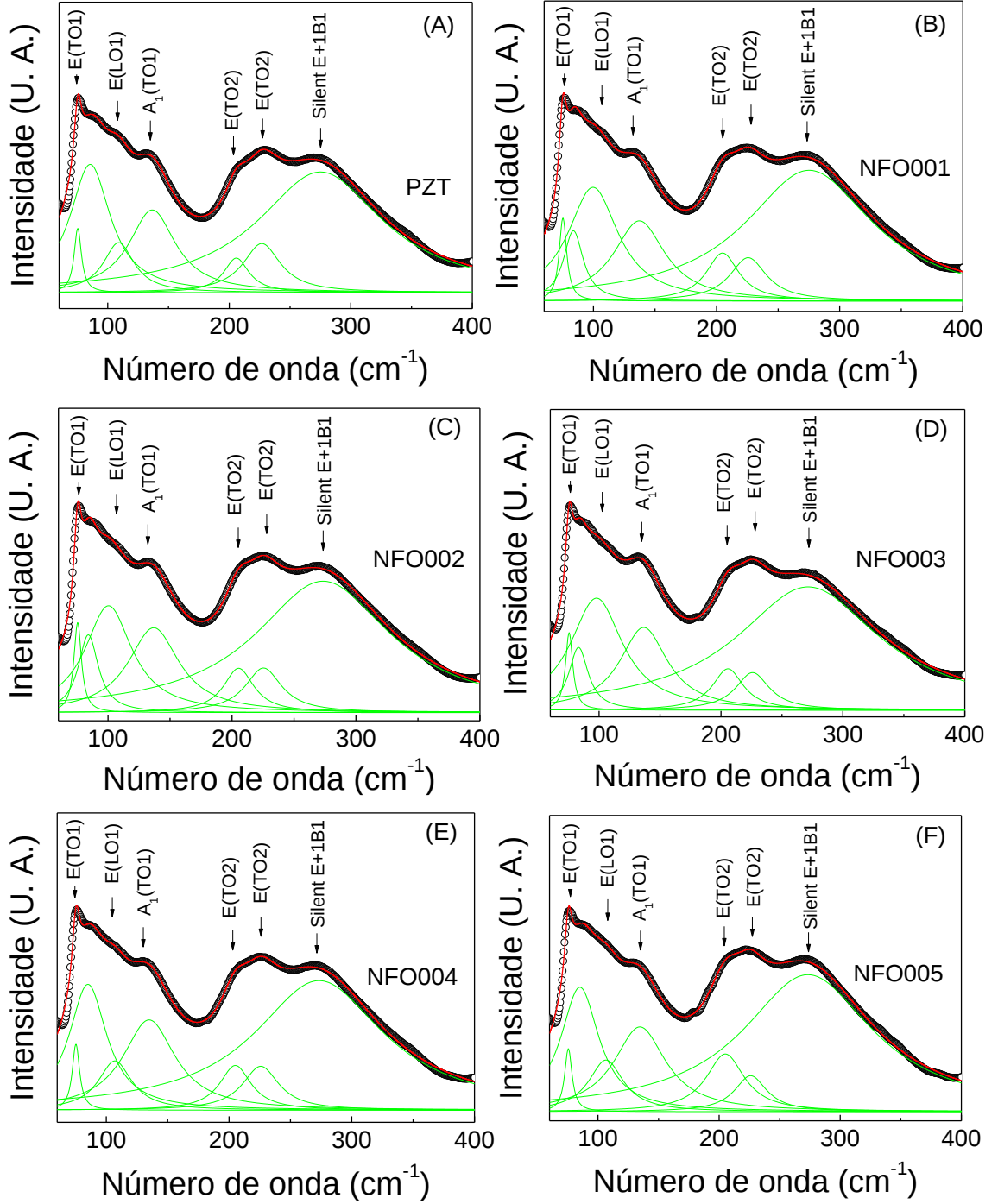


Figura 57. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm. Modos de 0 à 400 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.

Especificamente na Figura 58 é possível notar os modos da fase da Ferrita no sistema PZT (NANDAN; BHATNAGAR; KASHYAP, 2019).

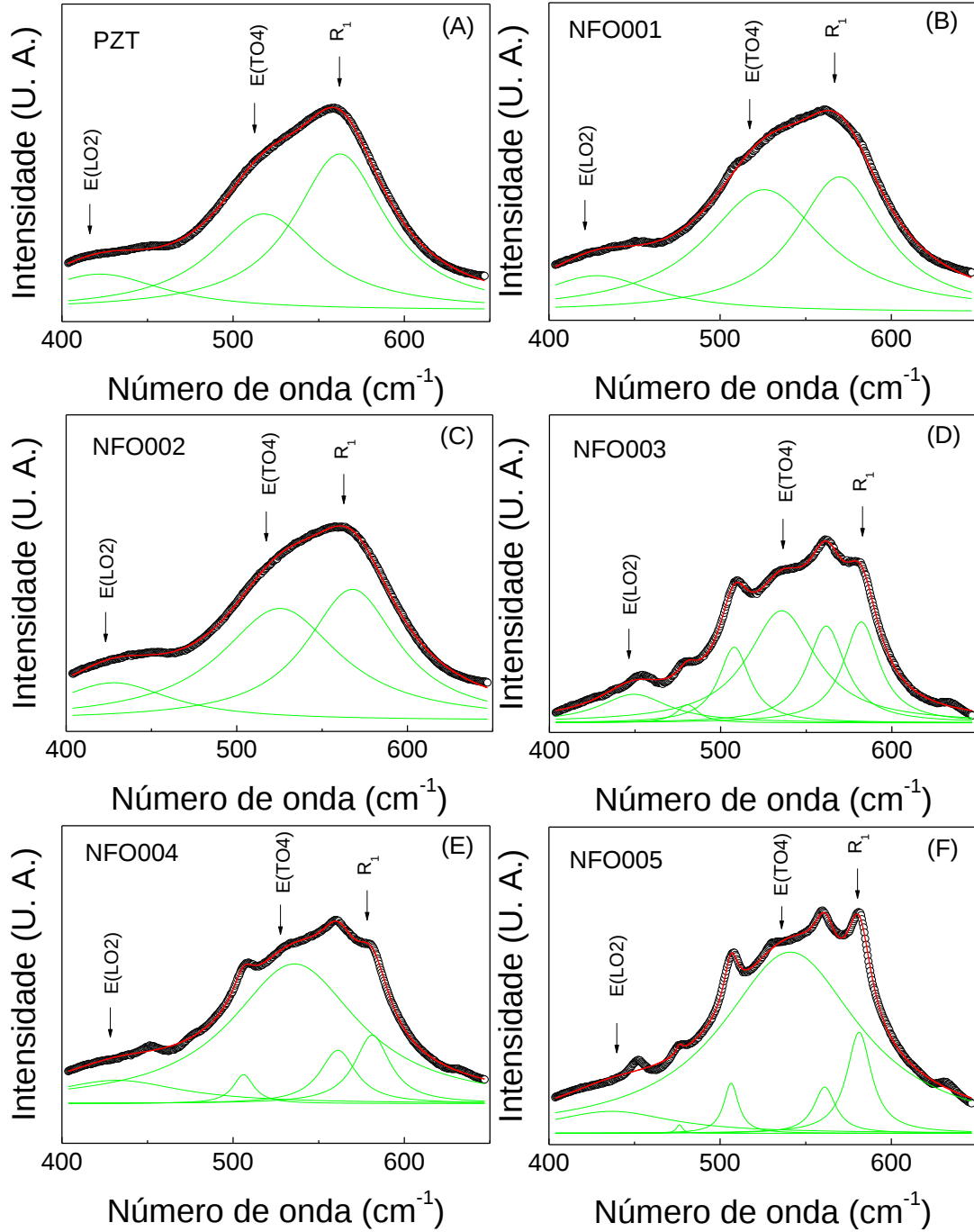


Figura 58. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm. Os modos são de 400 à 650 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.

