

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXACTAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE FÍSICA

*ESTUDO DE NANOPARTÍCULAS PARA PREPARAÇÃO
DE COMPÓSITOS COM ACOPLAMENTO
MAGNETOELÉTRICO*

JOSÉ LUIS CLABEL HUAMÁN

Dissertação a se apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte do requisito necessário para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dedicatória

Aos meus pais, Marcelina Huamán Ñ.,
Juan Clabel H., irmãos, sobrinhos
queridos e meu dois amores
Carmencita e Juan José (Jotita) pelo
apoio e incentivo. Vocês são o alicerce
da minha vida **A.M.P.**

AGRADECIMIENTOS

Primeiramente, tenho que agradecer a meus pais, que sempre se preocuparam por meus estudos e pela realização de meu sonho, os quero muito. A meus irmãos que desde o início me proporcionaram todo seu apoio Rita, Oscar, Roberto e Marilú a meus sobrinhos queridos Ritata, Yulisita, Samuelito e Nicolcita, a minha tia Alejandrina Clabel. A meus dois grandes amores Carmencita e meu filho Juan José (Jotita), que durante estes anos, ainda longe sempre me proporcionarem amor, compreensão e incentivo, sem dúvida, fundamental importância durante este tempo, obrigado de coração família, os amo muito.

Assim gostaria expressar com toda sinceridade minha gratidão ao Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso, pela orientação e apoio permanente na elaboração e desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Edson R. Leite pela oportunidade de trabalhar no LIEC e proporcionar-me a facilidade dos para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Julio Cesar Sczancoski, que conheci na hora certa, pelas sugestões na realização de minhas primeiras amostras, grande Julio.

Ao Laecio Santos Cavalcante, Marco Aurelio pela sua sempre pronta disposição com sugestões e imensa paciência, aprendi muito com vocês.

À Anita, Luis e Alexandre, pela ajuda sempre que necessária.

Aos técnicos Madalena, Adriana e Rorivaldo pela ajuda com a realização das caracterizações.

Um agradecimento em especial o meu companheiro Victor Anthony Garcia Rivera, pela amizade e apoio durante os dois anos. Obrigado pelo auxílio nas medidas de resistividade mostradas nessa dissertação.

Aos meus companheiros Paulo Marques, Leonelio Cichetto Junior, Rafael Paranhos, Javier Andres Muñoz e a Elmer Saavedra pelo café de tarde.

Aos professores da Universidad Nacional Federico Villarreal (Lima-Perú), Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, pela formação que me foi dada, em especial aos Professores Ruben Bruna Mercado, Arminda Tirado Rengifo, Juan Avila Lopez, Jorge Espichan, Baltuano e Tuiggi Velasvilla, um profundo agradecimento.

A meus amigos de sempre Danny Gutierrez Carrasco, Milagros Guerra Taquia, Raquel Noemi Checca Huamán, pelos bons momentos na graduação. Peço desculpa aquelas que venham ser esquecidas, que de maneira direta o indireta contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, assim como à agência de fomento CAPES, que durante estes dois anos têm me proporcionado o apoio financeiro para a realização deste trabalho.

A todos de Coração, muito Obrigado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
CAPITULO 1 – FUNDAMENTO TEÓRICO.....	1
1.1- MATERIAIS MULTIFERRÓICOS	1
1.1.1-Efeito Magnetoelétrico	3
1.1.1.1-Equações Para O Efeito Magnetoelétrico	5
1.1.1.2- Determinação das Constantes do Acoplamento	7
1.1.2- Efeito Sinergia em Compósitos	8
1.1.2.1- Compósito em Sistemas	9
1.1.2.2- Compósitos Laminados.....	10
1.2- MANGANITAS	12
1.2.1- Estrutura Cristalina	18
1.2.2- Estrutura Eletrônica, Efeito Jahn Teller e Ordenamento de Carga...21	
1.2.3- O Mecanismo Dupla Troca	24
1.2.4- Magnetoresistência.....	29
1.3- MATERIAIS FERROELÉTRICOS	31
1.3.1- Ferroelétricos Tipo BaTiO ₃	34
1.3.2- Equações da Piezoelectricidade e Eletrostrição	37
CAPÍTULO 2- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
2.1- INTRODUÇÃO.....	44
2.2- MÉTODO DE PECHINI	44
2.3.- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM BÁRIO	47
2.3.1.- Preparação da Resina Polimérica.....	47
2.3.2.- Etapas de Pré-calcinação e Calcinação	50
2.3.3.- Estudos das Condições de Calcinação.....	52
2.3.4.-Difratograma de Raios X	55
2.3.5.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e FEG.....	64
2.3.6.- Caracterização Magnética	77
2.3.7.- Caracterização da Resistividade.....	83

2.4. - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TITANATO DE BÁRIO (BTO)	88
2.4.1.- Solução de Citrato de Titânio ($BaTiO_3$)	88
2.4.2.- Preparação da Resina Polimérica.....	90
2.4.3.- Etapas de Calcinação	91
2.4.4.- Estudos das Condições de Calcinação.....	93
2.4.5.- Difratoograma de Raios X	95
2.4.6.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	98
2.5.- PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO MULTIFERRÓICO	105
2.5.1-Compósito Misturado dos Pós.....	107
2.5.2- Compósito Laminado	108
2.5.3.- DRX, Processo Para a Obtenção do Compósito.....	110
2.5.4.- DRX e FEG, dos Compósitos.....	119
CAPITULO 3- CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS	126
3.1- AMOSTRAS DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM BÁRIO	126
3.2- AMOSTRAS DE TITANATO DE BÁRIO	128
3.3- AMOSTRAS COMPÓSITAS	128
BIBLIOGRAFIA.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Materiais magneticamente e eletricamente polarizáveis e seu subconjunto de ordenamentos, multiferróicos e materiais magnetoelétricos [5].	2
Figura 2- Multiferróicos e controle magnetoelétrico [13].	3
Figura 3- Publicações por ano com “magnetoelétrico” como palavra chave de acordo à Web of Science [6].	4
Figura 4- Acoplamento magnetoelétrico via strain em sistemas de duas fases em a) mistura de grãos b) heteroestruturas de filmes fine [5].	10
Figura 5- Amostra compósita laminada, na esquerda em forma de disco PZT/Terfenol-D. Na direita se observa a microscopia eletrônica de varredura na interface [6].	11
Figura 6- Os modos magnéticos a baixa temperatura (letras) e os momentos ferromagnéticos para a serie $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ comparado com a condutividade elétrica em 80 K(---): (---), o momento de spin para uma mistura de Mn^{3+} e Mn^{4+} [21].	15
Figura 7- Dependência da resistividade com a temperatura de um filme fino de $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ em 0 e 5T, tomada por Von Helmholt e outros [30].	17
Figura 8- Diagrama esquemático demonstrando, (a) Estrutura da célula unitária de perovskita ABO_3 ideal [34], (b) A mudança do ângulo de ligação Mn-O-Mn produz a inclinação dos octaedros MnO_6 , e conseqüentemente uma menor superposição entre os orbitais	19
Figura 9- Estrutura cristalográfica de $LaMnO_3$ [34].	20
Figura 10- Esquema dos orbitais num plano do octaedro MnO_6 . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn-Teller do íon de O [21].	22
Figura 11- Níveis energéticos e orbitais dos íons Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} :: a) o caso do íon livre; b) o caso de um íon Mn^{2+} c) No Mn^{3+} observa se um quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn-Teller c.1) na presença de um octaedro	23
Figura 12- Esquema mostrando como se da o ordenamento dos orbitais.	24
Figura 13- A mobilidade dos elétrons e_g melhora se os spins localizados são polarizados.	25

Figura 14- Diagrama do mecanismo Dupla Troca. Os dois estados $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ e $Mn^{4+} - Mn^{3+}$ são degenerados sim os spins do manganês são paralelos [21].	29
Figura 15- Diagrama de um típico ferroelétrico, laço de histerese.	32
Figura 16- Temperatura dependente da polarização espontânea e permissividade.	33
Figura 17- Diagrama esquemático demonstrando, (a) A célula unitária de $BaTiO_3$, (b) o deslocamento dos íons devido á deformação cúbico-tetragonal em $BaTiO_3$, e (c) A dependência da temperatura da estrutura da célula unitária [38].	35
Figura 18- Constante dielétrica de $BaTiO_3$ como função de temperatura medida no eixo-c e no eixo-a [38].	36
Figura 19- Efeito piezoelétrico macroscópico, a) Efeito direito, b) Efeito inverso, origem do efeito piezoelétrico direito c) Não deformado, d) Deformado [41].	38
Figura 20- Notação de eixos para um sólido de cerâmica polarizada.	39
Figura 21- Eletrostrição é uma relação quadrática entre a deformação e campo elétrico.	43
Figura 22- Reações da formação de precursores no método de Pechini.	45
Figura 23- Seqüência dos processos para a formação de óxidos pelo método de Pechini [49].	46
Figura 24- Fluxograma para a obtenção de pós cerâmicos de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$.	50
Figura 25- Curvas obtidas por dilatométrica para as amostras de $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.	53
Figura 26- Curvas obtidas por dilatométrica para as amostras de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.	54
Figura 27- Difratoograma de raios X dos pós de LBMO com pH=0 para diferentes dopantes, obtidos a partir da calcinação do precursor a 900 °C por 6 horas (* pico de impureza), (a) Carbonato de bário, (b) Nitrato de bário, (c) Acetato de bário. Ampliação da região em que se encontra o pico da fase (OMn).	57

Figura 28- Difratoograma de raios X dos pós da LBMO para diferentes concentrações de pH no processo de síntese, obtidos a partir de calcinação a 900 °C por 6 horas (* pico de impureza), (a) pH=0, (b) pH=4, (c) pH=5 e (d) pH=6.	59
Figura 29- Ampliação da região em que se encontra a direção (110).....	60
Figura 30- Ampliação da região em que se encontra na direção 111 região (2).	62
Figura 31- Difratoogramas de raios X dos pós de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ para $x=0.3$ e $x=0.2$ onde o pH=0, são obtidos a partir da pré-calcinação do precursor em 350 °C por 4 horas e 900 °C por 6 horas.	63
Figura 32- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=0, calcinado a 900 °C por 6 horas.	66
Figura 33- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=4, calcinado a 900 °C por 6 horas.	67
Figura 34- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=5, calcinado a 900 °C por 6 horas.	68
Figura 35- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=6, calcinado a 900 °C por 6 horas.	69
Figura 36- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ em pH=0, calcinado 900 °C por 6 horas.	70
Figura 37- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (tempo de patamar de 6 horas).	76
Figura 38- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ (tempo de patamar de 6 horas).	77
Figura 39- Dependência da temperatura como função do pH.	79
Figura 40- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=0, curva da magnetização em função da temperatura.	80
Figura 41- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=4, curva da magnetização em função da temperatura.	80
Figura 42- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=5, curva da magnetização em função da temperatura.	81
Figura 43- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=6, curva da magnetização em função da temperatura.	81

Figura 44- Amostra de $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ com pH=0, curva da magnetização em função da temperatura.....	82
Figura 45- Dependência da magnetização (M) e resistividade (ρ) da temperatura, para a amostra $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$, a) ampliação do difratograma de a $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ na direção 110, b) imagem por FEG da amostra $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ c) curva de M-T em 25 Oe d) curva de ρ -T em campo zero e campo 37 Oe.....	86
Figura 46- Dependência da magnetização (M) e resistividade (ρ) da temperatura, para a amostra $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$, a) ampliação do difratograma de a $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ na direção 110, b) imagem por FEG da amostra $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ c) curva de M-T em 25 O e d) curva de ρ -T em campo zero e campo 37 Oe.....	87
Figura 47- Fluxograma de preparação do citrato de titânio.....	90
Figura 48- Fluxograma para a obtenção de pós-cerâmicos de $BaTiO_3$	92
Figura 49- Curvas obtidas por dilatometria para as amostras de $BaTiO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.....	94
Figura 50- Difratograma de raios X amorfo dos pós de $BaTiO_3$ pré-calcinação a 350 °C por 4 h (°pico de impureza de $BaCO_3$).	96
Figura 51- Difratograma de raios X dos pós de BTO com aumento na temperatura no processo de calcinação do precursor em 700 °C por 2 h e 800 °C por 4 h (* pico de impureza de $BaCO_3$).....	97
Figura 52- Difratograma de raios X dos pós de BTO, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variam de 900 °C a 1300 °C por 2 h.....	99
Figura 53- Imagem obtida por FEG da amostra $BaTiO_3$ que foram calcinada em a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C, e d) 1300 °C, por 2 horas cada.....	100
Figura 54- Evolução do tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $BaTiO_3$ com o aumento da temperatura.....	101
Figura 55- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de titanato de bário (tempo de patamar 2 horas).....	104
Figura 56- Fluxograma para a obtenção do composto LBMO/BTO misturado.	108

Figura 57- Fluxograma para a obtenção do compósito LBMO/BTO Laminado.	109
Figura 58- Difratoograma de raios X de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, calcinados a 1000 ^o C, 1100 ^o C e 1200 ^o C por 3 horas (*BaCO ₃ , ■ fase desconhecida).	110
Figura 59- Difratoograma de raios X de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, calcinados a 1000 ^o C, 1100 ^o C e 1200 ^o C por 3 horas (*BaCO ₃).	111
Figura 60- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinados a 1000 ^o C por 3 horas.....	111
Figura 61- Difratoograma de raios X da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, calcinadas a 1000 ^o C, 1200 ^o C e 1300 ^o C por 2 horas.....	113
Figura 62- Difratoograma de raios X da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, calcinadas a 1000 ^o C, 1100 ^o C e 1200 ^o C e 1300 ^o C por 2 horas.	113
Figura 63- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinadas a 1000 ^o C por 2 horas.....	114
Figura 64- Difratoograma de raios X da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ calcinadas a 900 ^o C por 6 horas e sinterizadas a 1000 ^o C por 2 horas.....	116
Figura 65- Imagem obtida por FEG da amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (parte superior) e de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ (parte inferior) que foram sinterizadas 1000 ^o C por 2 horas.	117
Figura 66- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinado a 900 ^o C por 2 horas e sinterizado a 1000 ^o C por 2 horas.....	118
Figura 67- Imagem obtida por FEG da amostra de $BaTiO_3$, que foi calcinada em 1000 ^o C por 2 horas e sinterizada a 1000 ^o C por 2 horas.....	119
Figura 68- Difratoograma de raios X do compósito LBMO_08/BTO sinterizado a 500 ^o C, 700 ^o C, 900 ^o C, 1000 ^o C, 1100 ^o C e 1200 ^o C por 2 horas, na relação mássica (%) de 10:90.	120
Figura 69- Difratoograma de raios X do compósito LBMO_07/BTO sinterizado a 500 ^o C, 700 ^o C, 900 ^o C, 1000 ^o C, 1100 ^o C e 1200 ^o C por 2 horas, na relação mássica (%) de 10:90.	121
Figura 70- Imagem obtida por FEG do compósito misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 500 ^o C por 2 horas.....	121