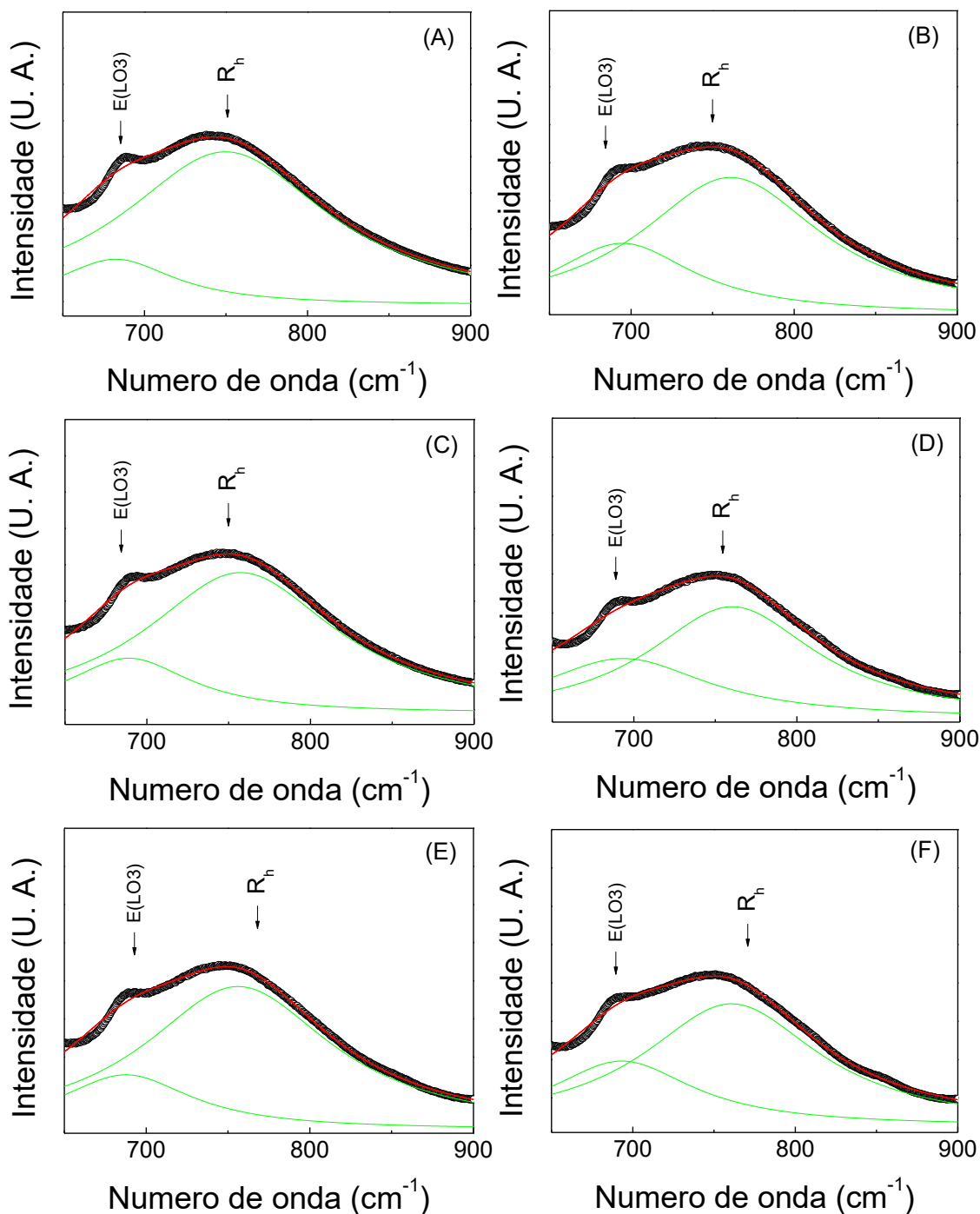


Figura 59. Espectro Raman para a amostra PZT excitada no comprimento de onda de 532 nm de 900 cm^{-1} à 400 cm^{-1} : (A) PZT, (B) NFO001, (C) NFO002, (D) NFO003, (E) NFO004 e (F) NFO005.

As Tabelas 15 e 16 exibem os modos e os números de ondas obtidos para o PZT e para os compósitos obtidos das figuras 57 e 58, respectivamente. A mudança no espectro Raman para os compósitos está relacionada com a influência dos íons proveniente da fase NFO na estrutura perovskita do PZT. Portanto, com os dados das Tabelas 15 e 16 foram obtidos gráficos que avaliam a variação do número de onda

conforme aumenta a quantidade de NFO no sistema PZT. Também nota-se pelos gráficos A, B, C, D, E e F das Figura 58 e Figura 59 o aparecimento de modos provenientes da fase pura de NFO, podendo mascarar a deconvolução dos modos Axe + Slater do PZT.

Tabela 15. Número de onda e seus respectivos modos e sítios para Ni obtido via deconvolução do gráfico de Raman da Figura 57

Número de onda (cm ⁻¹)PZT	Sítios	Modos
85,54	Sítio A (Last)	E(TO1)
108,99	Sítio A (Last)	E(LO1)
136,64	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
205,82	Sítio B (Slater)	E(TO2)
226,77	Sítio B (Slater)	E(TO2)
275,06	Sítio B (Slater)	E(TOs)
Número de onda (cm ⁻¹)NZFO001	Sítios	Modos
84,77	Sítio A (Last)	E(TO1)
101,47	Sítio A (Last)	E(LO1)
135,71	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
205,04	Sítio B (Slater)	E(TO2)
225,66	Sítio B (Slater)	E(TO2)
274,67	Sítio B (Slater)	E(TOs)
Número de onda (cm ⁻¹)NZFO002	Sítios	Modos
84,47	Sítio A (Last)	E(TO1)
100,69	Sítio A (Last)	E(LO1)
135,14	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
204,9	Sítio B (Slater)	E(TO2)
225,36	Sítio B (Slater)	E(TO2)
274,23	Sítio B (Slater)	E(TOs)
Número de onda (cm ⁻¹)NZFO003	Sítios	Modos
83,61	Sítio A (Last)	E(TO1)
98,38	Sítio A (Last)	E(TO2)
132,97	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
204,89	Sítio B (Slater)	E(TO1)
225,92	Sítio B (Slater)	E(TO2)
271,45	Sítio B (Slater)	E(TOs)
Número de onda (cm ⁻¹)NZFO004	Sítios	Modos
83,44	Sítio A (Last)	E(TO1)
98,9	Sítio A (Last)	E(LO1)
137,15	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
205,04	Sítio B (Slater)	E(TO2)
225,83	Sítio B (Slater)	E(TO2)
273,34	Sítio B (Slater)	E(TOs)
Número de onda (cm ⁻¹)NZFO005	Sítios	Modos
84,99	Sítio A (Last)	E(TO1)
102,51	Sítio A (Last)	E(LO1)
136,5	Sítio A (Last)	A ₁ (TO1)
204,86	Sítio B (Slater)	E(TO2)
226,06	Sítio B (Slater)	E(TO2)
273,29	Sítio B (Slater)	E(TOs)

Tabela 16. Número de onda e seus respectivos modos e sítios para os compósitos via deconvolução do gráfico de Raman da Figura 58

Número de onda (cm ⁻¹)PZT	Sítios	Modos
414,9	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
445,96	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
518,43	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
562,84	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)
Número de onda (cm ⁻¹)NFO001	Sítios	Modos
417,88	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
447,28	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
526,6	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
570,43	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)
Número de onda (cm ⁻¹)NFO002	Sítios	Modos
416,22	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
444,62	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
526,53	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
568,43	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)
Número de onda (cm ⁻¹)NFO003	Sítios	Modos
433,71	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
453,19	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
535,94	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
561,85	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)
Número de onda (cm ⁻¹)NFO004	Sítios	Modos
424,01	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
485,12	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
535,78	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
560,96	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)
Número de onda (cm ⁻¹)NFO005	Sítios	Modos
427,14	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(LO2)
480,46	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(LO2)
528,5	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	E(TO3)
560,59	Octaedro de oxigênio(Slater + Axe)	A1(TO3)

Os modos *Last*, mostrados na Figura 60 exibem as vibrações (A)- E(TO1); (B)- E(LO1) e (C)- A₁(TO1), representando as vibrações relativas entre o octaedro BO₆ e o íon Pb²⁺, onde B para o PZT podem ser os íons Zr⁴⁺ e Ti⁴⁺ (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012). Todos os gráficos da Figura 60 exibem o mesmo comportamento de diminuir o número de onda entre as composições NFO001 e NFO003, e posteriormente, aumentar. Em uma primeira análise, pode-se dizer que há inserção de um íon proveniente da fase NFO no sítio B da estrutura perovskita, no lugar do íon Ti⁴⁺. Este comportamento pode ser atribuído à inserção do íon Ni²⁺ no sítio B, que se confirma pelo fato da frequência de vibração ser diretamente proporcional à “constante elástica” do sistema e inversamente proporcional à massa reduzida. O íon de Ni²⁺ possui maior raio iônico que o Ti⁴⁺ (o que confirma o aumento de volume estrutural) e também possui maior massa molar, que confirma a diminuição do número de onda demonstrado assim os comportamentos observados nos gráficos

da Figura 60. Deste modo, o compromisso com a massa reduzida dos íons tem maior influência do que as hibridizações dos orbitais existentes entre os íons de Ni^{2+} com os orbitais do octaedro de oxigênio, dado pela redução do número de onda conforme aumenta a fase de ferrita NFO.

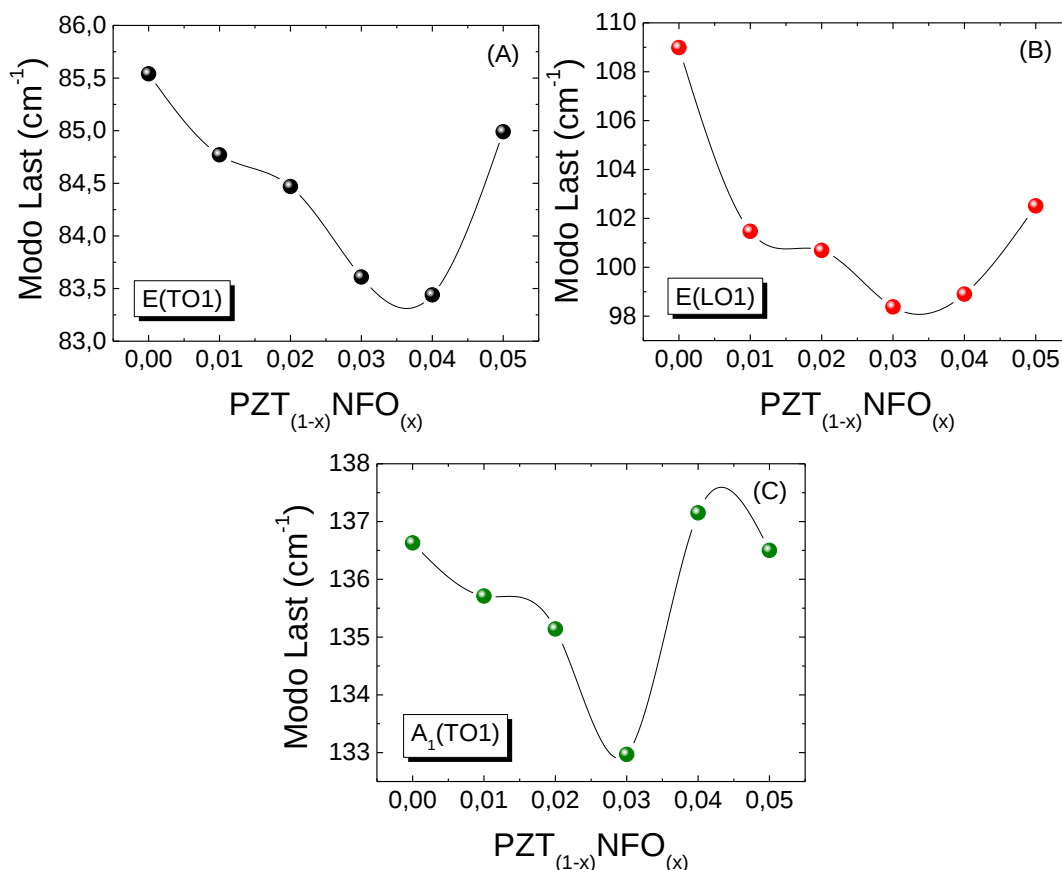


Figura 60. Variação do número de onda do modo *vi Last* em função da inserção de NFO em PZT obtidos via Tabelas 15 e 16.