Figura 71-Difratograma de raios X do compósito LBMO_08/BTO sinterizado a 500^oC, 700^oC, 900^oC, 1000^oC, 1100^oC e 1200^oC por 2 horas, na relação mássica (%) de 25:75.122

Figura 72- Difratograma de raios X do compósito LBMO_08/BTO sinterizado a 500^oC, 700^oC, 900^oC, 1000^oC, 1100^oC e 1200^oC por 2 horas, na relação mássica (%) de 25:75.123

Figura 73- Imagem obtida por FEG do compósito misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 500 ^oC por 2 horas.....124

Figura 74- Imagem obtida por FEG do compósito misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 1000 ^oC por 2 horas.....124

Figura 75- Imagem obtida por FEG do compósito laminado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 1000 ^oC por 2 horas.....125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados na síntese da manganita dopada com bário...49	49
Tabela 2- Retração e temperatura das amostras no final de cada região.....54	54
Tabela 3- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ nas diferentes concentrações de pH.....61	61
Tabela 4- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com pH=0, calcinado a 900 ⁰ C por 6 horas.63	63
Tabela 5- Densidade Relativa (DR) das amostras de manganita de lantânio dopada com bário $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ à verde e sinterizado.....74	74
Tabela 6- Densidade Relativa (DR) das amostras de manganita de lantânio dopada com bário ($La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$) à verde e sinterizado.75	75
Tabela 7- Temperatura Curie das amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em diferentes concentrações de pH.79	79
Tabela 8- Reagentes utilizados para o preparo do citrato de titânio.....89	89
Tabela 9- Reagentes utilizados na síntese do titanato de bário.91	91
Tabela 10- Retração e temperatura das amostras no final de cada região.....95	95
Tabela 11- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $BaTiO_3$, calcinado a 900 ⁰ C, 1000 ⁰ C, 1100 ⁰ C, 1200 ⁰ C e 1300 ⁰ C por 2 horas, considerando a fórmula de Scherrer.101	101
Tabela 12- Densidade Relativa (DR) das amostras de titanato de bário ($BaTiO_3$) à verde e sinterizado.103	103
Tabela 13- Proporções mássicas das amostras relativas dos compósitos misturados e condições dos experimentos.107	107
Tabela 14- Proporções em massa das amostras relativas dos compósitos laminados e condições dos experimentos.109	109
Tabela 15- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, sinterizadas a 1000 ⁰ C por duas horas, considerando a fórmula de Scherrer.116	116

RESUMO

Nos últimos anos a necessidade de novos dispositivos, na indústria de eletro-eletrônicos, tem conduzido a um crescente interesse pelos materiais denominados magnetoelétricos (ME) ou multiferróicos (MF). Multiferróico é o termo usado para classificar os materiais que exibem simultaneamente ordenamentos magnéticos e elétricos. Neste sentido, a idéia de se produzir materiais e dispositivos inteligentes têm atraído a atenção de muitos pesquisadores das mais diversas áreas do conhecimento. Do ponto de vista tecnológico, o controle mútuo de propriedades elétricas e magnéticas gera diversas possibilidades de aplicações. No entanto o número de materiais candidatos é limitado e os efeitos são tipicamente muito pequenos e em alguns casos observados na região de baixa temperatura. A busca para materiais com acoplamento magnetoelétrico significativo a temperatura ambiente é, pois, de grande importância tecnológica assim como de ciência básica.

Neste sentido, o presente projeto de pesquisa objetivou a obtenção de novos materiais multiferróicos que possuíam propriedades interessantes para aplicação tecnológica. Realizamos um estudo sistemático do processo de preparação de compósitos de manganita e piezoelétrico em particular $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ e $BaTiO_3$. Os materiais foram preparadas pelo método de Pechini e caracterizadas através de dilatometria, densificação, microscopia eletrônica, difração de raio X, magnetização e resistividade.

Para a formação da fase manganita observamos que os melhores resultados foram obtidos mantendo a pH da solução a zero, e posteriormente calcinadas a $900^{\circ}C$ por 6 horas. Já para o titanato de bário as condições que apresentaram melhor resultado foram $1000^{\circ}C$ por 2 horas.

ABSTRACT

In recent years the necessity of new devices, in the electro-electronic industry, has led to an increasing interest in materials called magnetoelectric (ME) or multiferroic (MF). Multiferroic is the term used to classify the materials that exhibit magnetic and electric orders simultaneously. In this sense, the idea of producing materials and smart devices have attracted the attention of many researchers from different fields of knowledge. From the technological point of view, the simultaneous mutual control of electrical and magnetic properties generates new possibilities of applications. However the number of candidate for these applications materials is limited and the effects are typically very small and in some cases observed in the low temperature. Therefore, the search for room temperature multiferroic materials is very important for technological application of these materials as well as from the academic stand point.

This work aimed the preparation of new multiferroic materials suitable for technological application. We performed a systematic study on the preparation of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ and $BaTiO_3$ composites. Both compounds were synthesized using Pechini method, further, they were characterized by dilatometry, densification, X-ray diffraction, electronic microscopy, magnetization and resistivity measurements.

We found the best results for the manganite prepared from solution with pH=0 and then calcinated at $900^{\circ}C$ for 6 hours. After that, the powder were sinterized at $1000^{\circ}C$ for 2 hours. For barium titanate, the best condition for synthesis were of $1000^{\circ}C$ for 2 hours.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os materiais denominados multiferróicos têm atraído à atenção da comunidade científica devido ao seu alto potencial de aplicações tecnológicas. Por outro lado, do ponto de vista das suas propriedades fundamentais os materiais multiferróicos podem exibir fascinantes diagramas de fases resultantes do acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas. Em geral, a ferroeletricidade e o magnetismo são efeitos mutuamente excludentes tornando muito difícil a realização simultânea dessas duas propriedades um mesmo material. Por esse motivo, existem poucos exemplos de materiais onde as duas propriedades possam ser observadas ao mesmo tempo. Em óxidos contendo íons de metais de transição, como por exemplo, em BaTiO_3 , a ferroeletricidade aparece devido aos orbitais d vazios. Neste caso, a polarização elétrica ocorre porque os orbitais p do oxigênio formam estados fortemente hibridizados com os orbitais d vazios do metal de transição provocando o deslocamento do íon de metal de transição em direção aos oxigênios. Contudo, a existência de orbitais d vazios exclui o aparecimento do magnetismo.

Uma vez que o campo elétrico cristalino separa os orbitais d dos metais de transição em um dubleto e_g e um tripleto t_{2g} , o mecanismo anterior responsável pela ferroeletricidade em metais de transição com orbitais d vazios poderia explicar a mútua existência de ferroeletricidade e magnetismo em óxidos do tipo RMnO_3 ($R = \text{Terra Rara}$).

A existência dos materiais multiferróicos é conhecida desde o início da década de 1960 [4], porém pouco progresso foi feito nas décadas seguintes principalmente devido a: *i*) o acoplamento magnetoelétrico nos materiais até então conhecidos era muito fraco para fins práticos, *ii*) as temperaturas de Curie (T_C) e de Néel (T_N) eram muito baixas nos poucos compostos magnetoelétricos conhecidos. Nos últimos anos, a vasta quantidade de trabalhos publicados na literatura mostra que esse tema de pesquisa vem crescendo com novos avanços e a descoberta de novos materiais multiferróicos [6].

Neste contexto a nossa estratégia de trabalho tem por objetivo a busca de sistemas multiferróicos apropriados com base em materiais com estrutura do tipo perovskita os quais apresentam propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas com efeitos magnetostrictivos e piezelétricos, respectivamente. Ao contrario dos multiferróicos de fase única, em que o acoplamento é intrínseco, no caso dos compósitos o acoplamento é extrínseco, via uma tensão externa. Nesta linha, resultados interessantes foram obtidos com estruturas laminares em materiais do tipo perovskita dupla tal como manganita dopada com bário (LBMO) como assim também em derivados do ferroelétrico tipo titanato de bário (BTO), que apresentam propriedades ferroelétricas devido à observação da ocorrência de acoplamento magnetoelétrico a temperatura ambiente [5]. Nós também pretendemos produzir amostras na forma de nanopartículas com o objetivo de estudar o efeito da redução de tamanho do sistema. Além disso, do ponto de vista de aplicações, seria importante que estas propriedades ocorressem próximas à temperatura ambiente e em amostras policristalinas.

CAPITULO 1 – FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1- MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Desde seu descobrimento a menos de um século atrás, o fenômeno de ferroeletricidade, tal como a supercondutividade, tem sido relacionada ao antigo fenômeno de magnetismo [1]. Assim como recentes trabalhos têm demonstrado que a ordem magnética pode criar, em certos casos, a supercondutividade [2], também se há demonstrado que a ordem magnética pode criar ferroeletricidade (débil) e vice-versa [3]. Existem materiais em uma única fase na qual ferromagnetismo e ferroeletricidade surgem independentemente, mas são raros. Materiais que apresentam simultaneamente ferroeletricidade e ordem magnética são conhecidos desde o início da década de 1960 [4]. Entretanto, pouco progresso foi feito nas décadas seguintes por certo número de fatores. Primeiramente, o acoplamento magnetoelétrico (ME) nestes materiais era muito fraco para usos práticos. Além disso, poucos materiais eram conhecidos com estas propriedades, e suas baixas temperaturas de Curie ou Néel limitavam possíveis aplicações. Todavia, o interesse neste tema vem crescendo nos últimos anos com novos avanços e a descobertas de novos materiais multiferróicos [5].

De acordo com a definição de SCHMID, multiferróico em cristais é aquele material que apresenta duas ou mais propriedades ferróicas em uma mesma fase como é apresentado na figura 1. A propriedade ferróica aplica-se para classificar os materiais e os efeitos na mudança de seus domínios, já que os domínios se formam no caso de ordenamento ferroelétrico, ferromagnético, ferrotoróico ou ferroelástico. Ferróicos primários são compostos que apresentam uma forma de ordenamento deste grupo [6].

Do ponto de vista termodinâmico, a classificação de ferróico esta baseado na expansão da energia livre F na forma de series de potências de campo elétrico \vec{E} , campo magnético \vec{H} , o produto vetorial $\vec{\tau} = \vec{E} \times \vec{H}$ e stress \hat{T} . Estes ferróicos primários contribuem a F e que é linear em \vec{E} , \vec{H} , $\vec{\tau}$ ou \hat{T} ,

enquanto, um ferróico secundário possui contribuições a qual permite que seja bilinear em \vec{E} , \vec{H} , $\vec{\tau}$ ou \hat{T} [6].

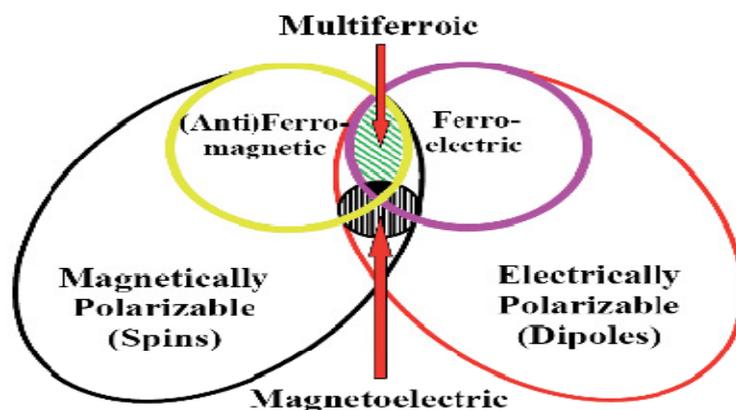


Figura 1- Materiais magneticamente e eletricamente polarizáveis e seu subconjunto de ordenamentos, multiferróicos e materiais magnetoelétricos [5].

O diagrama demonstra a localização dos materiais multiferróicos dentro de uma pequena zona de superposição de antiferromagnetismo (AF) ou ferromagnetismo (FM) e ferroeletricidade (FE). Os materiais convencionalmente apresentam efeito magnetoelétrico linear devido a acoplamentos cruzados, $\Delta M = \mu_0 \alpha_{EM} E$ e $\Delta P = \alpha_{ME} H$, onde $\alpha_{EM} = \alpha_{ME}$, para uma única fase multiferróica. O interesse do comportamento magnetoelétrico (ME) reside na possibilidade de controlar cargas (e, portanto polarização elétrica) aplicando campos magnéticos, ou controlar spins (e, portanto a magnetização) aplicando campo elétrico [7]. Isto se reflete diretamente nas propriedades fundamentais tanto de ferroelétricos como de ferromagnetos: Magnetoelétricos multiferróicos não apresentam somente as curvas de histerese típica da polarização elétrica em função do campo elétrico, ou da magnetização em função do campo magnético, senão também curvas que mostram a dependência da magnetização com o campo elétrico e da polarização com o campo magnético, como se mostra na figura 2.

O acoplamento magnetoelétrico (ME) pode aparecer diretamente entre os parâmetros elétricos e magnéticos ou via deformação **mecânica**.

[C1] Comentário: Falar mais. Esta é a estratégia que vamos usar, então vale falar um pouco de magnetostricção, por exemplo. Colocar que a polarização elétrica/spin pode causar uma dformação na rede, e vice-versa, o que pode ser usado para acoplar a resposta elétrica e magnética.

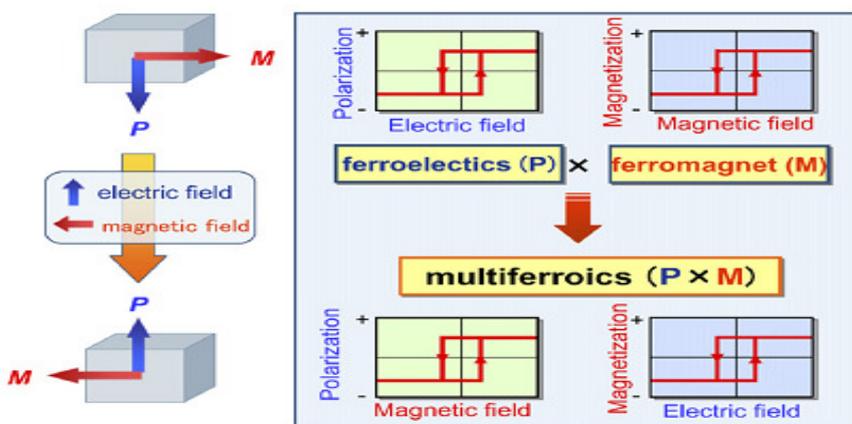


Figura 2- Multiferróicos e controle magnetoelétrico [13].

1.1.1-Efeito Magnetoelétrico

Dois eventos independentes marcam o nascimento do efeito magnetoelétrico (ME). Primeiramente, em 1888 Röntgen descobriu que um movimento dielétrico torna-se magnetizado quando coloca-se em um campo elétrico. Segundo, em 1894 Pierre Curie assinala a possibilidade do comportamento ME intrínseco em cristais, a partir de considerações de simetria. O termo “Magnetoelétrico” foi colocado por Debye poucos anos depois dos primeiros intentos por demonstrar experimentalmente o efeito estático ME. Na figura 3, pode-se observar a evolução sistemática do estudo do efeito ME, onde, depois de uma década de trabalho experimental e teórico sobre a eletrodinâmica em meios ME, em 1970 o cenário geral da área é apresentada no livro editado por O’Dell a partir da série de conferencias “Magnetolectric Interaction Phenomena In Crystals” (MEIPIC-1). O ano de 1973 foi o momento de maior interesse pelo acoplamento magnetoelétrico neste primeiro período. Posteriormente os estudos deste fenômeno perdem fôlego, o que pode explicar o longo intervalo de 20 anos entre as conferências MEIPIC-1 e MEIPIC-2.

[C2] Comentário: Não entendi esta frase, poderia ser melhor redigida?

[C3] Comentário: Que Curie é esse/essa? A mesma da temperatura de Curie? Creio que não. Vale dar uma checada e eventualmente adicionar o primeiro nome também para evitar ambiguidades. Ou seria a data que está errada? Poderia ser 1948?

[J4] Comentário: corrigido

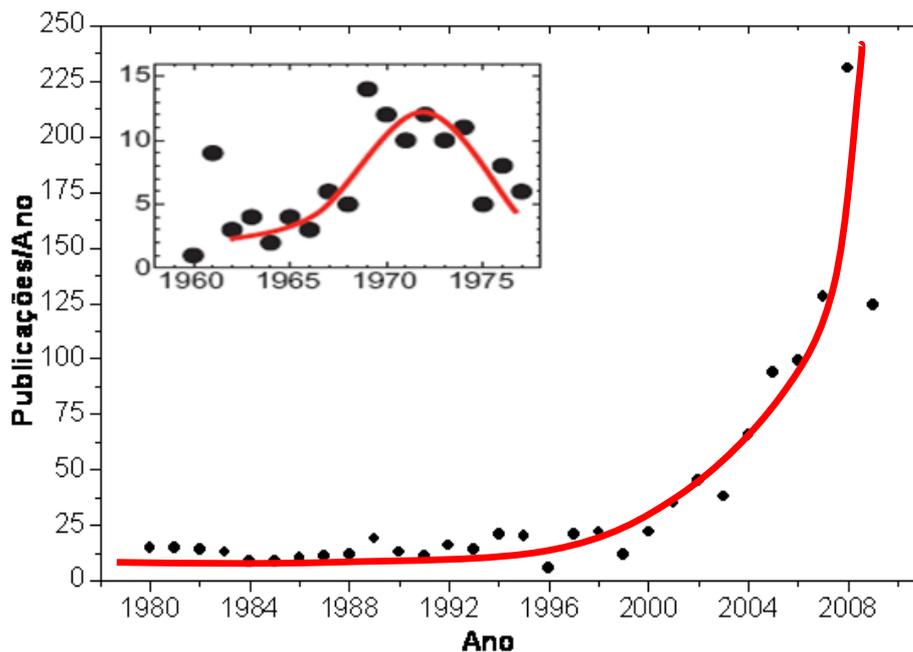


Figura 3- Publicações por ano com “magnetoelétrico” como palavra chave de acordo à Web of Science [6].

Algumas razões que levaram a esta perda de interesse nos anos 70 e 80 podem ser identificados. Primeiramente, não se encontrou um composto particular o qual tivesse um forte efeito ME, como inicialmente se havia imaginado. A debilidade da resposta do efeito ME foi complementada por uma carência de compostos que exibam o comportamento ME, Além disso, a temperatura Curie e Néel da maioria dos compostos era muito menor que a temperatura ambiente, e o crescimento de bons cristais normalmente eram difícil de conseguir. Se observou que a otimização do efeito ME era difícil, já que havia uma carência de graus de liberdade a serem variados em busca desta otimização do comportamento ME. Isto se devia ao fato de a maioria dos compostos ME então conhecidos possuírem composições com limitadas possibilidades de intercambiar um íon para outro, a fim de melhorar a resposta ME. Aparte da opção limitada de compostos ME, as técnicas experimentais e teóricas para a investigação do efeito era limitada.

Na década de 1990 um ressurgimento do efeito de ME foi observado devido a novos graus de liberdade no desenho de compostos, com efeito ME, como foi exposto no MEIPIC-2. Além disso, novas técnicas experimentais e novos conceitos teóricos para a compreensão do comportamento ME foram discutidos [6].

1.1.1.1-Equações Para O Efeito Magnetoelétrico

O efeito ME é definido como o acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas do material [6]. Desta forma, o acoplamento ME pode ocorrer diretamente entre os parâmetros elétricos e magnéticos ou via strain, que ocorre quando as propriedades elétricas e magnéticas se interrelacionam através da deformação elástica do material. Consideremos primeiramente um material que apresenta um acoplamento direto.

Para um cristal monofásico, o acoplamento ME é descrito através da teoria de Landau, onde escreve-se a energia livre do sistema (F) em termos de um campo magnético aplicado H de componentes H_i , e de um campo elétrico E de componentes E_i [5]:

$$-F(E, H) = (1/2)\epsilon_0\epsilon_{ij}E_iE_j + (1/2)\mu_0\mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + (\beta_{ijk}/2)E_iH_jH_k + (\gamma_{ijk}/2)H_iE_jE_k + \dots \quad (1)$$

O primeiro termo é devido à contribuição da resposta elétrica em um campo elétrico, onde a permissividade do vácuo é denotada ϵ_0 , e a permissividade dielétrica $\epsilon_{ij}(T)$ é um tensor de segunda ordem. O segundo termo deve-se à contribuição magnética, onde $\mu_{ij}(T)$ é a permeabilidade magnética e μ_0 é a permeabilidade do vácuo. O terceiro termo corresponde ao acoplamento ME linear e o quarto e quinto termos correspondem a acoplamentos quadráticos com o campo magnético e elétrico respectivamente.

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

[C5] Comentário: Redação não muito boa. O grau de liberdade pode ser estrutural, de spin, eletrônico, etc. Os graus de liberdade são sempre os mesmos. O quanto nós efetivamente conseguimos modificar estes "graus de liberdade" é que é o ponto importante. Talvez dizer que se obteve materiais mais "maláveis", mais facilmente ajustáveis para buscar a otimização do efeito ME. Novamente, poderíamos explorar um pouco mais estes resultados mais recentes: quais materiais são esses, quais as vantagens frente aos que se conheciam anteriormente, quais as novas técnicas e teorias, enfim, tentar trazer a discussão o mais próximo possível do estado da arte de hoje.

[C6] Comentário: Como já disse antes: escreva você mesmo as equações, não use copy/paste de arquivos PDF. Isso vale para TODOS os símbolos e equações, ao longo de TODO o texto./Word 2007

[J7] Comentário: CONSULTAR PAPER W. Eerenstein, N. D. Mathur & J. F. Scott: Multiferroic and magnetoelectric materials, $E_i=0$ / corrigido .. error do paper..?

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i}$$

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

Analogamente, diferenciando F com respeito a H_i e considerando $H_j = 0$, temos:

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i}$$

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

Pode-se observar de (2) e (3) que a polarização elétrica (P) depende diretamente do campo magnético e a magnetização (M) depende diretamente do campo elétrico.

Um multiferróico que é ferromagnético e ferroelétrico pode mostrar grandes efeitos ME lineares. Isto se desprende porque materiais ferroelétricos e ferromagnéticos freqüentemente (mas não sempre) possuem uma grande permissividade e permeabilidade respectivamente, e α_{ij} é limitado pelo meio geométrico dos tensores diagonalizados ϵ_{ij} e μ_{ij} tal que:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (4)$$

A equação 4 é obtida da equação 1 forçando a soma dos três primeiros termos para ser maior que zero, é dizer, ignorando os termos de acoplamento de ordem superior. Isto representa uma condição de estabilidade para ϵ_{ij} e μ_{ij} , mas sim o acoplamento é forte isto leva a uma transição de fase para um estado mais estável, então α_{ij} , ϵ_{ij} e μ_{ij} adota novos valores na fase nova. Observe que não é pré-requisito que ϵ_{ij} seja grande para que um material possa ser ferroelétrico (ou vice-versa); e similarmente para o material ferromagnético não necessariamente μ_{ij} tem que ser grande.

No acoplamento não linear, para a maioria dos materiais, um dos valores de ϵ_{ij} e μ_{ij} , ou ambos, são pequenos, o que implica que, o **efeito magnetoelétrico linear** também será pequeno, ver equação (4), enquanto, os termos de ordem superior não apresentam esta limitação (β_{ijk} e γ_{ijk}).

[C8] Comentário: Temos problemas aqui. Imagino que vc queira diferenciar com relação a E_i e considerar $E_j = 0$. Assim some os termos puramente elétrico e magnético, e sobraria o 1º termo mais um termo em H_jH_k (e não em E_jE_k). Não é isso?

[C9] Comentário: Não entendi esta frase, precisa melhorar a redação/corrigido

[J10] Comentário: corrigido

[C11] Comentário: Tenho uma dúvida aqui: vc quis dizer que para a maioria dos materiais o coeficiente α_{ij} é pequeno (pela eq. 4), enquanto que os termos de ordem superior não apresentam esta limitação. Assim, nestes casos os termos de ordem mais alta se tornam significativos e o efeito ME deixa de ser linear? / corrigido

[J12] Comentário: corrigido

No **acoplamento indireto**, o efeito via strain, pode causar efeitos significativos o ainda dominante no acoplamento ME linear e de ordem superior. Materiais com duas fases, onde as propriedades magnéticas e elétricas são acopladas por strain, foram desenhadas na procura de efeito ME grande. A força deste acoplamento indireto não é restringida pela equação (4), e acoplamentos algumas ordens de magnitude maiores que em sistemas monofásico já foram reportados [8].

[C13] Comentário: Também não estou certo se entendi o que você quis dizer com esta frase/ corrigido

[J14] Comentário: Modificado, corrigido

1.1.1.2- Determinação das Constantes do Acoplamento

As medidas direitas são mais difíceis de obter, resposta magnética a um campo elétrico aplicado ou uma resposta elétrica a um campo magnético. Para o primeiro caso requer-se tratar eletricamente a amostra em um magnetômetro. Para o segundo caso, a resposta elétrica pode ser medida em termos de corrente ou voltagem. A corrente por unidade de área representa diretamente a variação da polarização pela indução de campo magnético na equação (2), é dizer, $\alpha = \partial P / \partial H$, ignorando os termos de ordem superior. Medida de voltagem embora produza coeficientes de acoplamento empírico comumente denotado como α , que assumindo linearmente é da forma $\partial E / \partial H$ [5].

[C15] Comentário: Mais complexas do que o quê?/ corrigido

[J16] Comentário: Refere-se as medida obtidas no processo de caracterização.

Assim devido à natureza complexa da interação ME entre os componentes, a relação entre o campo magnético aplicado e a voltagem induzida no circuito de detecção não é uma função linear como no caso de composto monofásico. Em materiais compósitos, o efeito ME é definido, para campos magnético aplicado AC fracos (acima de $10 Oe$), mais a presença de campo DC grande (acima de $10 kOe$) com freqüências do campo AC entre $100 Hz$ e $1 MHz$. A voltagem induzida por um campo AC é proporcional à amplitude do campo AC. Isto estabelece uma analogia com a resposta ME linear de um composto monofásico e revela o coeficiente ME:

[C17] Comentário: O primeiro parágrafo não tem nenhuma relação com o segundo! Dá a impressão que está faltando um pedaço de texto aqui. Precisa-se explorar mais como tirar as constantes de acoplamento das medidas, já que este parece ser o objetivo desta seção. / corrigido

[J18] Comentário: A determinação do acoplamento será tratada na parte experimental seção 3.7

$$\text{Coeficiente ME} = \frac{dE}{dH} = \varepsilon_0 \varepsilon \alpha, (mVcm^{-1}Oe^{-1})$$

O coeficiente ME pode ser obtido mediante um cálculo experimental para um compósito multiferróico através de:

$$ME = \frac{dE}{dH} = \frac{1}{d} \frac{dV}{dH} = \frac{V_{out}}{h_0 d} \quad (mVcm^{-1}Oe^{-1}) [12],$$

onde d é o comprimento do material para o cálculo experimental. Muitos parâmetros dos compósitos podem-se otimizar para melhorar a resposta do efeito ME, tais como a temperatura, concentração, dopagem, entre outros.

1.1.2- Efeito Sinergia em Compósitos

As propriedades físicas de um material que é formado por dois ou mais compostos monofásicos são determinados pelas propriedades dos constituintes, assim como a interação entre eles. Pode-se distinguir três classes de efeitos [9]:

- **Soma de propriedades:** Uma soma de propriedades é uma soma ponderada das contribuições dos elementos que constituem as fases, o peso sendo determinado pela fração destas fases. Um efeito descrito por $B_i = \sigma_i A$, com $i = 1, 2$, indica as componentes de um compósito de duas fases, a qual exibirá o efeito da soma de $B = \sigma A$, com $\sigma = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$ e f_i como frações composicionais. A densidade e a resistividade são exemplos das propriedades da soma.
- **Combinação de propriedades:** As propriedades de combinação indicam efeitos na qual a amplitude é superior para os compósitos que para os compostos. Elas podem ser representadas por um efeito $D_i = B_i / C_i$ com $B_i = \sigma_i^B A$ e $C_i = \sigma_i^C A$. O aumento do efeito médio $D = \sigma A$, com $\sigma = \sigma^B / \sigma^C$, pode ocorrer sim: $\sigma^B = f_1 \sigma_1^B + f_2 \sigma_2^B$, e $\sigma^C = f_1 \sigma_1^C + f_2 \sigma_2^C$ depende sobre a fração f_1 (ou $f_2 = 1 - f_1$) em uma forma côncava ou convexa respectivamente.

[C19] Comentário: Ver. Redação /

[J20] Comentário: corrigido
Revival of the magnetoelectric effect

- **Produto de propriedades:** Refere-se a efeitos que estão presentes no composto, mas não aparecem em nenhum de seus compostos extremos. Os efeitos $B_1 = \sigma_1 A$ e $C_2 = \sigma_2 B$ podem levar ao efeito produto $C = \sigma A$ com $\sigma = \phi \sigma_1 \sigma_2$, onde ϕ é uma função da fração de f_i e da conectividade entre os componentes.