A partir de medidas de Espectroscopia de raios-X (XPS), Duong e colaboradores (DUONG et al., 2019) constataram que para dopagens acima de 0.03 % molar de Ni^{2+} no sistema BaTiO_3 deixavam de aparecer picos de energia relacionado ao íon Ni metálico e começam a surgir picos de energia de Ni^{2+} interagentes com oxigênio, além da mudança estrutural já constada na análise de DRX (DUONG et al., 2019). Eles também constataram por meio da técnica de XPS a presença de vacâncias de oxigênio e redução do íon Ti (DUONG et al., 2019). Portanto, conforme sugerido no presente trabalho, é possível a inserção de Ni^{2+} no sítio B da estrutura perovskita do PZT. Já para as composições NFO004 e NFO005 houve um aumento repentino no número de onda, que pode ser explicado

possivelmente pela saturação de inserção de Ni^{2+} no sítio B, aumentando agora a competição também com o íon Fe^{3+} , de menor massa molar. Especificamente, o gráfico (C) da Figura 60 exibe o modo $A1(\text{TO1})$, conhecido como *soft mode*, ou modo mole (DELUCA et al., 2011), característico pela resposta polar do sistema. A diminuição da intensidade do número de onda deste modo pode indicar uma diminuição da ordem polar, podendo apenas ser comprovada pela diminuição da intensidade relativa deste modo conforme aumenta a quantidade de NFO no sistema PZT. Este modo é aniquilado quando a temperatura do sistema aumenta, representando a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica.

Por outro lado, os modos $E(\text{TO2})$, $E(\text{TO2})$ e $E(\text{TOs})$, sendo o último responsável pela movimentação relativa entre o sítio B com os octaedros de oxigênio da estrutura perovskita, (RUSHCHANSKII; SPALDIN; LEZAIC, 2012), são mostrados na Figura 61A, B e C, respectivamente.

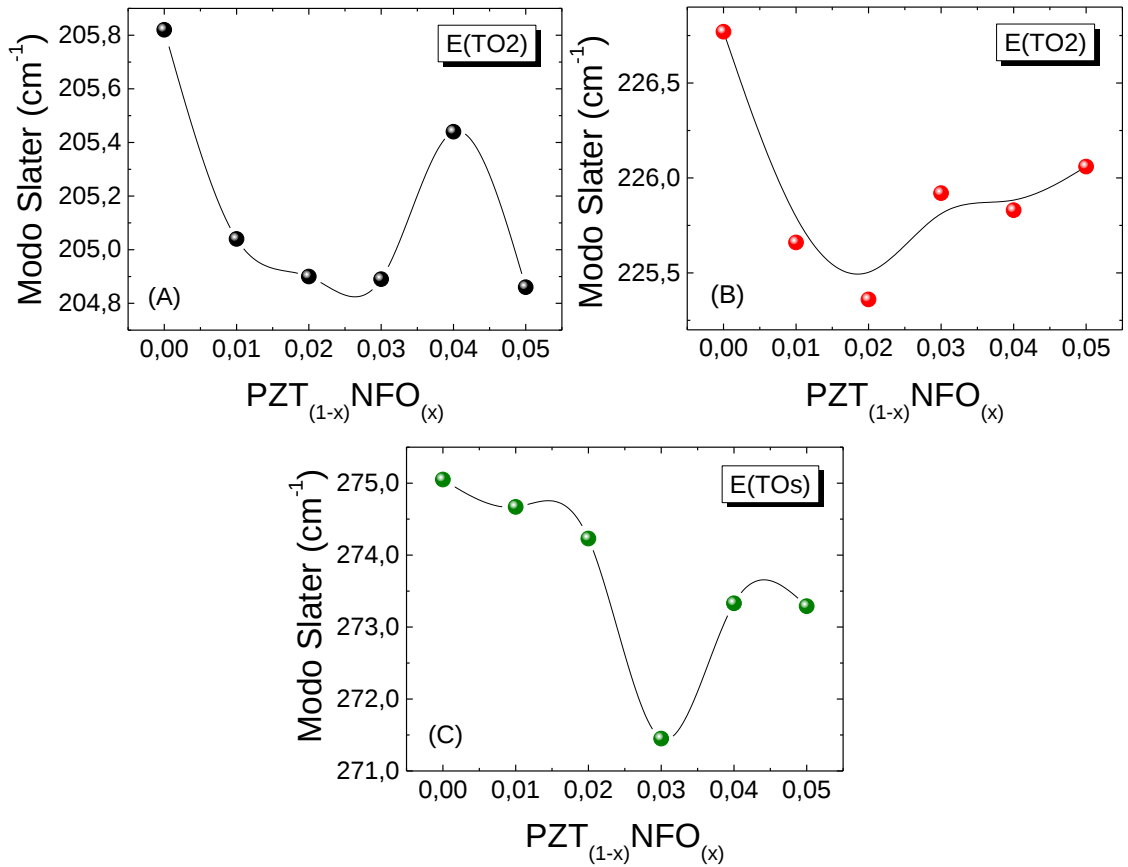


Figura 61. Variação do número de onda do modo vi Slater em função da inserção de NZFO em PZT obtidos via Tabela 15 e 16.

Observa-se que todos os modos têm a mesma tendência de diminuir o número de onda, relacionado com a modificação composicional devido à inserção dos íons Ni, Fe e Zn, como já comentado anteriormente. Esta diminuição pode estar associada à menor mobilidade dos íons. Estes modos também podem responder de acordo com a ordem polar, tal como no trabalho de Zhu e colaboradores (ZHU, LU, *et al.*, 2006), onde foi reportado que o modo *Silent* +B/E(TOs) (que para esta composição equivale o modo E(TOs)) diminuiu com a inserção de Fe³⁺ no sistema 0.2PZN–0.8PZT, equivalente à ordem polar. Já os trabalhos de Grinberg e colaboradores (GRINBERG e RAPPE, 2004) (GRINBERG, SUCHOMEL, *et al.*, 2007) relatam a inserção do íon Zn²⁺ no sítio B da perovskita. O primeiro trabalho relata que íons de Zn²⁺ ocupam o centro da estrutura perovskita no sistema PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃/PbTiO₃ (PMN–PT) - PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ /PbTiO₃ (PZN–PT) (GRINBERG e RAPPE, 2004), enquanto que o segundo trabalho relata a ocupação do íon Zn²⁺ no centro da estrutura perovskita do sistema Bi(Zn-Ti)O₃-PbTiO₃ (teórico e experimental), demonstrando a forte ligação dos orbitais 4s e 4p do íon Zn²⁺ com o orbital 2p dos íons de oxigênio (GRINBERG *et al.*, 2007). Ou seja, exibe tendência de aumento do número de onda, dada pela forte interação. Deste modo, comprova-se que há uma inserção prioritária do íon Ni²⁺ e não do Zn²⁺.

Chen e colaboradores (CHEN *et al.*, 2009), por outro lado, estudaram o composto (1-x)PbTiO₃ -xBi_{1/2}Zn_{1/2}Ti_{1/2}O₃ e evidenciaram fortes interações dos íons Ti/Zn com os íons de oxigênio, por estes serem fortemente ligados covalentemente com os íons de oxigênio. Portanto, mesmo que o íon de Zn²⁺ possua massa molar maior que o íon Ti⁴⁺, este não causaria a diminuição do número de onda tal como observado nos modos relatados nas Figura 60 e Figura 61, pois se ligam fortemente com os íons de oxigênio (CHEN *et al.*, 2009). Neste sentido, em um primeiro estágio há maior entrada de íons de Ni²⁺ no sítio B da estrutura perovskita competindo em seguida os íons Fe³⁺ e Zn²⁺.

A Figura 62 mostra a variação dos modos *Slater*+Axe, com o aumento da ferrita, correspondendo aos modos: (A) E(LO2); (B) A₁(LO2), (C) E(TO3) e (D) A₁(LO2). Observa-se um aumento do número de onda em relação ao sistema de PZT puro para os modos: (A) E(LO2); (B) A₁(LO2) e (C) E(TO3). Estes modos são a combinação dos modos *Slater*, sítio B e os octaedros de oxigênio e Axe, interação entre os íons de oxigênio nos octaedros. Como notado, há indícios da presença de vacâncias de

oxigênio conforme obtido pelos resultados de condução do tipo DC neste sistema. Estas vacâncias, resultado do enfraquecimento da ligação química do oxigênio, fazem com que o número de onda diminua, dado pela falta de um elétron na ligação entre oxigênios e os cátions deste sistema, similar ao enfraquecimento “constante elástica” de um sistema massa mola. Portanto, a constante elástica deve aumentar repentinamente entre a fase pura de PZT e a fase NFO005.