Considerando que a soma e a combinação indicam o melhoramento dos efeitos a qual já são presentes nos constituintes dos compósitos, o produto de propriedades refere-se a efeitos novos na interação entre constituintes. Portanto, os compósitos podem ser usados para gerar comportamento ME em materiais compósitos nos quais os mesmos constituintes não apresentam o efeito ME. Este efeito ME é alcançado misturando compostos magnetostritivos e piezoelétricos. Um campo magnético aplicado ao compósito induziria strain no constituinte magnetostritivo, que se transmite ao constituinte piezoelétrico, onde este induziria uma polarização elétrica. Este efeito ME pode se escrever da forma:

$$\text{Efeito ME} = \frac{\text{Elétrico}}{\text{Mecânico}} \cdot \frac{\text{Mecânico}}{\text{Magnético}}$$

1.1.2.1- Compósito em Sistemas

A ideia de sintetizar um compósito que exiba efeito ME foi formulado por TELLEGEN em 1948, ou seja, mais de uma década antes da primeira observação de um comportamento ME intrínseco em sistemas monofásico.

Em sistemas com duas fases, o efeito ME é obtido introduzindo o acoplamento indireto, via strain, entre dois materiais um ferromagnético e um ferroelétrico [10]. Cada fase pode ser otimizada de forma independente para o desempenho na temperatura ambiente, e não tendo em conta o acoplamento da equação (4). No acoplamento via strain se requer ter um bom contato mecânico entre o material piezomagnético (ou magnetostritivo) e um piezoelétrico (ou

[C21] Comentário: Vc saberia indicar exemplos de combinações de propriedades e de produto de propriedades?/

[J22] Comentário: A principal propriedades que eu acho, é a densidade, qual vai consequentemente relacionada com as propriedades magnéticas e elétricas da amostra.

[C23] Comentário: Produto de propriedades ou propriedades do produto? Melhorar redação/

[J24] Comentário: produto de propriedades

[J25] Comentário: Foi levado à seção 1.1.1.2

electrostritivo) [5], sobre a qual obtém-se um compósito laminar como se mostra na figura 4.

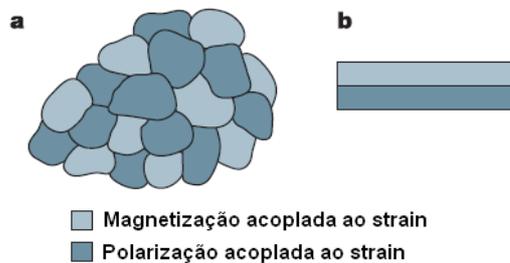


Figura 4- Acoplamento magnetoelétrico via strain em sistemas de duas fases em a) mistura de grãos b) heteroestruturas de filmes fine [5].

1.1.2.2- Compósitos Laminados

O stress mecânico, que atua como intermediador entre as propriedades elétricas e magnéticas do compósito deve ser transmitido entre os constituintes tendo em conta que as perdas sejam as mais baixas possíveis. Os diversos processos de sinterização, tamanho de grãos e a razão molar foram melhorados, mais ainda, não se conseguia uma boa resposta ME.

Várias razões para esta discrepância foram identificadas:

- As reações químicas dos constituintes e/ou suas matérias primas durante o processo de sinterização ou uma interdifusão de fases.
- Baixa resistividade da fase magnetostritiva ou corrente induzida na fase condutiva pela aplicação de uma voltagem AC. Se a resistividade é baixa, a polarização elétrica é dificultada e as propriedades ME reduzem-se devido as correntes de fuga. Portanto, a boa dispersão das partículas condutoras no compósito requer suprimir a percolação. Isso também coloca um limite na fração de material magnetostritivo que pode ser empregada na preparação de um compósito multiferróico.
- Defeitos mecânicos que limitam o acoplamento mecânico entre as partículas de diferentes constituintes. Os defeitos podem ser

[C26] Comentário: Isso tem de melhorar, vamos conversar a respeito. Falar aqui da densificação da cerâmica, dos possíveis problemas na interface entre filmes.

poros ou rachadura microscópicas que se formam na interface dos componentes.

- Dificuldade para alinhar corretamente os dipolos elétricos por poling elétrico para obter a máxima resposta piezoelétrica.

Isto pode ser superado mediante o uso de compósitos em forma laminar. Ryu reporta a fabricação de um elemento compósito ME sendo os constituintes titanato de zircônio e chumbo (PZT) e Terfenol-D os quais foram preparados independentemente antes de serem conectados. O compósito final é na forma de disco como se pode observar na figura [5].

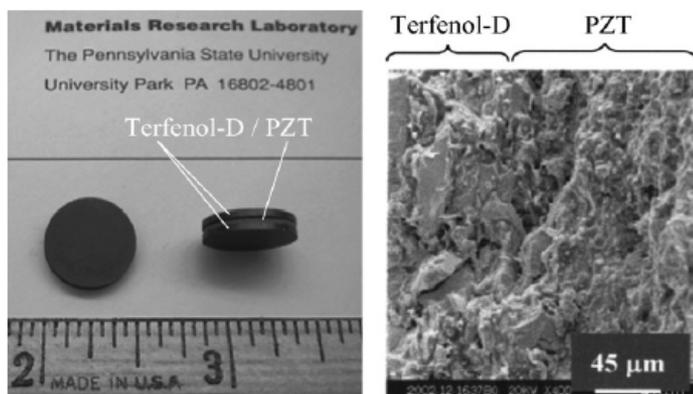


Figura 5- Amostra compósita laminada, na esquerda em forma de disco PZT/Terfenol-D. Na direita se observa a microscopia eletrônica de varredura na interface [6].

A resposta ME em compósitos laminados é determinado por quatro aspectos importantes:

1. Coeficientes magnéticos, elétricos e mecânicos dos constituintes.
2. O tamanho respectivo e número de camadas dos materiais piezoelétricos e magnetostritivo.
3. Tipo de ligação entre os constituintes.
4. A orientação dos constituintes e do campo elétrico ou magnético aplicado.

Para aumentar o efeito ME tem-se que eleger constituintes com altos coeficientes piezoelétricos e magnetostritivo.

[C27] Comentário: Colocar estes itens A1-A4 na forma de texto corrido.

[J28] Comentário: corrigido

O coeficiente ME aumenta com o incremento da razão t_m/t_p , onde t_m e t_p são as espessuras das unidades do material magnetostritivo e o piezoelétrico, devido ao fato de o esforço de compressão ser alto em camadas piezoelétricas finas. Por outro lado a voltagem de saída diminui com o incremento de t_m/t_p [11].

Em amostras compósitas a geometria determina os graus de liberdade assim também a resposta do acoplamento ME, características que não acontece em maior escala para o material **monofásico**. Igualmente a orientação dos campos magnéticos e/ou elétricos é importante onde a resposta ME longitudinal e transversal são distinguível:

- Na resposta ME longitudinal as direções do campo aplicado e a sinal ME induzida são todas paralelos entre si.
- Na resposta ME transversal, a sinal ME induzida é detectado perpendicular à aplicação de campos paralelos AC e DC.

Em amostras laminares, a direção dos campos \vec{E} , \vec{H} , \vec{P} e \vec{M} é também indicada de forma transversal e longitudinal, com respeito à direção de empilhamento das camadas.

1.2- MANGANITAS

O estudo dos óxidos de manganês com estrutura perovskita, mais conhecidos como manganitas[1] está entre os principais campos de pesquisa dentro da área de elétrons fortemente correlacionados. Este grande interesse surge das propriedades magnéticas e de transporte únicas destes materiais, dentre as quais destaca-se a magnetoresistência colossal.

¹Jonker e Van Santen (1950) adotou a terminologia “manganitas” para referir a compostos misturados, embora isto não seja estritamente correto, como enfatiza em uma nota de rodapé, já que o termo manganita deve se em principio aplicar somente ao composto 100% Mn^{4+} **manganês**.

[C29] Comentário: Não entendi direito, melhorar a redação.

[C30] Comentário: ? melhorar redação. O campo Dc [e paralelo ao sinal ME?

[J31] Comentário: Foi retirado

[J32] Comentário: Foi retirado

[C33] Comentário: Acertar posição da nota de rodapé. Possivelmente tem uma forma mais prática de colocar estas notas.

Os primeiros trabalhos sobre as cerâmicas manganitas data de 1950, no qual Van Santen e Jonker discutem a preparação, propriedades magnéticas e estrutura cristalina de compostos da série $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M = Ca, Sr, \text{ ou } Ba$), assim também apresentam alguns resultados da resistividade elétrica.

A magnetoresistência e as propriedades de transporte foram descritas primeiramente em 1954 por Volger, quem demonstrou que a magnetoresistência em $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ é negativa perto da temperatura de ordenamento ferromagnético, ou temperatura de Curie (T_C). A substituição do lantânio, que é um íon trivalente, por um metal alcalino terroso (divalente) e a consequente indução de valência mista nos íons de manganês Mn^{3+}/Mn^{4+} está na base do entendimento das propriedades físicas das manganitas, como discutiremos a seguir.

A mistura de valência de óxidos pode ser considerada como solução sólida. Por exemplo, temos o $LaMnO_3$, onde R é uma terra rara trivalente, o qual $x = 0$ e apresenta 100 % de Mn^{3+} , e com estados de valência $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$. Por outro lado, a manganita $MMnO_3$, onde M é um metal alcalino terroso, tem 100 % de Mn^{4+} , ou seja, $M^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$. Desta forma, a manganita $R_xM_{1-x}MnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, produz o aparecimento de íons Mn^{4+} . Ou seja x está associada aos cátions $R_xM_{1-x}MnO_3$. Como exemplo tem o $MMnO_3$, e com estado de valência $M^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$, que tem uma dopagem nula $x = 0$ e 100 % de Mn^{4+} . $La_xM_{1-x}MnO_3$, produz aparecimento de íons Mn^{3+} . Ou seja, x está associada a cátions trivalentes que pode ser vista como uma mistura de $LaMnO_3$ e $MMnO_3$, levando ao aparecimento de ambos, Mn^{3+} e Mn^{4+} simultaneamente num mesmo composto, que pode ser expresso como $(La_{1-x}^{3+}M_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$. Mn^{3+} e Mn^{4+} , apresentam uma configuração $3d^4$ e $3d^3$ respectivamente. Neste caso, dizemos que o manganês apresenta valência mista $3+$ e $4+$.

Inicialmente, a origem da física das interações magnéticas em manganitas foi atribuída a um mecanismo de troca indireta entre os íons de Mn , intermediadas pelo íon de oxigênio, denominado Super Troca (ST), descrito por Kramers[14]. As suposições feitas por Jonker e Van Santen estavam quase todas corretas, exceto pela atribuição da interação entre Mn^{3+} e Mn^{4+} a uma ST positiva.

[C34] Comentário: Colocar citação?

[J35] Comentário: Corrigido

Desde a descoberta do Mn^{3+} e do Mn^{4+} foram elaborados modelos teóricos para explicar a relação entre as suas propriedades elétricas e magnéticas. Dentre estes modelos, destacam-se os propostos por C. Zener [14], P. W. Anderson e H. Hasegawa [18] assim como de P. G. de Gennes [19]. O modelo básico para entender as propriedades das manganitas é o modelo dupla troca (DT), proposto por C. Zener (1951 - 1952) [14], entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} , via intervenção de oxigênio, descrito detalhadamente na seção 1.2.3. Este modelo explica as interações que acontecem abaixo da temperatura de transição magnética, a temperatura de Curie (T_C), assim como a transição metal-isolante associada à transição magnética. Entretanto, para explicar as interações acima da temperatura de transição outros elementos se fazem necessários. Por exemplo, muitos autores concordam que neste caso a descrição correta da condutividade só é obtida se levamos em consideração a presença de polarons [15, 16, 17].

A teoria de dupla troca (DT) de Zener, mais tarde refinada por Anderson e Hasegawa e de Gennes [18,19], forneceu uma explicação qualitativa bastante satisfatória para os resultados experimentais então conhecidos, assim como introduziu um novo tipo de interação de troca. Esta interação se faz presente *a priori* em materiais isolantes em que os portadores de carga estão sujeitos a um forte acoplamento de Hund, como foi indicado por C. Zener.

Cinco anos depois das primeiras publicações de Jonker e van Santen, Wollane Koehler em 1955 fizeram um estudo das estruturas cristalográficas e magnéticas do composto $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ num notável e completo estudo mediante a difração de raios-X e nêutrons como função do conteúdo de Mn^{4+} [20]. Os dados obtidos pela difração de nêutrons revelaram um rico diagrama de fases magnético, onde para diversos níveis de dopagem, o antiferromagnetismo (AFM) pode ter diversas configurações (tipo A, C, CE e G) e pode inclusive apresentar ferromagnetismo (FM). De acordo com este trabalho têm-se as regiões no diagrama de fase como apresentamos na figura 6.

Para $x = 0.0$, o ordenamento é do tipo A-AFM, em que os spins dos íons de Mn^{3+} se alinham ferromagneticamente em planos e esses planos se

ordenam antiferromagneticamente entre si. Para $0.2 \leq x < 0.4$ o sistema é essencialmente FM, confirmando os resultados obtidos por Jonker e van Santen através de medidas de magnetização espontânea. Para $x = 0.5$, o ordenamento é do tipo CE-AFM, em que os spins se alinham formando trilhas FM em ziguezague, com ordenamento AFM entre uma trilha e outra. Para $x > 0.5$ o sistema apresenta ordenamento AFM de diversos tipos, com evidências de misturas de distintas fases, até que finalmente os spins apresentam ordenamento do tipo G-AFM para $x = 1$, em que os spins de Mn^{4+} se alinham antiferromagneticamente com todos os seus vizinhos mais próximos.

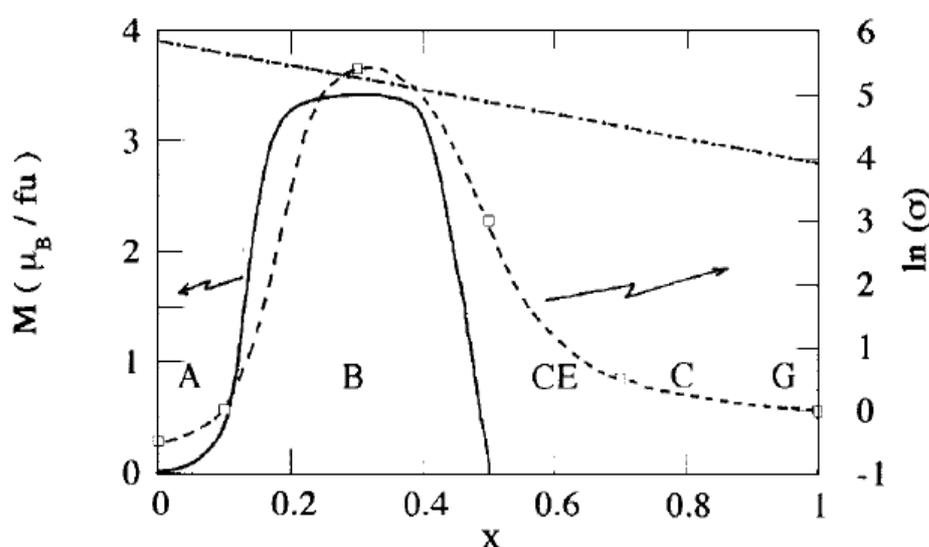


Figura 6- Os modos magnéticos a baixa temperatura (letras) e os momentos ferromagnéticos para a série $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ comparado com a condutividade elétrica em 80 K(---): (---), o momento de spin para uma mistura de Mn^{3+} e Mn^{4+} [21].