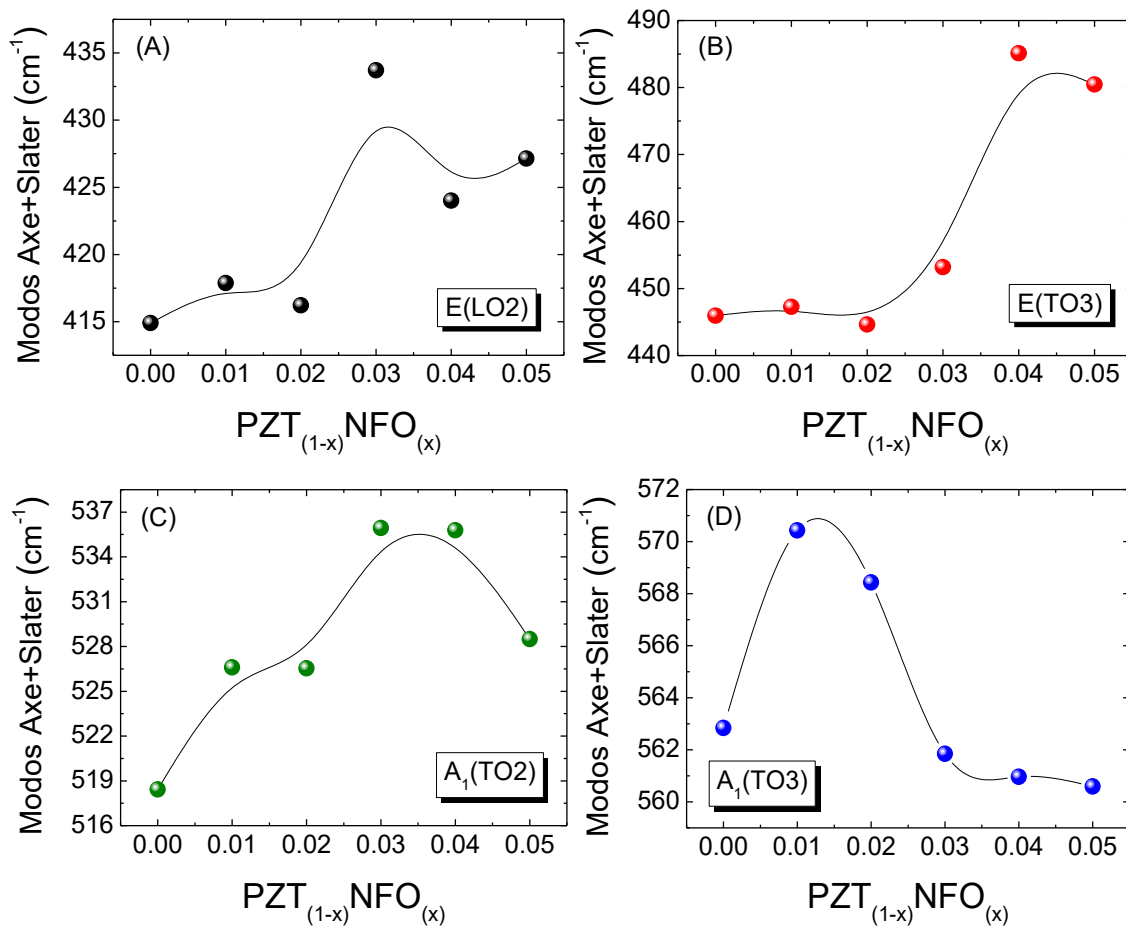


Figura 62. Variação do número de onda do modo vi Slater+Axe em função da inserção de NZFO em PZT obtidos via Tabela 15 e 16.

Entre as fases NFO001 e NFO005 há uma diminuição do número de onda do modo $A_1(\text{LO2})$, resultante da diminuição relativa da constante elástica das ligações, dado pela vacância de oxigênio, resultado pela falta de hibridização da ligação de um elétron faltante pela substituição do íon Ti^{4+} por Ni^{2+} . Já entre as fases NFO003 e NFO005 há uma oscilação no número de onda, resultante da competição de íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e posteriormente Zn^{2+} competirem para ocupar o sítio B. Segundo Kumari, o íon

Fe^{3+} possui uma maior interação com os íons de O^{2-} (KUMARI et al., 2019), dado a menor distância com os octaedros de oxigênio (KUMARI et al., 2019; PORTUGAL et al., 2012), aumentando deste modo a constante elástica de ligação. Assim, justifica-se a evidência de maior inserção do íon Fe^{3+} no sítio B a partir da composição NFO003, dado pelo aumento do número de onda.

3.7 - Histerese Ferroelétrica

Como se sabe, a curva de histerese P - E é a assinatura de um material que possui propriedades ferroelétricas. Neste sentido, foram realizadas medidas de histerese ferroelétricas para o sistema PZT e os compósitos de NFO estudados. Inicialmente, serão analisados os resultados obtidos para o sistema ferroelétrico PZT. A Figura 63 mostra os ciclos de histereses obtidos para frequências de 200 mHz, 400 mHz, 800 mHz e 2 Hz, à temperatura ambiente, com a dependência da polarização (P) em função da intensidade do campo elétrico (E). Como se pode observar, as curvas obtidas são características para um material ferroelétrico, apresentando os valores de polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_R) e campo coercitivo (E_c) de $9,43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $8,3 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente, para a frequência de 2 Hz. As setas mostradas na curva de histerese ferroelétrica da Figura 63 indicam uma evidência de um comportamento similar a uma “histerese dupla”, vista somente acima da temperatura de Curie para o BaTiO_3 (DAI et al., 1995). Este tipo de comportamento está em concordância com resultados reportados previamente na literatura para o mesmo sistema estudado no presente trabalho, e está associado à influência de defeitos estruturais e é típico de sistemas PZT tipo duros (DAI et al., 1995).

Tem sido reportado na literatura que certas composições de PZT contém este tipo ciclo de histerese quase-dupla (DAI et al., 1995), o qual é induzido pela quantidade de íons Zr^{4+} que tendem a induzir transições ferroelétricas-antiferroelétricas, tal como está indicado no diagrama de fases para composições que têm maiores proporções de Zr^{4+} do que Ti^{4+} . No entanto, outros mecanismos relacionados a este tipo de comportamento observado no PZT podem ser devido a tensões de esforços nos

domínios, efeito este conhecido em cerâmicas ferroelétricas envelhecidas (DAI et al., 1995).

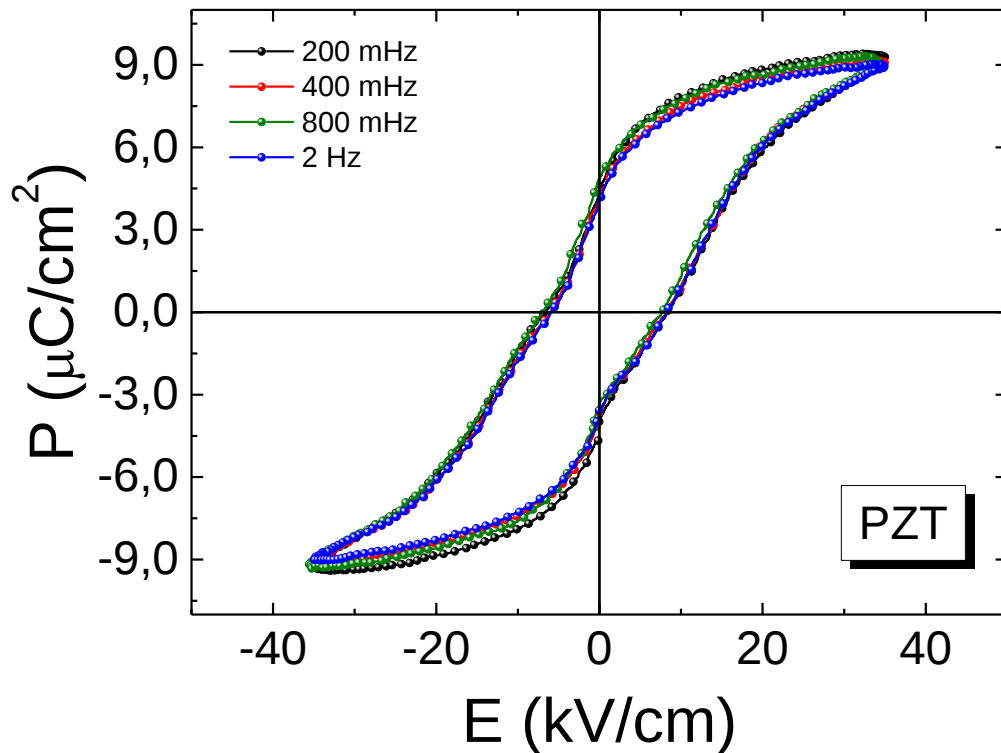


Figura 63. Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico para o PZT 65/35.

Esta fenomenologia pode estar associada a vários fatores, dois dos quais são descritos a seguir:

- I. Com a minimização de energia elástica há reorientação dos domínios para manter o equilíbrio, fazendo com que os dipolos tendem a se orientar de forma antiparalela. Isto acontece devido à mudança da energia das paredes de domínios de um poço potencial profundo, com alta polarizabilidade, para um poço potencial raso, de baixa polarizabilidade.
- II. Segregação de impurezas e vacâncias sobre as paredes de domínios e contorno de grãos. Estes defeitos podem prender as paredes de domínios impedindo o crescimento dos domínios na direção que favorece a aplicação de um campo elétrico externo.

Dai e colaboradores (DAI et al., 1995) evidenciaram histerese dupla à temperatura ambiente para o PZT 65/35, podendo estar associado ao rompimento da ordem polar (DAI et al., 1995). Isto acontece devido à randomização dos octaedros de oxigênio da estrutura, via tensões que rotacionam os octaedros na direção <111> causando desordem dos dipolos. Portanto, os efeitos observados para o sistema PZT poderiam estar associados com defeitos estruturais associados à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura.