Dos resultados de magnetização e susceptibilidade, Jonker conclui que o interação e troca é debilmente positiva (ferromagnética) entre íons $3d^4 Mn^{3+} - 3d^4 Mn^{3+}$, e debilmente negativa (antiferromagnética) entre os íons de $3d^3 Mn^{4+} - 3d^3 Mn^{4+}$ e positiva (ferromagnética) entre um íons $3d^4 Mn^{3+} - 3d^3 Mn^{4+}$. As medidas de resistividade também revelaram uma forte correlação entre as propriedades de transporte eletrônico e as propriedades magnéticas. A resistividade é baixa para a composição de $x \approx 0.3$, a qual corresponde a um

[C36] Comentário: Pode-se talvez adicionar uma figura ilustrando as diferentes formas de ordenamento antiferromagnéticos

[J37] Comentário: FALTA

bom ferromagnetismo, enquanto que altas resistividades estão associadas com as composições antiferromagnéticas.

Goodenough, analisando os dados experimentais de Wollan e Koehler, propôs que, para $x = 0.5$, os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} coexistem em uma rede ordenada, e os orbitais e_g dos íons de Mn^{3+} se ordenam espacialmente, de tal modo a minimizar a energia Coulombiana e de ligação do cristal [22]. Esse ordenamento de cargas e de orbitais resultaria no ordenamento magnético do tipo *CE-AFM* observado experimentalmente. A confirmação direta de ordenamento de carga e orbital no composto de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ foi feita posteriormente pelas técnicas de difração de elétrons [23].

Um renovado interesse nas manganitas surge na década de 1990, impulsionada pela descoberta do efeito da magnetoresistência (MR) em $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ [24], e $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ [25]. Resistividade vs. Temperatura para os compostos de $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ são mostrados na figura 7. O maior interesse nas manganitas foi produzido pelo descobrimento do efeito chamado magnetoresistência “colossal”. Em estudos de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, um efeito de MR de três ordens de magnitude maior que o típico foi observado. Usando o parâmetro $MR = (R_{(0)} - R_{(H)})/R_{(H)}$, reportaram valores de magnetoresistência de 127 000%, a 77 K [16], daí justificando o adjetivo “colossal”. No entanto, a forma mais apropriada de definir a magnetoresistência é calculando a variação da resistência com o campo magnético aplicado com relação ao seu valor a campo zero, $MR = (R_{(0)} - R_{(H)})/R_{(0)}$, e, neste caso, a magnetoresistência apresenta valores de “apenas” aproximadamente 99%. Diversos fenômenos físicos foram descobertos nesses sistemas, como a separação intrínseca de fases metálicas FM e isolantes AFM ou PM em alguns materiais [26], distorções na estrutura na fase PM [27], entre outros fenômenos, mas a CMR ainda é o grande atrativo destes materiais. Levando em consideração o conjunto dos estudos do fenômeno de magnetoresistência colossal em composições $R_{1-x}M_xMnO_3$, pode-se concluir que a CMR está relacionada principalmente a três parâmetros:

- A proporção Mn^{3+}/Mn^{4+} , determinada por x , a qual é muito importante para a existência de interações ferromagnéticas e comportamento metálico devido à interação de dupla troca (DT).
- O fator de tolerância (T) que mede a distorção da rede nesta família de perovskitas, a qual está associada diretamente ao tamanho médio do raio dos cátions do sítio A ($< r_A >$).
- A variância dos raios iônicos no sítio A (σ_A^2), como consequência dos efeitos de desordem devido à disparidade ou não casamento do raio do cátion A.

As propriedades: estruturais, magnéticas, elétricas e os efeitos de magnetoresistência (MR) são fortemente influenciados pela substituição no sítio A na estrutura perovskita $AMnO_3$ por íons de diferentes raios iônicos [28,29], a qual discutiremos mais adiante.

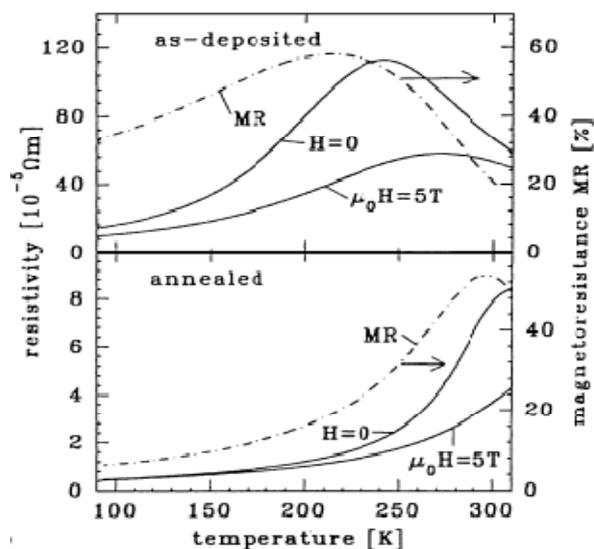


Figura 7- Dependência da resistividade com a temperatura de um filme fino de $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ em 0 e 5T, tomada por Von Helmlolt e outros [30].

Outro fenômeno que alguns compostos manganitas $R_{1-x}M_xMnO_3$ apresentam é o ordenamento dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} . Tais ordenamentos de cargas estão associados às propriedades antiferromagnéticas e isolantes

[C38] Comentário: acho que vale escrever as coisas por estenso de vez em quando. Lembre-se que você tem na cabeça o que significa DT, CMR, etc, etc, mas o leitor não necessariamente vai se lembrar de todas as siglas que você definiu anteriormente.

[J39] Comentário: Colocou se (DT) e CMR

[C40] Comentário: Um etalhe: não definimos ainda a estrutura perovskita e qual seria o sítio A. talvez redigir de uma forma diferente ou mencionar que discutiremos isso melhor mais adiante.

[J41] Comentário: Aumentou se a frase que será discutida mais adiante

exibidas por tais compostos. Este fenômeno é contrário ao comportamento ferromagnético que ocorre quando predomina a dupla troca entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .

No caso de amostras policristalinas, efeitos relacionados aos tamanhos de grãos e contorno de grãos foram observados, os quais cumprem um papel importante nas propriedades físicas de materiais para um amplo intervalo de temperatura [31]. Diferenças significativas na CMR na fronteiras de grãos podem ser devidas ao espalhamento de portadores dependente do ordenamento do spin. Outros pesquisadores têm proposto que a CMR pode ocorrer devido a um efeito de tunelamento entre grãos [20]. Um dos efeitos na fronteira de grãos é a diferença notável de temperatura de transição ferromagnético-metálica e paramagnético-semicondutor quando as amostras apresentavam grandes diferenças entre sua largura e seu comprimento [32]. Isto foi explicado como um efeito da deformação do grão, induzindo uma distorção na estrutura e conseqüentemente alterando as interações presentes na estrutura.

1.2.1- Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das manganitas assemelha-se à perovskita cúbica, estas perovskitas são óxidos mistos com estequiometria ABO_3 . A cela unitária de uma perovskita ideal está mostrada na figura (8-a). Nessa estrutura, com respeito ao oxigênio, o cátion A (normalmente um alcalino terroso) apresenta uma coordenação dodecaédrica, enquanto o cátion B (normalmente um metal de transição) ocupa os sítios intersticiais octaédrico e os íons pequenos de Mn em estado de valência misto Mn^{3+} - Mn^{4+} estão localizados no centro de um octaedro de oxigênio. Mn nos estados de valência 3+ e 4+ são respectivamente, $1-x$ e x , $(La_{1-x}^{3+}M_x^{2+})(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$.

Os cátions B se encontram rodeados de 6 ânions de O , formando octaedros regulares BO_6 , de tal maneira que o ângulo de ligação $B-O-B$ é 180° . A figura (8-b) mostra que o desvio do ângulo de ligação $B-O-B$, para o caso do Mn , resulta numa inclinação dos octaedros, assim como numa menor

[C42] Comentário: Ou usa CMR ou MRC. Eu, particularmente, prefiro CMR, que é a sigla usada internacionalmente. Na primeira vez que ela aparecer, talvez valha escrever que ela vem do inglês

[J43] Comentário:

[C44] Comentário: citação?

[J45] Comentário:
[20] N. Zhang, et al., J. Phys.: C Matter 9, 4281 (1997).
PAPER

[J46] Comentário: O sítio A Terra rara OU Alcalino Terroso

[C47] Comentário: Aqui há no mínimo uma confusão de nomenclatura: tanto a terra-rara quanto os metais alcalinos terrosos ocupam o mesmo sítio na estrutura cristalina, o sítio A. O sítio B é ocupado pelo manganês. Reveja o texto deste parágrafo.

superposição entre os orbitais. Este fato faz com o sistema perca suas características metálicas. Os compostos ABO_3 , abaixo de uma dada temperatura, têm transições estruturais que reduzem sua simetria. Em geral, as perovskitas ABO_3 apresentam três tipos de distorções fundamentais [32]:

- Deslocamentos dos cátions das suas posições de equilíbrio.
- Distorção dos octaedros BO_6 devidos, por exemplo, a presença de um íon Jahn-Teller (JT), como o Mn^{3+} . Isto se deve ao efeito Jahn-Teller [33, 21], o qual pode ser estático ou dinâmico. O efeito Jahn-Teller estático acontece quando a distorção for grande, e afeta permanentemente a geometria molecular. No efeito Jahn-Teller dinâmico as distorções, geralmente, são pequenas. Duas possíveis distorções são associadas ao efeito Jahn-Teller: Q_2 é uma distorção ortorrômbica e Q_3 , tetragonal. A mudança das distâncias das ligações $Mn-O$ consta como o principal resultado das ditas distorções.
- Giro cooperativo dos octaedros BO_6 , por consequência de um tamanho reduzido do cátion A .

[C48] Comentário: Não fica muito claro o que exatamente é o efeito jahn-Teller.

[J49] Comentário: Efeito JT explicado mais adiante

Na formação da perovskita, um requisito indispensável é que tanto o cátion A como B apresentem as coordenações já mencionadas.

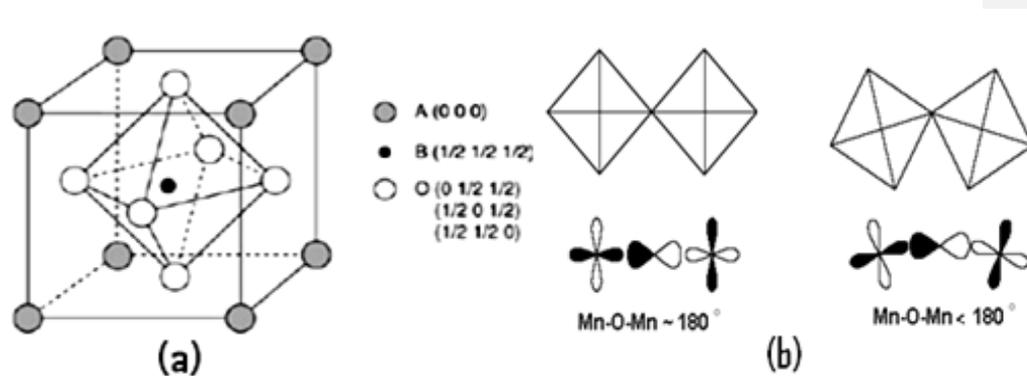


Figura 8- Diagrama esquemático demonstrando, (a) Estrutura da célula unitária de perovskita ideal [34], (b) A mudança do ângulo de ligação Mn-O-Mn produz a inclinação dos octaedros MnO_6 , e conseqüentemente uma menor superposição entre os orbitais.

Em 1926, o grupo de V. M. Goldschmidt colocou as suas observações experimentais na famosa fórmula do fator de tolerância t a qual governa a estrutura das manganitas, como sendo:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

Onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos respectivos elementos. A estrutura perovskita é estável para $0.89 < t < 1.02$, para $t = 1$ corresponde a uma estrutura cúbica perfeita de empacotamento máximo ver figura (8-a), sendo o ângulo de ligação $Mn - O - Mn$, próximo a $\theta = 180^\circ$. Entretanto, o fator t geralmente é menor que 1, o que resulta em um ângulo menor de 180° , e as manganitas têm, pelo menos em baixa temperatura, uma simetria romboédrica baixa ou estrutura ortorrômbica [34]. Isto pode ser ilustrado pela estrutura ortorrômbica do $LaMnO_3$ (figura 9) que é o composto pai de muitas pesquisas em manganitas para aplicações potenciais por substituição parcial de La por Ca e Sr .

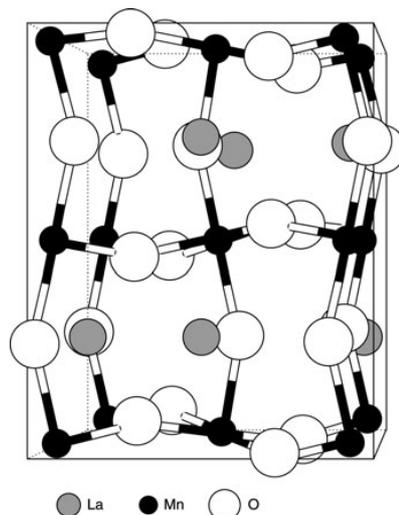


Figura 9- Estrutura cristalográfica de $LaMnO_3$ [34].

A temperatura de transição magnética e a temperatura de transição metal – isolante depende do tamanho médio do raio dos cátions do sítio A, r_A . Esta influência de r_A sobre a MR é devido à variação da distância $Mn - Mn$ e do ângulo $Mn - O - Mn$, que tem como consequência modificar a sobreposição

dos orbitais d do Mn com os orbitais p do oxigênio. Quando o tamanho médio do íon do sítio A decresce (o fator de tolerância decresce), a estrutura $AMnO_3$ começa a se distorcer e o octaedro MnO_6 inclina-se e gira com o objetivo de preencher o espaço que está presente ao redor do íon de terra rara resultando em um ângulo $Mn - O - Mn$ inferior.