A Figura 64 exhibe as histereses ferroelétricas para os compósitos NFO001 até a composição NFO003, em um regime de frequência de 5 Hz. As composições NFO004 e NFO005 não exibiram histerese ferroelétrica por prevalecer uma maior densidade de processos de condução iônica (PORTUGAL et al., 2012). Na Tabela 17 se reporta a evolução dos parâmetros obtidos via histerese ferroelétrica desde o PZT puro até o compósito de composição NFO003. Em relação à histerese do PZT puro, nota-se que houve um aumento significativo da intensidade da polarização remanescente e da polarização espontânea (P_{esp}). Por outro lado, houve uma ligeira diminuição do campo coercitivo E_c .

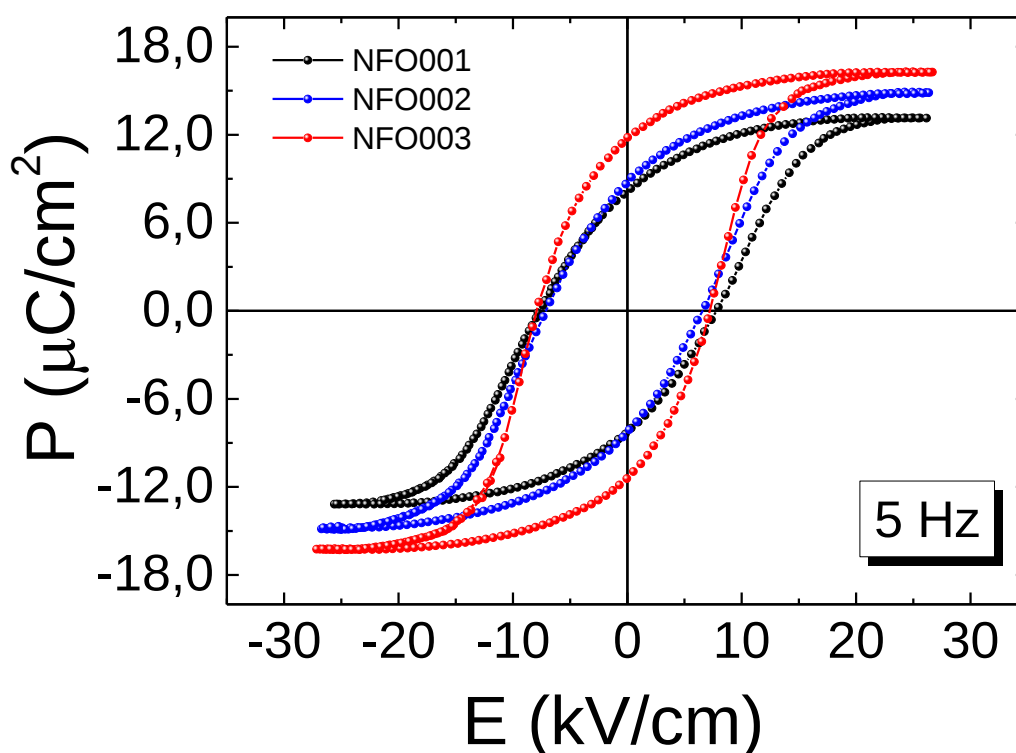


Figura 64. Curva de polarização elétrica em função do campo elétrico para NZFO001, NZFO002, NZFO003 excitado à 5Hz.

Tabela 17. Parâmetros ferroelétricos, polarização remanescente (P_R) e campo coercitivo (E_C), obtidos a partir dos ciclos de histerese dos gráficos das Figura 63 e Figura 64.

Sistema	Parâmetros	
	P_R ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)
PZT	4.90	8.3
NFO001	8.05	7.7
NFO002	8.85	7.2
NFO003	11.80	6.5

Segundo Guerra e colaboradores (GUERRA et al., 2014) processos de condução iônica podem mascarar o sinal de polarização remanescente, intensificando a intensidade da resposta da polarização, com histerese tipo elíptica (ou circular). Porém, nos ciclos de histerese obtidos neste trabalho não há indícios de processos condutivos, que caracterizem ciclos de histerese de baixa qualidade (elíptico ou circular). Outro fator, é que a frequência de excitação de 5,0 Hz ativa menos os processos de condução iônicos, comparado com as frequências de excitações menores no trabalho de Portugal e colaboradores (PORTUGAL, 2011), em que exibe uma histerese de menor qualidade conforme diminui a frequência de excitação. No trabalho de Portugal e colaboradores (PORTUGAL, 2011) há excitação com frequência máxima de 2,0 Hz. Desta forma, os compósitos de NFO aqui estudados podem ter uma boa resposta ferroelétrica assim como no sistema PZT puro, dado pela qualidade da histerese ferroelétrica e seus parâmetros obtidos. Para verificar a qualidade da resposta ferroelétrica para os compósitos NFOs em relação ao PZT puro, a Figura 65 exibe a intensidade do *soft-mode* obtido via análise dos gráficos da Figura 57. Este modo de vibração Raman é responsável pela ordem ferroelétrica (DELUCA et al., 2011) e, portanto, o aumento da intensidade deste modo pode ser responsável pelo aumento da ordem polar do sistema ferroelétrico. Neste sentido, ao analisar a Figura 65, nota-se uma diminuição da intensidade deste modo para a composição NFO001. Já as composições NFO002, NFO003, NFO004 e NFO005 possuem uma maior intensidade do que no modo da NFO001, porém ainda menores quando comparado com o PZT puro. Desta forma, é possível inferir uma boa resposta na ordem polar, mesmo que a resposta ferroelétrica seja mascarada pelos processos condutivos. Esta tendência de aumento também é notada no aumento do volume

estrutural correspondido pelo gráfico da Figura 47. Talvez a desordem estrutural pode ter causado um maior deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo no sistema PZT/NFO.

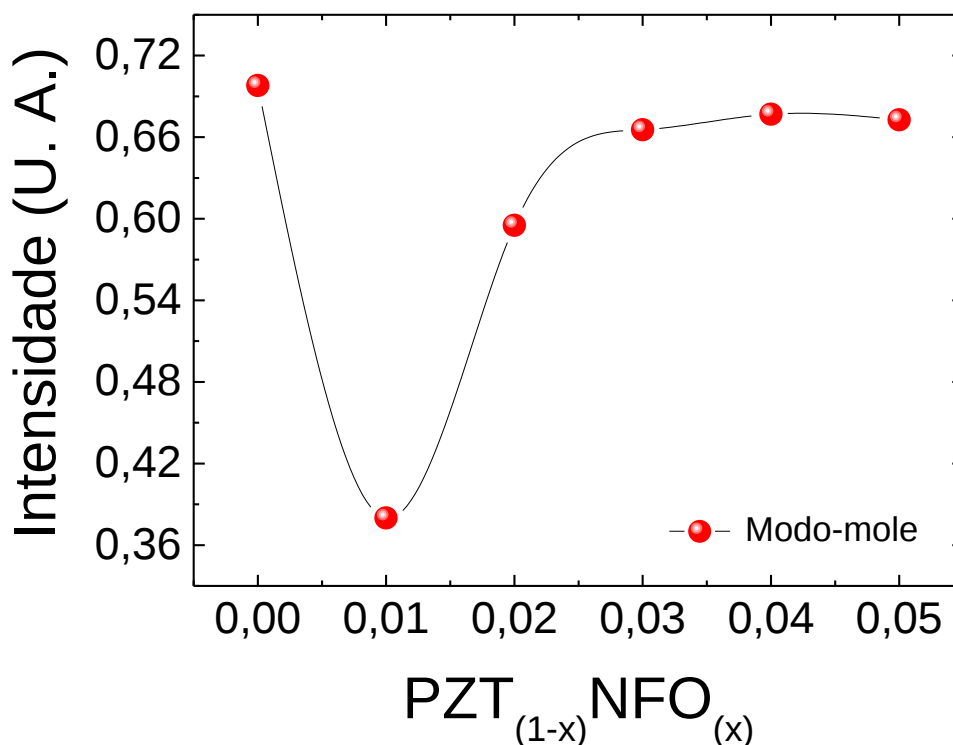


Figura 65. Intensidade normalizada do soft mode em função da composição PZT/NFO.

3.8 – Histerese Magnética

A histerese magnética é a assinatura de um material que possui a propriedade ferromagnética. A Figura 66 exibe as curvas de histereses magnéticas para os compósitos. Inserido nesta figura há um gráfico que representa uma ampliação próximo do campo magnético externo nulo, para obter parâmetros de Magnetização remanescente. Por meio da análise da medida de magnetização é possível obter a magnetização de saturação, magnetização espontânea e o campo magnético coercitivo (praticamente invariável para as composições estudadas neste trabalho).

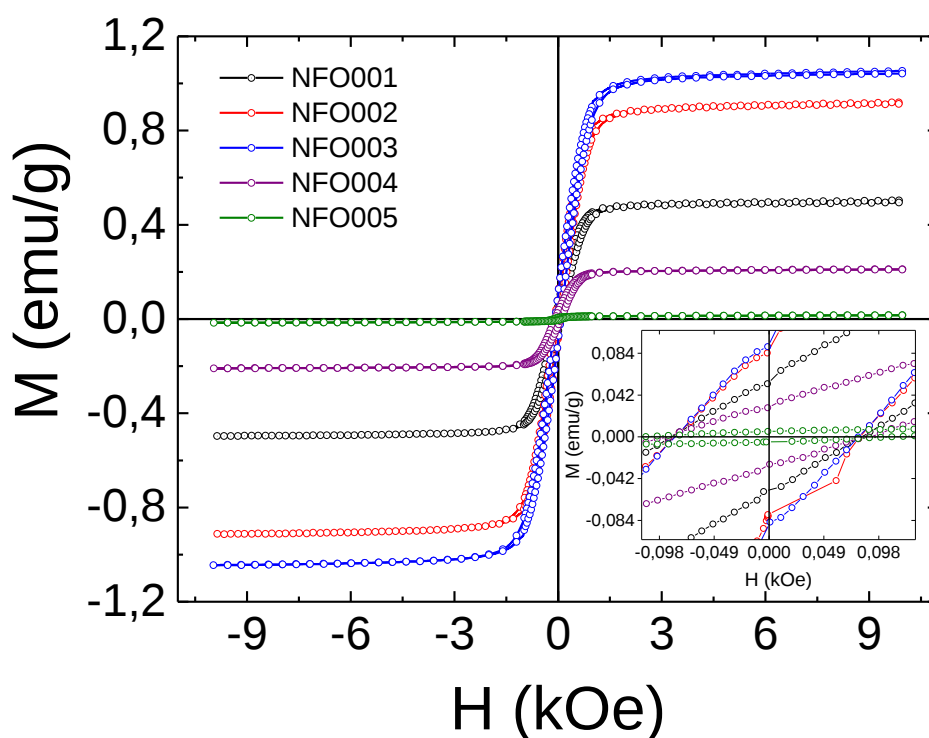


Figura 66. Medida de Histerese Magnética para os compósitos NFOs.

Em uma primeira análise dos dados do gráfico da Figura 66 obtém-se os padrões de magnetização espontânea e magnetização de saturação em função da composição, cuja dependência é mostrada na Figura 67. A partir dos gráficos da Figura 67 nota-se que o comportamento da magnetização de saturação e remanescente são similares. Portanto, as discussões a seguir valerão tanto para a magnetização de saturação quanto para a magnetização remanescente. É importante salientar que para estes materiais haverá contribuição magnética da fase da ferrita e também da fase PZT modificada com a inserção de íons magnéticos no sítio B da estrutura perovskita. Estas duas contribuições explicam o aumento e diminuição da propriedade magnética, tal como notado no gráfico da Figura 67. A magnetização aumenta da composição NFO001 até a NFO003. Este comportamento está associado à difusão de sítios magnéticos nos sistemas PZT/NFO. De acordo com o discutido na seção das propriedades estruturais, nota-se que houve um aumento no volume estrutural na fase PZT dos sistemas PZT/NFO, visto o gráfico da Figura 47, em comparação do PZT puro e NFO001. Este aumento está associado à inserção prioritária do íon Ni^{2+} no sítio B da perovskita, pois houve um aumento na magnetização, tal como notado no gráfico da Figura 67. A magnetização existente na

fase com estrutura perovskita pode ser do tipo *Double-Exchange* ou *Super-Exchange*, conforme discutido na seção 1.3.1 – Interação de orbitais do tipo Exchange. Íons de Zn^{2+} não possuem propriedades magnéticas. Conforme notado no gráfico da Figura 47, para as composições NFO002 e NFO003, o volume oscila com relação à composição NFO001.

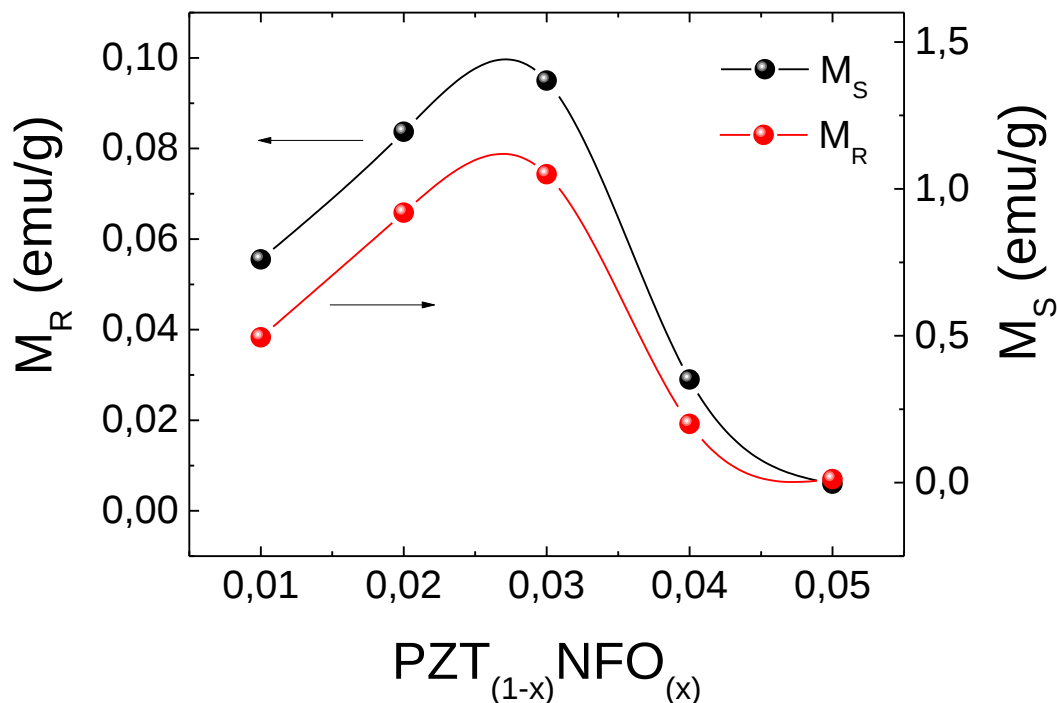


Figura 67. Magnetização Remanescente em função da composição e Magnetização de saturação em função da composição.

No entanto, a magnetização para estas composições aumenta, conforme pode ser notado no gráfico da Figura 67. Portanto, é sugerido que o íon Fe^{3+} da ferrita é incorporado no sítio B da estrutura perovskita do PZT, justificando o aumento da magnetização, bem como a pequena oscilação do volume estrutural da perovskita, cujo magnetismo também é atribuído às interações do tipo *Double-Exchange* ou *Super-Exchange* na estrutura perovskita. O aumento da magnetização também é associado com o aumento estequiométrico da fase NFO no sistema PZT. Por fim, há uma diminuição da magnetização entre as composições NFO003 até NFO005, tal como visto na Figura 67. A diminuição da magnetização na fase da ferrita se dá pela

passagem do íon Ti^{4+} , não magnético, proveniente do PZT nos sítios Ni^{2+} e Fe^{3+} na estrutura Spinel da ferrita NFO. O comportamento de um novo aumento do volume estrutural é justificado pela inserção do íon Zn^{2+} no sítio B da estrutura perovskita, tal como observado no gráfico da Figura 47.

3.9 – Magnetoestricção

Uma vez determinada as propriedades magnéticas por meio da histerese ferromagnética, faz-se necessário avaliar os efeitos mecânicos do material sob ação de um campo magnético, resposta que pode ser observada via medida de magnetoestricção, tal como mencionado na seção 2.2 – Técnicas de Caracterização. Esta medida é importante para determinar a possível contribuição dos efeitos mecânicos que podem alterar a polarização elétrica via aplicação de um campo magnético. A Figura 68 exibe os resultados obtidos da medida de magnetoestricção (dados em parte por milhão, ppm) em função da frequência, obedecendo à seguinte organização: (A) NFO001, (B) NFO002, (C) NFO003, (D) NFO004 e (E) NFO005. Os valores numéricos indicados para cada curva adquirida são os valores de campo magnético externo, medido em Oersted (Oe). Cada pico observado em cada curva corresponde à magnetoestricção máxima para uma dada frequência de excitação AC observada. Com posse dos dados dos gráficos da Figura 68 foi avaliada a evolução do deslocamento em função do campo magnético externo DC, conforme mostrado na Figura 69A.

Ao obter os maiores deslocamentos para as amostras em função do campo magnético de DC (Figura 69A), nota-se que as amostras NFO001 e NFO002 precisam de menos energia magnética para ter o efeito magnetoestrutivo, seguido pelas composições NFO005, NFO003 e NFO004. Já o gráfico da Figura 69B (deslocamento em função da composição) mostra que a amostra NFO003 exibe uma maior resposta no efeito magnetoestrutivo em termos de intensidade, igualmente correspondido nas respostas ferroelétricas e ferromagnéticas. Neste gráfico também se observa que há uma oscilação na capacidade magnetoestrutiva. Este comportamento pode estar associado à competição de substituições iônicas nas estruturas das fases envolvidas.