1.2.2- Estrutura Eletrônica, Efeito Jahn Teller e Ordenamento de Carga

Para um íon isolado $3d$, cinco estados orbitais degenerados estão disponíveis para os elétrons $3d$ com $l = 2$. A presença do octaedro de O remove esta degenerescência na estrutura perovskita. Os cinco orbitais d são desdobrados em dois grupos degenerados: os orbitais t_{2g} , triplamente degenerados ($d_{xy}:d_{yz}:d_{xz}$) e os orbitais e_g , duplamente degenerados ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$).

Os elétrons dos orbitais t_{2g} possuem um caráter localizado onde estes orbitais têm seus lóbulos apontando entre os íons de oxigênio vizinhos, de forma que praticamente não apresentam superposição com os orbitais p . Por outro lado, os orbitais e_g , ficam na direção dos oxigênios, sobrepondo-se fortemente aos orbitais p do oxigênio e formando uma banda σ^* , conhecida como banda de Zener. São estes elétrons que apresentam um caráter itinerante e contribuirão para a condutividade elétrica do material. A diferença na interação faz com que os íons de O^{2-} tendam a se deslocar na direção dos orbitais t_{2g} , distorcendo a simetria ortorrômbica. Esse deslocamento altera a energia cristalina da célula. Para os íons Mn^{2+} e Mn^{4+} a diferença de energia não compensa a conseqüente distorção da estrutura cristalina, e esta não é energeticamente favorecida. Já para o íon Mn^{3+} , temos uma diminuição da energia livre total com a distorção da rede cristalina. O deslocamento dos íons O^{2-} , devido à configuração dos orbitais eletrônicos, que tem origem Coulombiana e só é favorecido no caso de termos Mn^{3+} é chamado efeito Jahn-Teller.

Esta distorção Jahn-Teller é bastante efetiva em manganitas ligeiramente dopadas, ou seja, com uma grande proporção de íons $1 - x$, dos Mn^{3+} . Neste caso, as distorções Jahn – Teller não são independentes de um sitio de Mn^{3+} a outro. Ao contrário, elas estão correlacionadas e levam ao surgimento do chamado efeito Jahn – Teller cooperativo. Ao aumentar o conteúdo de Mn^{4+} , a distorções de Jahn – Teller se reduzem, e a estabilização de $3z^2 - r^2$ do orbital e_g se torna menos efetiva. Na figura 10 vemos um esquema de como os orbitais estão distribuídos e do sentido do deslocamento dos íons de O^{2-} .

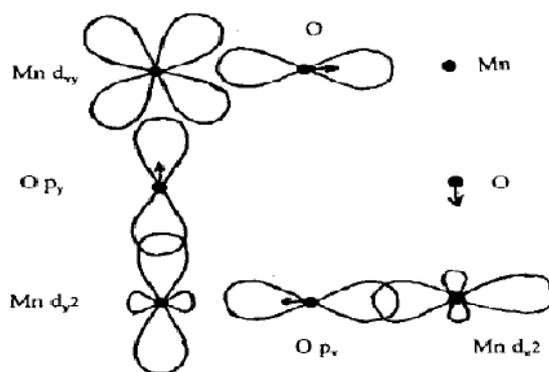


Figura 10- Esquema dos orbitais num plano do octaedro MnO_6 . A seta indica o sentido do deslocamento Jahn-Teller do íon de O [21].

Interessante observar que quando temos um salto de um elétron de um íon Mn^{3+} para um íon Mn^{4+} ocorre uma mudança na valência dos íons de manganês, de tal forma que o íon $4+$, que inicialmente não apresentava efeito Jahn-Teller, passa para valência $3+$ que apresenta a distorção do seu octaedro de oxigênio (e vice-versa). Assim, associada ao movimento eletrônico temos também a propagação da distorção da rede cristalina, o que tem de ser levado em conta para obter modelos apropriados para descrever as propriedades de transporte destas manganitas com valência mista. Esta quebra na degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g para íons de manganês com diferentes ocupações eletrônicas estão sistematizadas na Figura 11. Assim vemos que a energia do Mn^{4+} permanece inalterada por tal distorção, enquanto a energia de Mn^{3+} diminui. Assim, o Mn^{3+} tem uma tendência notável de distorcer seu

entorno octaédrico quando muda para Mn^{4+} . Essa diferença entre o nível mais baixo de t_{2g} e o nível mais alto e_g é $\Delta \sim 1.8 \text{ eV}$, figura 11

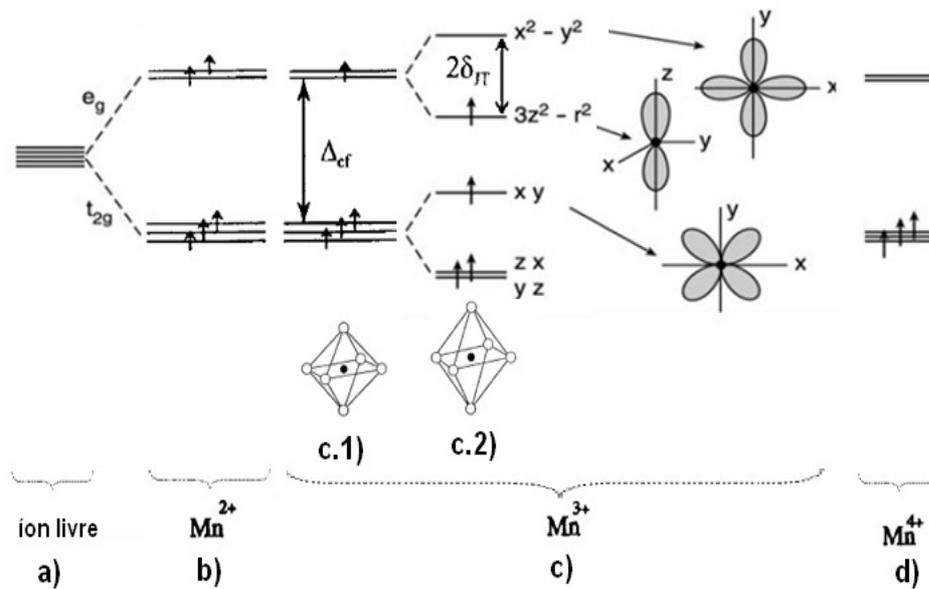


Figura 11- Níveis energéticos e orbitais dos íons Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} :: a) o caso do íon livre; b) o caso de um íon Mn^{2+} ; c) No Mn^{3+} observa-se um quebra de degenerescência a mais devido à distorção Jahn-Teller c.1) na presença de um octaedro

Para os íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} , as correlações atômicas garantem um alinhamento paralelo dos spins eletrônico, pela 1ª regra de Hund. O Mn^{3+} apresenta a configuração eletrônica $3d^4$, $t^3_{2g} e^1_g$ com $S = 2$. De acordo a regra de Hund, este cátion poderia ter o quarto elétron antiparalelo com relação aos outros três elétrons t^3_{2g} . Mas, pelo fato de a energia de troca ser ao redor de 2,5 eV, sendo este valor maior que o deslocamento devido ao campo cristalino, ($\Delta_{cf} = 1,8 \text{ eV}$) e da distorção Jahn-Teller ($2\delta_{JT} 1,8 \text{ eV} = 0,6 \text{ eV}$), no caso do composto $LaMnO_3$ [21], o quarto elétron se alinha paralelamente aos elétrons t^3_{2g} , no orbital e_g . Esta forte interação Coulombiana entre os íons pode ainda levar a um ordenamento dos orbitais e a uma localização de elétrons d em certos íons de manganês levando por sua vez a um ordenamento de cargas como mostra a figura 12. Este ordenamento de cargas ocorre geralmente abaixo de T_p [35].

[C50] Comentário: Você sabe explicar as leis de Hund e o que seria esta interação de troca?

O Mn^{4+} apresenta $3d^3, t_{2g}^3$ tendo $S = 3/2$. Seus momentos magnéticos dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} são $4\mu_B$ e $3\mu_B$, omitindo a pequena contribuição do orbital.

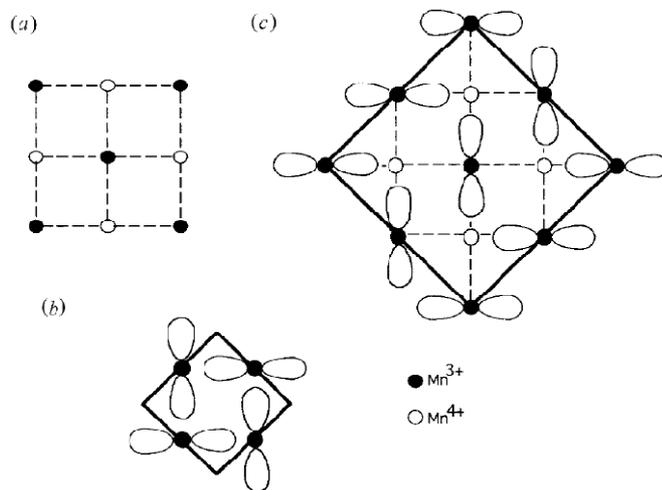


Figura 12- Esquema mostrando como se dá o ordenamento dos orbitais.

1.2.3- O Mecanismo Dupla Troca

Como mencionado anteriormente, as propriedades magnéticas e elétricas das manganitas despertaram grande interesse em meados do século passado e muitos trabalhos surgiram tentando explicá-los. O modelo mais bem sucedido nesta tarefa foi o proposto por Zener em 1951, e envolvia o intercâmbio magnético indireto entre átomos $3d$, no caso, o manganês. Ele considera que a interação intra - atômica na regra de Hund é forte e que os portadores de carga não reorientam seus spins quando pulam de um íon para o seguinte. Assim eles só podem pular entre íons vizinhos se os spins dos dois íons forem paralelo, como esquematizado na figura 13. Ao calcular a energia livre do sistema, Zener encontrou que as interações ferromagnéticas são favoráveis mesmo que os átomos magnéticos estejam bastante separados, desde que os elétrons de condução estejam presentes. A teoria de interação de dupla troca (DT) foi aplicada para as manganitas perovskitas, com o fim de explicar a forte correlação entre a condutividade e ferromagnetismo. Zener

demonstra como o sistema chega a ser gradualmente mais ferromagnético mediante a dopagem (introdução de Mn^{4+}). Ele considera o problema da interação entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via um íon de oxigênio e introduz o conceito de transferência simultânea de um elétron de para o oxigênio e do oxigênio para vizinho Mn^{4+} (figura 14). Tal transferência é chamada Dupla troca. No caso de átomos magnéticos, as configurações $Mn^{3+}-O^2-Mn^{4+}$ e $Mn^{4+}-O^2-Mn^{3+}$ são degeneradas em energia se os spins das camadas de ambos os íons são paralelas, e apresentam energia mais baixa do que a configuração em que os spin dos dois íons são anti-paralelos. Em outras palavras, há um favorecimento da fase ferromagnética do sistema em temperaturas baixas. A dupla troca é uma interação sempre ferromagnética, ao contrario da interação de supertroca, a qual envolve a transferência de um elétron virtual e que é freqüentemente antiferromagnética. Se os spins de manganês não são paralelos, $Mn-O-Mn$ é dobre, a transferência do processo de salto eletrônico entre íons de manganês vizinhos é dificultada, e a mobilidade eletrônica decresce. Portanto se conclui que existe uma relação direta entre a condutividade e ferromagnetismo. De fato, ao passar pela transição ferromagnética, a probabilidade de salto eletrônico entre íons de manganês vizinhos aumenta, reduzindo a resistividade e levando ao aparecimento de uma transição do tipo metal-isolante associada à transição ferromagnética.

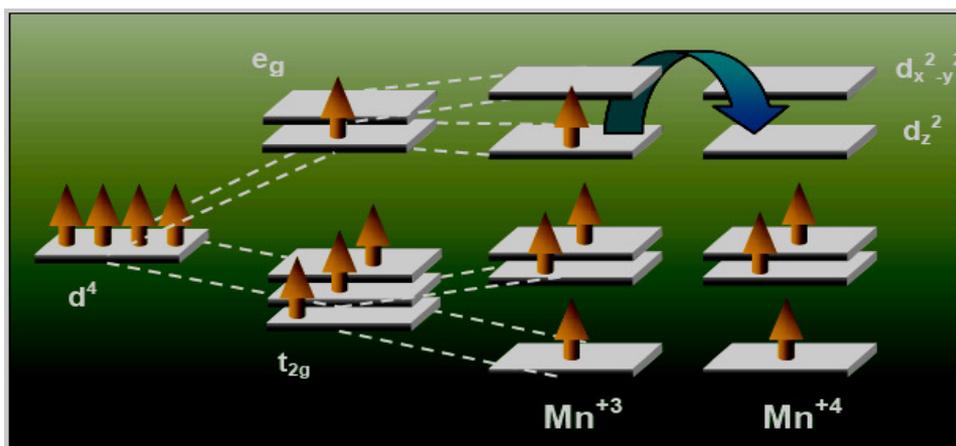


Figura 13- A mobilidade dos elétrons melhora se os spins localizados são polarizados.

Uma análise teórica da baixa condutividade elétrica do $LaMnO_3$ a baixas temperaturas é obtida simplesmente requerendo que cada íon de Mn tenha uma carga $3+$. A semicondutividade acontece a altas temperaturas pela ionização térmica de alguns dos íons de Mn^{3+} . Quando alguns dos íons de La^{3+} são substituídos, por exemplo, por íons de Ca^{2+} , é necessário que o correspondente número de íons Mn^{3+} seja substituído por íons Mn^{4+} . Como sugere Jonker e Van Santen, a migração destes íons Mn^{4+} capturando um elétron de um íon Mn^{3+} vizinho, origina a condutividade elétrica. O mecanismo do processo de como a transferência de um elétron tem lugar, não é trivial, já que os íons Mn^{3+} estão suficientemente separados para não ter um apreciável acoplamento direto. A transferência de um elétron de um íon Mn^{3+} através de um íon de camada fechada, neste caso O^{2-} , para um íon Mn^{4+} , onde os dois núcleos de Mn estão suficientemente separados, não deve acontecer com uma apreciável rapidez sem a intervenção de um íon O^{2-} . Vamos então fazer uma breve discussão teórica deste processo de dupla troca.

Denotamos por $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, as funções de onda do sistema antes e depois da transferência do elétron como segue:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &: Mn^{3+} O^{2-} Mn^{4+} \\ |\psi_2\rangle &: Mn^{4+} O^{2-} Mn^{3+} \end{aligned} \quad (6)$$

Denotamos também:

$$A : Mn^{4+} \quad B : O^{2-} \quad C : Mn^{3+} \quad (7)$$

$|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são funções de onda degeneradas; mais exatamente, as funções de onda dos estados possíveis devem ser obtidas tomando as combinações lineares:

$$|\psi_+\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle, \quad |\psi_-\rangle = |\psi_1\rangle - |\psi_2\rangle \quad (8)$$

Denotamos a diferença de energia dessas duas combinações lineares por 2ε . Se inicialmente localizamos o elétron de valência em um núcleo, esta valência oscilará entre os dois núcleos Mn com uma frequência:

$$v = 2\varepsilon / h \quad (9)$$

A energia de troca ε é dada explicitamente pela integral:

$$\varepsilon = \int |\psi_1\rangle^* (H - \varepsilon_0) |\psi_2\rangle dt \quad (10)$$

Onde H é o Hamiltoniano de todo o sistema, ε_0 é a energia associada com os estados iniciais $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, e a integral se estende sobre as coordenadas e os spins de todos os elétrons. O termo dominante no integrando envolve os seguintes produtos de funções de onda:

$$\langle A|1\rangle * \langle B|1\rangle \langle B|2\rangle * \langle C|2\rangle \quad (11)$$

Aqui $\langle A|1\rangle$ e $\langle C|1\rangle$ são funções de onda do elétron de valência dos átomos de manganês que estão à esquerda e à direita do átomo de O^{2-} , respectivamente, enquanto $\langle B|1\rangle$ é a função de onda $2p$ do íon O^{2-} , a qual tem um momento angular zero em relação ao eixo comum. A forma de (11) sugere que visualizemos a passagem de um elétron de um íon Mn^{3+} para o adjacente íon Mn^{4+} como a transferência de um elétron do átomo Mn^{3+} para o íon central O^{2-} simultaneamente a uma transferência de um elétron deste íon central O^{2-} para o íon Mn^{4+} . A esta transferência chamamos de dupla troca.

A energia mais baixa de nosso sistema, deste modo, corresponde a um alinhamento paralelo dos spins dos dois íons metálicos de transição. Este acoplamento indireto se dá através do átomo de oxigênio. Então se tem uma relação entre a condutividade elétrica e o magnetismo, onde o alinhamento dos spins de camadas incompletas d adjacentes dos íons Mn , é acompanhado por um incremento na taxa de migração dos íons Mn^{4+} , e por isso há um incremento na condutividade elétrica no intervalo de temperatura na qual a magnetização espontânea começa. Podemos ver que a dupla troca

representada pela integral (10) é o mecanismo para a condutividade elétrica e que esta dupla troca entre um íon Mn^{3+} e um íon Mn^{4+} acontece só quando os spins de suas respectivas camadas d serão na mesma direção. Agora um estado estacionário não é representado nem por $|\psi_1\rangle$ nem por $|\psi_2\rangle$, mas sim pelas duas combinações lineares (8). Dependendo do sinal da integral de troca (10), a dupla troca aumenta a energia associada com $|\psi_+\rangle$, e abaixa a energia associada com $|\psi_-\rangle$, ou vice-versa. Deste modo, a energia de um desses dois estados estacionários é baixada pela dupla troca, e isto tem lugar onde os spins da camada d são paralelos. A baixa temperatura, independente do sinal da integral de troca, a energia do sistema, portanto, seria abaixada por um alinhamento paralelo de spins. Isto estabelece uma relação quantitativa entre a condutividade elétrica e o ferromagnetismo. De um lado a magnitude da energia de troca ε , determina, através da equação (10), a taxa na qual um elétron salta de um íon Mn^{3+} , através de uma intervenção do íon O^{2-} : para um íon adjacente Mn^{4+} . O coeficiente de difusão para o Mn^{4+} é deste modo dado por:

$$D = a^2 \cdot \varepsilon / h \quad (12)$$

Onde a é o parâmetro de rede. Usando a relação de Einstein, podemos então relacionar a condutividade elétrica com o coeficiente de difusão:

$$\sigma = n \cdot e^2 \cdot D / (k \cdot T) \quad (13)$$

Calculando a condutividade elétrica σ , a partir da expressão para o coeficiente de difusão D , e o número de íons Mn^{4+} por unidade de volume n , obtêm-se:

$$\sigma = x \cdot e^2 \cdot \varepsilon / (a \cdot h \cdot k \cdot T) \quad (14)$$

Onde x é a fração de íons Mn que tem valência 4+. A temperatura de Curie é aproximadamente

$$k \cdot T_C \cong \varepsilon \quad (15)$$

Eliminando a energia de troca (11) não conhecida entre as equações (12) e (13) obtemos

$$\sigma = [x \cdot e^2 \cdot D / (a \cdot h)] T_C / T \quad (16)$$

Esta relação está de acordo com os dados de Jonker e Van Santen, diferindo por não mais que um fator de 2 das observações no centro do intervalo $0.2 < x < 0.4$, o qual corresponde a uma boa condutividade elétrica e um ferromagnetismo forte. Portanto, a teoria de Dupla Troca explica a estreita

correlação entre o alinhamento *FM* e a condutividade metálica nesses sistemas. Gera também uma intuição de por que a condutividade na fase paramagnética é muito maior que na fase ferromagnética, uma vez que, se os spins do *Mn* não estiverem alinhados, a probabilidade de salto do portador diminui consideravelmente [18].

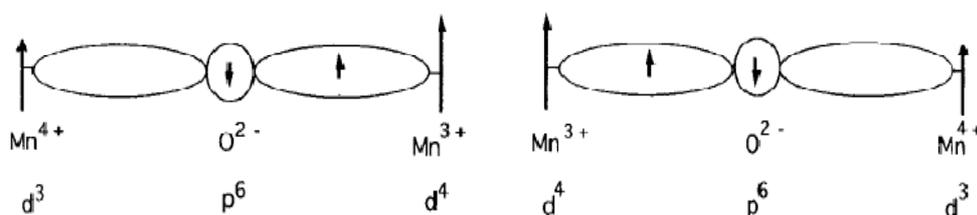


Figura 14- Diagrama do mecanismo Dupla Troca. Os dois estados $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ e $Mn^{4+} - Mn^{3+}$ são degenerados sim os spins do manganês são paralelos [21].

1.2.4- Magnetoresistência

O fenômeno da magnetoresistência é a mudança da resistência elétrica R de um material quando este é sujeito a um campo magnético. A magnetoresistência pode ser definida como

$$MR = (R_{(0)} - R_{(H)}) / R_{(0)} \quad (17)$$

Onde $R_{(H)}$ é a resistência elétrica da amostra sobre campo aplicado H e $R_{(0)}$ resistência da amostra sem campo. A magnetoresistência é muito pequena para a maioria das substâncias, mas é relativamente grande para substâncias magnéticas, a campos altos. A T_c também poderia ser entendida como sendo devido a um aumento da condutividade pelo alinhamento dos spins. Já as manganitas dopadas com cátions bivalentes apresentam uma forte correlação entre as propriedades de transporte (resistividade), a magnetização, como vimos na discussão da interação de dupla troca para a $Mn - O - Mn$ proposta por C. Zener, entre Mn e O . Várias são as conseqüências devidas a este fenômeno. Dentre as quais, uma forte dependência das propriedades de

transporte com a composição, principalmente com a quantidade de dopante. Com a introdução dos dopantes e a criação de Mn^{4+} passamos do estado antiferromagnético com alta resistividade, para um estado ferromagnético com baixa resistividade, devida à alta mobilidade de elétrons através dos saltos de elétrons entre os íons de Mn . O menor valor da resistividade ocorre em concentrações da ordem de 30% de Mn^{4+} .

Acima de T_C na fase paramagnética, a largura de banda de C. Zener é nula e o coeficiente de temperatura é negativo, típico de um isolante. Na fase ferromagnética, a condução se dá por meio de saltos eletrônicos entre íons de manganês, através da banda de condução de Zener. Neste caso, o coeficiente térmico da resistividade é positivo. Em temperaturas próximas a T_C , o valor da magnetoresistência é explicada pela existência de polarons. Quando um elétron passa à banda de condução em um cristal iônico, por exemplo, forma-se uma deformação localizada devido à interação Coulombiana deste elétron com os íons vizinhos. Esta combinação elétron mais deformação na rede que se propaga pelo cristal é chamada de polaron. A massa efetiva do elétron é inferior a massa efetiva do polaron e a mobilidade do mesmo é menor [36]. Polarons são mais comuns em cristais iônicos em comparação com materiais covalentes devido à maior interação eletrostática. No caso das manganitas o efeito Jahn – Teller que ocorre devido a presença de um íon Mn^{3+} , é uma fonte de polarons.

O efeito de tamanho é importante na magnetoresistência em policristais. Em campos altos, a CMR é independente de tamanho de grãos, mas observa-se uma magnetoresistência a campo baixo em todas as temperaturas abaixo de T_C em materiais policristalinos, mesmo que esta esteja ausente em monocristais. O efeito de campo baixo é distintamente diferente da CMR. Aumenta com o decremento do tamanho de grão e cresce rapidamente em baixas temperaturas, efeito a qual a sido bem observado em cerâmicas policristalinas e é atribuído ao espalhamento de elétrons na fronteira dos grãos. Interessante notar que a intensidade deste espalhamento depende do spin, produzindo assim uma corrente polarizada em spin [37]. Muitos estudos realizados sobre a magnetoresistência permitem dizer que:

- Acima da temperatura Curie T_C , o efeito da magnetoresistência não é muito grande em pequenos campos, sendo inicialmente $\Delta\rho \propto H^2$ ou $\Delta\rho \propto M^2$.
- Na vizinhança de T_C , a resistividade cai rapidamente em campos baixos e sofre saturação em campos altos,
- Abaixo de T_C , $\Delta\rho$ varia aproximadamente como H^2 , mas outras referências concluem que a resistividade é quase linear em H ou que a condutividade é linear com H^2 . A baixa temperatura, o efeito é outra vez pequeno.

1.3- MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Os ferroelétricos são materiais que se diferenciam dos demais dielétricos polares pelo fato de apresentar polarização elétrica espontânea em certo intervalo de temperatura, em ausência de um campo elétrico externo. O vetor da polarização pode ser invertido por um campo externo, este processo é conhecido como chaveamento e é acompanhado de laço de histerese, ou por um stress mecânico aplicado. Após a retirada do campo elétrico, os íons voltam a vibrar em torno de suas posições originais, mas devido a histereses, nem todos os deslocamentos iônicos são reversíveis. O laço de histerese ferroelétrico é caracterizado pela dependência da polarização elétrica em função do campo elétrico aplicado, tal como apresentado na figura 15. Quando o campo elétrico é pequeno, a polarização incrementa linearmente com o campo. Isto é devido principalmente à polarização induzida por campo, devido já que o campo é baixo para causar reorientação nos domínios ferroelétricos (porção OA). Em campos elétricos suficientemente altos, a polarização aumenta não linearmente com o incremento do campo, devido a que todos os domínios começam se a orientar na direção do campo (porção AB). Em altos campos a polarização alcança um estado de saturação correspondente à porção BC , na qual a maioria dos domínios é alinhada na direção do campo elétrico. Agora se o campo elétrico decresce gradualmente a zero, a polarização também

decrece, seguindo os passos . representa a polarização espontânea e representam a polarização remanente . O incremento linear na polarização de para é devido principalmente à polarização dielétrica induzida por campo. é menor que porque quando o campo é reduzido a zero, alguns domínios podem retornar a seus posições originais devido à ao strain, e desta maneira reduzem a contribuição de domínios à polarização líquida. O campo requerido para levar a uma polarização zero é chamado de campo elétrico coercitivo (é alcançada.

Como uma consequência importante desta orientabilidade do eixo polar resulta uma possibilidade de utilizar os materiais ferroelétricos policristalinos em inúmeráveis aplicações tecnológicas.

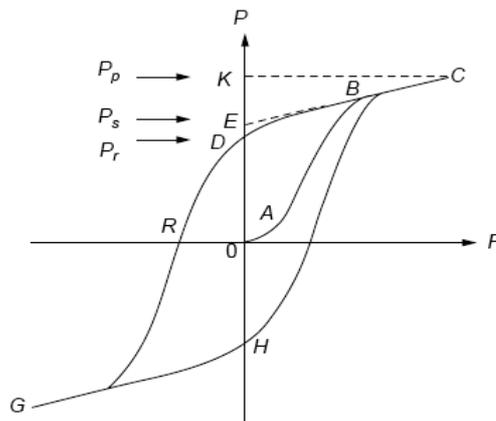


Figura 15- Diagrama de um típico ferroelétrico, laço de histerese.

Assim como no caso dos materiais ferromagnéticos, a fase ordenada ocorre apenas em temperaturas abaixo de uma temperatura de transição característica de cada material, também chamada de temperatura de Curie . Acima da , não é mais ferroeletricidade e o material exibe um comportamento paraelétrico, ou seja, temos uma fase desordenada equivalente ao paramagnetismo no caso dos materiais magnéticos. Materiais ferroelétricos usualmente, mas não sempre, existem em um estado não polar em temperaturas acima de , e tem tipicamente constante dielétrica () alta, especialmente perto à temperatura Curie [38]. As curvas características das

propriedades dielétricas destes materiais, constante dielétrica em função da temperatura e polarização em função da temperatura, são mostradas na figura 16. Podemos observar nesta figura que a permissividade diverge em T_C . O valor alto de ϵ na vizinhança de T_C é geralmente chamado valor atípico. Para $T < T_C$ a permissividade segue muito perto a relação de Curie-Weiss.

$$\epsilon = C/(T - T_C) \quad (18)$$

Onde C é a constante de Curie. O comportamento atípico sempre aparece perto de qualquer ponto de transição entre duas fases diferentes, incluso em debaixo de T_C .

[C51] Comentário: Colocando isso de forma geral? Se fôr, aí tem de tomar cuidado. A divergência só ocorre em transições de primeira ordem, não nas de 2ª ordem.

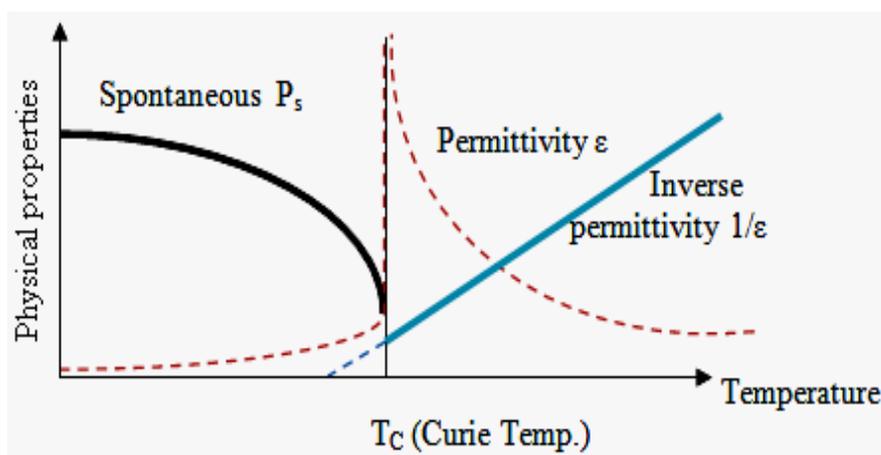


Figura 16- Temperatura dependente da polarização espontânea e permissividade.