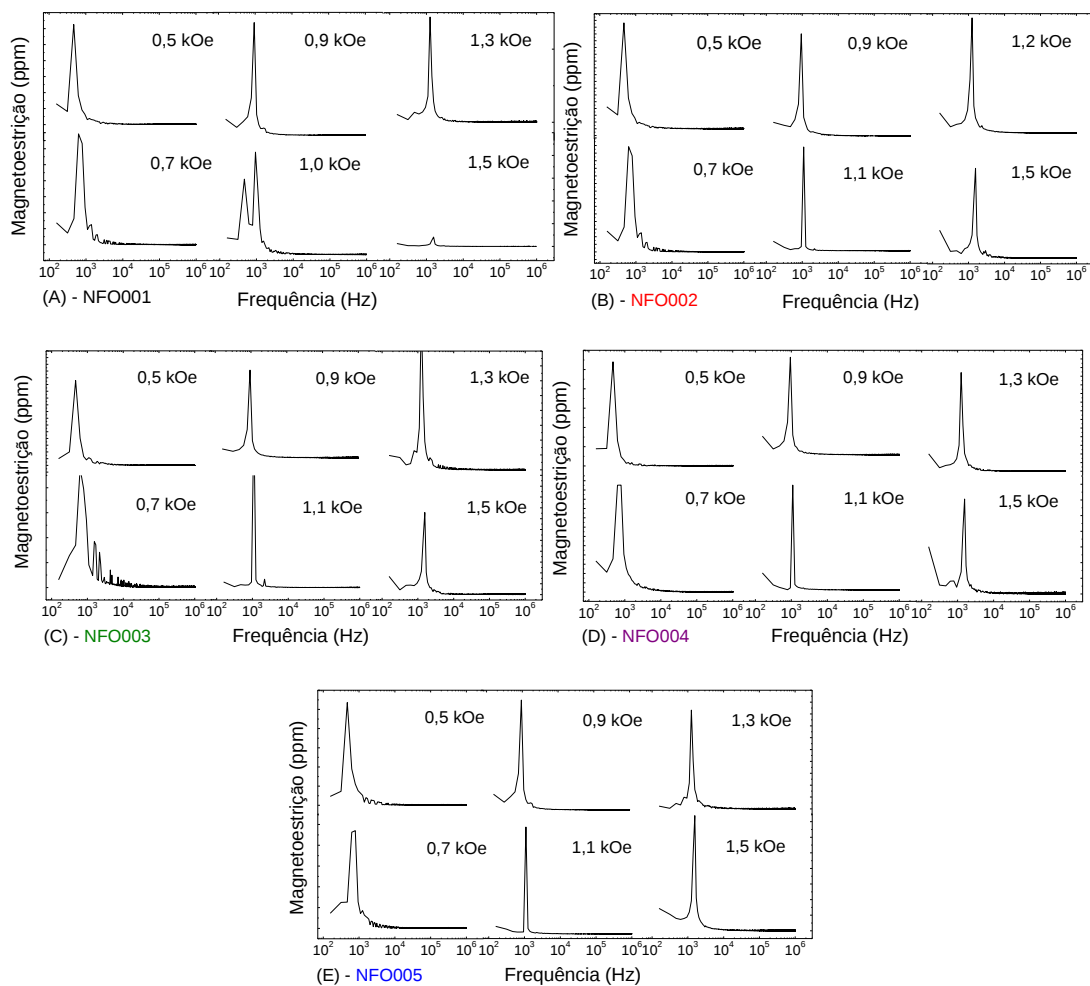


Figura 68. Gráficos de medidas de magnetoestricção, dado pelo deslocamento em parte por milhão (ppm) em função da frequência. Em cada curva ajustada demonstra o campo externo aplicado para cada medida em unidades de Oested (Oe). As seções de amostras são: (A) NFO001, (B) NFO002, (C) NFO003, (D) NFO004 e (E) NFO005.

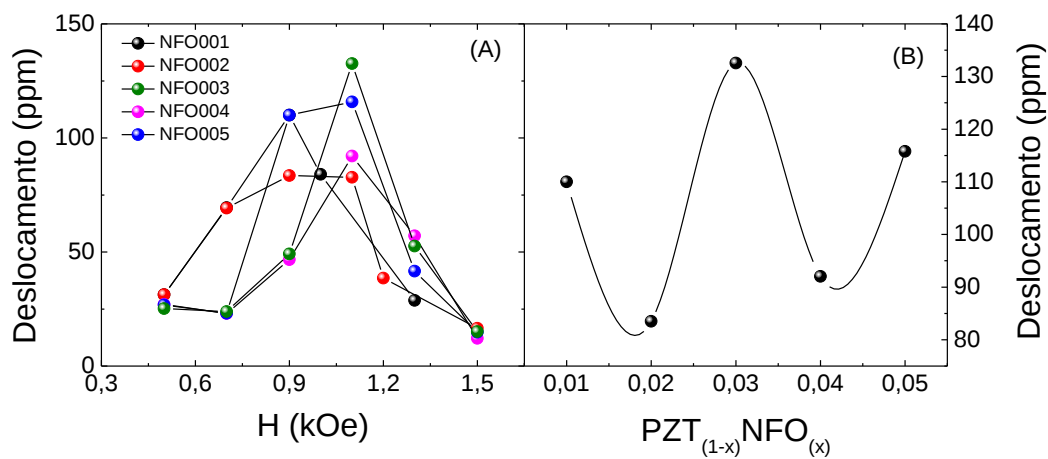


Figura 69 – (A) Gráfico do Deslocamento (ppm) em função do Campo Magnético Externo. (B) Deslocamento em função da composição $PZT_{(1-x)}NFO_{(x)}$.

Capítulo 4 - Conclusões

- De posse de todos os resultados obtidos e reportados neste trabalho, foi possível inferir que todas as composições estudadas apresentaram boas propriedades microestruturais, com morfologia homogênea e de boa densidade, possibilitando avaliar propriedades físicas importantes, tais como estruturais, dielétricas, elétricas e magnéticas.
- Do ponto de vista das caracterizações estruturais, notou-se que na fase PZT dos compósitos houve modificações composicionais, caracterizadas pela substituição do íon Ti^{4+} pelos íons Ni^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} , prioritariamente nesta ordem, ocasionando modificações na temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Esta modificação também fez com que surgisse uma desordem na fase ferroelétrica dos compósitos, promovendo assim uma transição de fase difusa com características similares de um sistema relaxor. Outro fator que comprova a modificação composicional é que surgiram processos de condução por vacâncias de oxigênio, para temperaturas abaixo da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, fenômeno não observado no sistema PZT (fase pura). Outra caracterização que comprova esta modificação foi a espectroscopia Raman, que exibe modificação nos modos de vibrações correspondentes à mudança composicional na fase do PZT.
- Mesmo que existam estas modificações, foi possível constatar comportamentos ferroelétricos para as composições NFO001, NFO002 e NFO003, todas exibindo comportamento de histerese ferroelétrica. Utilizando a espectroscopia Raman, por meio da intensidade do “soft mode”, foi possível observar a resposta ferroelétrica dos compósitos. Deste modo, em comparação com a fase pura de PZT, foi possível notar que a fase ferroelétrica diminui, porém é preservada.
- A resposta magnética mostrou que houve um aumento da magnetização entre as composições NFO001 até NFO003. Este comportamento se dá por dois fatores: aumento da fase de NFO no sistema PZT, e aumento de íons magnéticos no sítio B da estrutura perovskita (fase ferroelétrica), favorecendo à interação magnética.

Já para as composições NFO004 e NFO005 as propriedades magnéticas diminuem. Este comportamento pode ser atrelado a dois fatores: há menos íons magnéticos na estrutura Spinélio, sendo estes Fe^{3+} e Ni^{3+} , e aumento do íon Ti^{4+} na estrutura Spinélio, sendo que este não é magnético.

- Por fim, com a resposta magnetoestrítica foi possível obter um parâmetro fundamental para determinar se as amostras exibem bom comportamento magnetoelétrico. Notou-se que, de fato, as amostras possuem boas respostas, especificamente a NFO003. Esta composição respondeu bem por ter uma relação de compromisso de modificação composicional entre a entrada de íons magnéticos na fase PZT e íons não magnéticos na fase NFO.
- Deve-se ressaltar que a modificação composicional é importante para os compósitos cerâmicos, pois a inserção de íons magnéticos a nível estrutural faz com que o sistema possua uma ampla faixa de resposta magnetoelétrica em função da frequência.

Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, pretende-se investigar com mais detalhes as propriedades magnetoelétricas dos materiais compósitos estudados. Por outro lado, o estudo do presente trabalho abriu uma possibilidade de se explorar propriedades físicas do sistema PZT dopado com íons magnéticos (Ni^+ e Fe^{3+}) a fim de avaliar futuros candidatos a materiais multiferróicos (monofásicos e compósitos) obtidos via métodos de dopagens.

Referências Bibliográficas

AJMAL, M.; MAQSOOD, A. AC conductivity, density related and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Material Letters**, v. 62, p. 2077-2080, 2008.

BASE DE DADOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS. Base de Dados de Estruturas Cristalinas. **Base de Dados de Estruturas Cristalinas**, 2018. Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br/inicio>>. Acesso em: 23 julho 2018.

BELLESIS, H. G. et al. Magnetostriction Measurement by Interferometry. **IEEE TRANSACTIONSON MAGNETICS**, v. 29, p. 2989-2991, 1993. ISSN 6.

BOKOV, A. A.; LONG, ; YE, Z.-G. Optically isotropic and monoclinic ferroelectric phases in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) single crystals near morphotropic phase boundary. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 81, p. 172103, 2010.

BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. **Solid State Comun.**, v. 116, p. 105-108, 2000.

BUIXADERAS, E. et al. Raman spectroscopy of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary. **Phase Transitions**, v. 84, p. 528–541, 2011. ISSN 5-6.

BUIXADERAS, E. et al. Compositional behavior of Raman-active phonons in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 91, p. 014104, January 2015.

BURNS, G.; SCOTT, B. A. Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO_3 . **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 25, p. 167-170, Julho 1970. ISSN 3.

BURNS, G.; SCOTT, B. A. Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_3$ System. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 25, p. 1191-1194, 1970. ISSN 17.

CHEN, J. et al. Structure and lattice dynamics in $\text{PbTiO}_3\text{--B}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ solid solutions. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 105, p. 044105, 2009.

COUTRIM, L. T. **Propriedades Estruturais, Eletrônica e Magnética dos Óxidos $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoIrO}_6$** . Universidade Federal de Goiás. Goiânia, p. 76. 2015.

CROSS, L. E. Ferroic Materials and composites: Past, present and future. **Advanced Ceramics III**, Tokyo, p. 71-102, 1988.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachussetts: Addison-Weslet Publising Company INC, 1956.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^a. ed. New Jersey: Jonh Wiley, 2009.

CURIE, J.; CURIE, P. Développement par pression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédres à faces inclinées. **Compt Rendus**, v. 91, p. 294–295, 1880.

DAI, X. et al. Constriction of the polarization by incoherent oxygen octahedral tilting in rhombohedral-structured lead zirconate titanate. **J. Appl. Phys.**, v. 77, p. 3354–3361, 1995.

DAMJANOVIC, D. **The Science of Histeresis**. [S.l.]: Elsevier, v. III, 2005.

DELUCA, M. et al. Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 488–495, 2011.

DUONG, N. et al. Polymorphic phase transition in BaTiO_3 by Ni doping. **Ceramics International**, v. 45, p. 16305–16310, 2019.

EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759–765, 2006.

EKREEM, N. B. et al. An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 191, p. 96–101, 2007.

EL-SHABASY, M. DC electrical properties of Zn-Ni ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 172, p. 188–192, 1977.

FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 38, p. R123–R152, 2005.

FIEBIG, M. et al. The evolution of multiferroics, v. I, p. 1–14, 2016.

GARCIA-SÁNCHEZ, M. F. et al. Na Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. **J. Chem. Education**, v. 80, p. 1062–1073.

GERHARD, L.; YAMADA, T. K.; WULFHEKEL, W. Magnetoelectric coupling at metal surfaces. **Nature nanotechnology**, v. 5, p. 792–797, 2010.

GRINBERG I.; RAPPE, M. Local structure and macroscopic properties in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 70, p. 220101, 2004.

GRINBERG, I. et al. Structure and Polarization in the High T_c Ferroelectric $\text{Bi}(\text{Zn,Ti})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solutions. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 98, p. 107601, 2007.

GUARANY, C. A. Estudos de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia de Impedância. **Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista**, Baurú, 2009.

GUERRA, J. D. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2004.

GUERRA, J. D. S. et al. Investigation of the conduction processes in PZT-based multiferroics: Analysis from Jonscher. **Physical Status Solidi B**, v. 251, p. 1020-1027, 2014. ISSN 5.

ISLAM, A.; VIEHLAND, ; PRIYA, S. Doping effect on magnetoelectric coefficient of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composite. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 1497–1500, 2008.

IZUMI, J. **A Rietveld-Refinement Program RIETAN-94 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction**. National Institute for Research in Inorganic Materials. [S.l.]. 1997.

JAFFE, B.; COOK, W. R. **Piezoelectrics Ceramics**. London: Academic Press, v. 3, 1971.

JIN, Y. M. et al. Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: Tetragonal microdomains. **J. Appl. Phys.**, v. 94, p. 3629-3640, 2003.

JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. 1^a. ed. New York: Dover Publications, INC, 1993.

JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in soldis. **J. Appl. Physics**, v. 32, p. R57-R70, 1999.

KANG, B. S.; CHOI, S. K.; PARK, C. H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700°C. **J. Appl. Physics**, v. 94, p. 1904-1911, 2003.

KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition. **Ferroelectrics**, v. 5, p. 3-9, 1973.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KUMARI, N. et al. Multifunctional behavior of acceptor-cation substitution at higher doping concentration in PZT ceramics. **Ceramics International**, v. 45, p. 12716–12726, 2019.

LARSON, ; VON DREELE, B. **GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM**. The Regents of the University of California. California, p. 185. 1994. (LAUR 86-748).

LARSON, A. C.; VON DREELE, B. General structure analysis system – GSAS. **Report Laur**, New Mexico, 2004. 86–748.

LENTE, M. H. et al. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system. **Appl. Phys. Letters**, v. 85, p. 982-985, 2004.

LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Defects studies of doped and undoped Barium Titanate using computer simulation techniques. **Journal Physics Chemical Solids**, p. 89-97, junho 1985.

LINES, M. B.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials**. Oxford: [s.n.], 1977.

LV, L. et al. Grain size effect on the dielectric and magnetic properties of NiFe_2O_4 ceramics. **Physica E**, v. 43, p. 1798-1803, 2011.

MAALAM, K. E. et al. Magnetocaloric Properties of Zinc-Nickel Ferrites Around Room Temperature. **Journal Superconduction Nov Magn**, v. 30, p. 1943-1947, 2017.

MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. 1ª. ed. Ponta Grossa: Editora UEPG, v. III, 2006.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. **www.materiais.ufsc.br/**, 2011. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2011.

MASTERALO, V. R. et al. Structural Characterization of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$. **Ferroelectrics**, v. 339, p. 219-226, 2006.

MATTHIAS, B. T. New Ferroelectric Crystals. **Phys. Rev.**, v. 75, junho 1949.

MATTHIAS, B. T.; REMEIK, J. P. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure. **Phys. Rev**, v. 76, 1949.

MOUSLON, A. J.; HERBERT, J. M. **Eletroceraamics**. 2ª. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, v. 1, 2003.

NAN, C.-W. Magnetoelectric effect in composite of piezoelectric and piezomagnetic phases. **Physical Review B**, v. 50, p. 6082-6088, 1994.

NANDAN, B.; BHATNAGAR, M. ; KASHYAP,. Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 129, p. 298–306, 2019.

NOHEDA, B. et al. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. **Appl. Phys. Letters**, v. 74, p. 2059-, 1999.

NOHEDA, B. et al. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Phys. Review B**, v. 63, p. 014103-014112, 2000.

PASTO, A. E.; CONDRATE, R. A. Raman Spectrum of PbZrO_3 . **Journal of The American Ceramic Society**, v. 56, p. 436-438, Agosto 1973. ISSN 8.

PELÁIZ-BARRANCO, A. et al. Dielectric relaxation and conductivity behavior in modified lead titanate ferroelectric ceramics. **J. Phys. D.: Appl. Phys.**, v. 40, p. 215503; 1-5, 2008a.

PELÁIZ-BARRANCO, A. et al. Ionized oxygen vacancy-related electrical conductivity in $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 20, p. 505208; 1-5, 2008b.

PERRON, H. et al. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe_2O_4 : a periodic density functional theory approach. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 10, 2008.

PHELAN, D. et al. Single Crystal Study of Competing Rhombohedral and Monoclinic Order in Lead Zirconate Titanate. **Phys. Rev. Letters**, v. 105, p. 207601-207605, 2010.

PORTUGAL, R. J. **Síntese e Caracterização do Sistema Multiferroíco PZT-BaM**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Dissertação de Mestrado., 2011. 123 p.

PORTUGAL, R. J. et al. Synthesis and Electrical properties of $\text{PZT/BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Multiferroic Ceramic. **Key Engineering Materials**, p. 1291-1295, 2012.

PÖYKKÖ, S.; CHADI, D. J. First principles study of Pb vacancies in PbTiO_3 . **Appl. Phys. Letters**, v. 76, p. 499-502, 2000.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). **Physica B**, v. 55, p. 192, 2001.

ROSENBERG, H. M. **The Solid State**. 3^a. ed. Oxford: Oxford Science Publications, v. 1, 1987.

RUSHCHANSKII, Z.; SPALDIN, N. A.; LEZAIC, M. First-principles prediction of oxygen octahedral rotations in perovskite-structure EuTiO_3 . **PHYSICAL REVIEW B**, n. 85, p. 104109, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e Infravermelho**. 2^a. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SANTOS, I. A. et al. Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de $(\text{Pb,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_7$. **Materials Research**, v. 5, p. 13-19, 2002.

SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **J. Phys.:Cond. Matter**, v. 13, p. 11733-11740, 2001.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta. Crystallographica**, v. 32, p. 751-767, 1976.

SHIMADZU DO BRASIL. Shimadzu - Excellence in Science. **Shimadzu - Excellence in Science**, 2020. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/>>. Acesso em: 02 Abril 2020.

SHINDE, T. J.; GADKARI, A. B.; VASAMBEKAR, P. N. DC resistivity of Ni–Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, p. 87-91, 2008.

SHIRANE, G. et al. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. **Phys. Rev.**, v. 80, p. 1105, dezembro 1950.

SLATER, J. C. The Lorentz Correction in Barium Titanate. **Phys. Rev**, v. 78, junho 1950.

SMOLENSKY, G. A.; ISUPOV, V. A.; AGRONOVSKAYA, A. I. New ferroelectrics of complex composition of the type $A_2^{+2}(Bi^{3+}Bi^{5+})O_6$. **Sov. Phys. Solid State** 1, p. 150-151, 1959.

SÓLYOM, J. **Fundamentals of the Physics of Solids**. 1^a. ed. New York : Springer, v. I, 2002.

SPALDIN, N. A.; RAMESH, R. Advances in magnetoelectric multiferroics. **Nature**, v. 18, p. 203-212, março 2019.

SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroic. **Science**, v. 309, p. 391-392, 2005.

TOKURA, Y.; SEKI, S.; NAGAOSA, N. Multiferroics of spin origin. **Reports on Progress in Physics**, v. 77, p. 1-45, 2014.

VENET, M. et al. Diffuse phase transition and relaxor behaviour of textured $Sr_{0.63}Ba_{0.37}Nb_2O_6$ ceramics. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 19, p. 026207, 2007.

VIEHLAND, D.; JANG, S. J.; CROSS, L. E. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. **J. Appl. Phys**, v. 68, p. 2916-2916, 1990.

VON HIPPEL, A. R. **Dielectric and Waves**. Massachusetts: The MIT Press Cambridge, 1954.

WANG, X. et al. Dielectric Property of Functionally Graded Ferroelectric PZT Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 403, p. 191-195, 2010.

WU, K. H. et al. Preparation and characterization of bamboo charcoal/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite with core-shell structure. **Materials Letters**, v. 60, p. 2707–2710, 2006.

XU, L. **Ferroelectric Materials and their applications**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V, 1991.

YOKOTA, H. et al. Crystal structure of the rhombohedral phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics at room temperature. **Phys. Review B**, v. 80, p. 109104, 2009.

ZHU, M.-K. et al. Analysis of Phase Coexistence in Fe_2O_3 -Doped 0.2PZN–0.8PZT Ferroelectric Ceramics by Raman Scattering Spectra. **Journal American Ceramic Society**, v. 89, p. 3739–3744, 2006.