A transição da fase desordenada à ordenada envolve um deslocamento de átomos de modo que os cristais ou cristalitos que exibem fenômenos ferroelétricos devam ser não centros simétricos. Isso implica que uma transição de fase induzirá uma tensão mecânica, tendendo a mudar o volume e a forma do corpo do material. Desta maneira, os materiais ferroelétricos exibem não só o fenômeno de ferroeletricidade, mais também efeitos piezoelétricos, piroelétricos e efeito eletro-óptico, os quais podem ser usados para muitas aplicações tecnológicas.

1.3.1- Ferroelétricos Tipo BaTiO₃

[J52] Comentário: Foi retirada

Assim como a manganita pertence à estrutura tipo perovskita, o titanato de bário também pertence a este tipo de estruturas da forma ABO_3 , na qual A e B são metais, da mesma forma que as manganitas. A carga total dos íons positivos A e B devem ser $+6$, e A e B devem ter tamanhos bem distintos. O íon menor com uma carga grande deve ser um metal de transição. Para o Titanato de Bário, Ti é um elemento de transição $3d$ e tem no orbital d os elétrons que formam ligações covalentes com seus vizinhos. O raio dos íons Ti^{4+} é de 0.68 \AA , e do Ba^{2+} é de 1.35 \AA . Estes íons formam uma conveniente rede octaédrica, com os íons O^{2-} mantidos separadamente, como demonstra a figura (17-a). Entretanto, a estrutura da célula unitária é dependente da temperatura. Em certas temperaturas de transição, a estrutura particular da célula unitária se torna instável e deve transformar para uma mais estável. Assim, na temperatura T_c , a rede octaédrica se deforma e os íons positivos se movem para as posições excêntricas. O cristal toma uma forma tetragonal, resultando da dilatação da célula unitária cúbica ao longo de uma aresta como demonstra a figura (17-b). Em realidade, os íons de Ba^{2+} se deslocam 0.05 \AA para acima de sua posição original na estrutura cúbica: os íons Ti^{4+} se deslocam para acima em 0.04 \AA para formar uma estrutura tetragonal. Como um resultado dos íons deslocados, o centróide da carga positiva não coincide com o centróide da carga negativa; portanto, a célula unitária passa a apresentar uma polarização elétrica espontânea.

A direção do deslocamento pode ser revertida por um campo elétrico suficientemente alto de polaridade oposta. Esta possibilidade de reverter o dipolo distingue os materiais ferroelétricos dos não ferroelétricos. Em temperaturas abaixo de T_c e entre $5^\circ C$ e $120^\circ C$, a estrutura é tetragonal e o eixo polar (ou seja, a direção da polarização espontânea) está ao longo do eixo c das células unitárias, na qual $c > a$. Em quase $5^\circ C$, a célula unitária tetragonal experimenta uma transição para a estrutura ortorrômbica, a qual é formada dilatando a célula ao longo da direção da face diagonal no eixo polar também ao longo desta mesma direção. Esta estrutura permanece estável para

temperaturas entre 5 °C e 120°C. Similarmente, em torno de 90°C, uma nova estrutura, formada dilatando a célula unitária ao longo da direção corpo - diagonal, chega a ser preferida, como demonstra a figura (17-c). A direção da polarização espontânea é sempre ao longo da direção de alargamento da célula espontânea, ou seja, a direção de dilatação. Isto é também chamado eixo polar ferroelétrico.

Ferroelétricos como o BaTiO₃ são não piezoelétrico em um estado não polarizado. A simetria cúbica implica que, dependendo da temperatura, a polarização espontânea pode ocorrer ao longo de vários eixos [38].

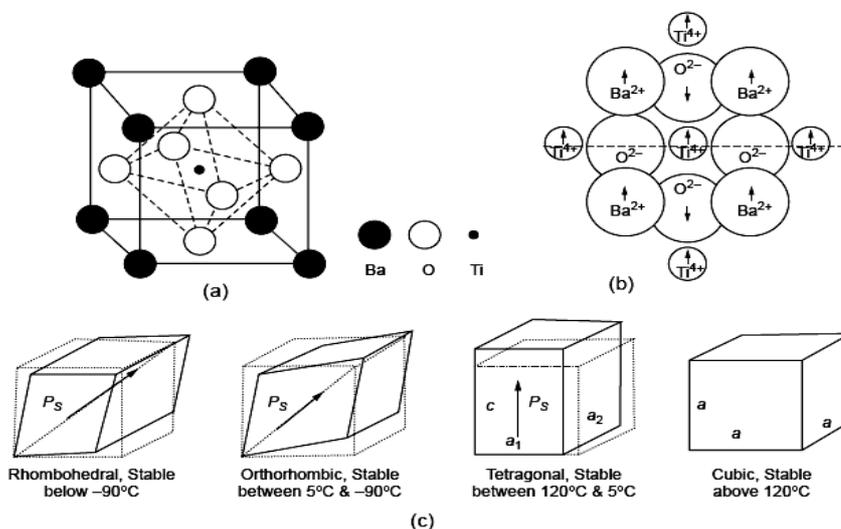


Figura 17- Diagrama esquemático demonstrando, (a) A célula unitária de BaTiO₃, (b) o deslocamento dos íons devido á deformação cúbico-tetragonal em BaTiO₃, e (c) A dependência da temperatura da estrutura da célula unitária [38].

No caso do titanato de bário BaTiO₃, temos duas transições entre fases ferroelétricas, sendo que a primeira transição passa de uma simetria tetragonal a uma simetria ortorrômbica e a segunda, de uma ortorrômbica a uma romboédrica. Estas transições são evidenciadas nas medidas da constante dielétrica, figura 18. As transições de fase são divididas em transições de primeira e segunda ordem, dependendo do comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura. Nas transições de primeira ordem, a variável de ordem apresenta uma mudança descontínua na temperatura de transição.

As transições de segunda ordem são aquelas onde o parâmetro de ordem muda de forma contínua, mas sua derivada com a temperatura é descontínua na transição.

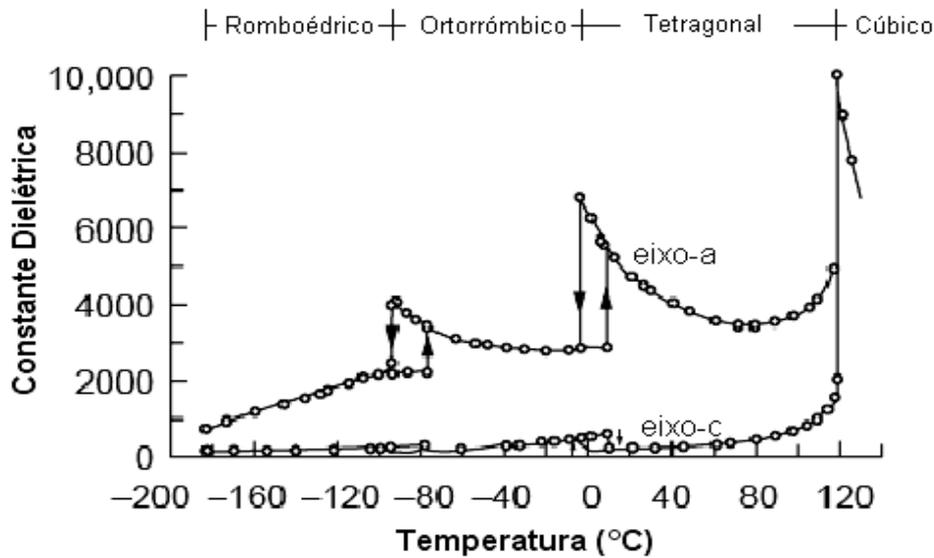


Figura 18- Constante dielétrica de BaTiO_3 como função de temperatura medida no eixo-c e no eixo-a [38].

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

Para temperaturas acima da temperatura Curie, se assume uma estrutura cúbica onde o estado é paraelétrico não polarizado. A constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura, seguindo de perto a relação de Curie-Weiss dada pela equação (18). As análises estruturais indicam que o momento dipolar está associado com a distorção do sistema molecular e o alinhamento cooperativo do dipolo, resultando em polarização espontânea. A estrutura cristalina do BaTiO_3 , figura (17-a), é um arranjo octaédrico de íons de oxigênio em torno a um íon central Ti^{4+} . Acima do ponto de Curie, o íon

move-se em torno de sua posição simétrica, e D com respeito ao campo elétrico E .

1.3.2- Equações da Piezoelectricidade e Eletrostrição

A piezoelectricidade é uma propriedade dos ferroelétricos, assim como de muitos cristais não ferroelétricos, tais como o quartzo, em que as estruturas cristalinas satisfazem certos critérios da simetria. Isto também vale para certos materiais cerâmicos que tenham uma estrutura conveniente ou exiba uma polarização espontânea líquida.

O fenômeno da piezoelectricidade foi descoberto em 1880, em cristais de quartzo pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. Este efeito implica que a tensão mecânica aplicada criará uma polarização total, portanto uma voltagem através do material. Este é o chamado “efeito piezoelectrico direito”, como esquematizado na [figura \(19-a\)](#). Posteriormente, em análises termodinâmicas, Gabriel Lippmann em 1881 previu a existência do “efeito piezoelectrico inverso” [figura \(19-b\)](#), que consiste no aparecimento de uma deformação do material quando submetido a um campo elétrico, efeito este que tem sido o foco de muitos estudos nos últimos anos [40]. Para saber se um material é piezoelectrico, devemos analisar sua distribuição de carga microscópica e verificar se a deformação estrutural leva ao aparecimento de uma polarização elétrica. Por exemplo, a distribuição de carga na [figura \(19-c\)](#) não apresenta polarização elétrica, mas quando esta é deformada como mostrado na [figura \(19-d\)](#), surge uma polarização elétrica e então podemos concluir que o material é piezoelectrico.

O início do desenvolvimento dos materiais piezoelectricos para aplicações tecnológicas pode ser atribuído a Langevin (1921), que em seus primeiros trabalhos desenvolveu um sonar para ser utilizado para detectar submarinos através da reflexão de ondas ultrasônicas. O descobrimento, por Roberts [42], que cerâmicas ferroelétricas de titanato de Bário ($BaTiO_3$) polarizadas apresentam o efeito piezoelectrico deu início a geração das piezocerâmicas.

[J53] Comentário: LIVRO - AN INTRODUCTION TO THE THEORY OF PIEZOELECTRICITY

[J54] Comentário: LIVRO - AN INTRODUCTION TO THE THEORY OF PIEZOELECTRICITY

[J55] Comentário: LIVRO - AN INTRODUCTION TO THE THEORY OF PIEZOELECTRICITY

[J56] Comentário: LIVRO - AN INTRODUCTION TO THE THEORY OF PIEZOELECTRICITY

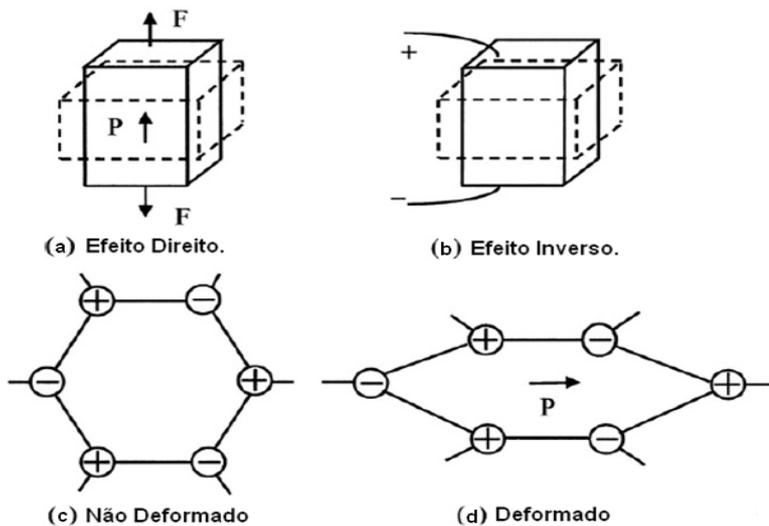


Figura 19- Efeito piezoelétrico macroscópico, a) Efeito direito, b) Efeito inverso, origem do efeito piezoelétrico direito c) Não deformado, d) Deformado [41].

Em geral, ferroelétricos piezoelétricos, como os cerâmicos, têm a vantagem, para uso em transdutores, de apresentar um coeficiente piezoelétrico grande, especialmente perto da temperatura de transição, e alta constante dielétrica que permite um fator de acoplamento eletromecânico próximo à unidade. Em comparação com materiais não ferroelétricos, os ferroelétricos podem ter uma constante de acoplamento alto, mas eles também apresentam perdas dielétricas altas [38].

A direção de polarização em um material piezoelétrico normalmente coincide com a direção do eixo Z. Em um disco de cerâmica piezoelétrica com espessura menor que o diâmetro, a direção do campo elétrico de polarização é ao longo da espessura. Um sistema ortogonal de eixos X, Y e Z, junto com um pequeno cubo sólido de material piezoelétrico de faces 1, 2 e 3 perpendiculares a X, Y e Z respectivamente, é ilustrado na Figura 20.

Uma força aplicada a uma das faces do cubo pode ser decomposta ao longo dos eixos X, Y e Z, ou nas forças de cisalhamento 4, 5 e 6, atuando ao redor dos eixos 1, 2 e 3. Um campo elétrico aplicado ao cubo pode ser decomposto em suas componentes ao longo dos eixos X, Y e Z, e qualquer

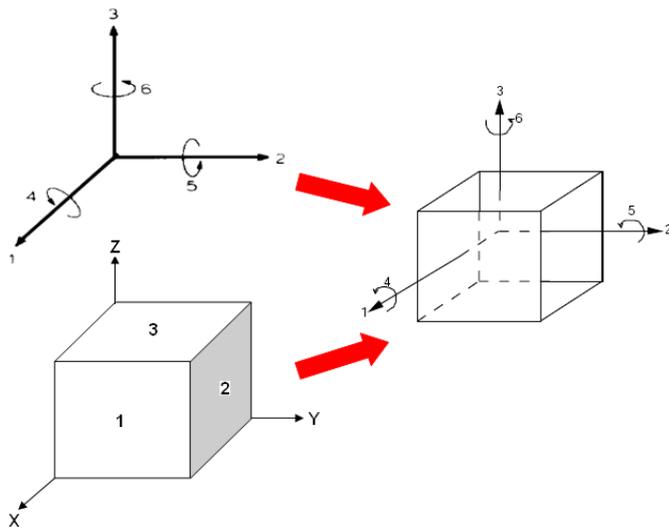


Figura 20- Notação de eixos para um sólido de cerâmica polarizada.

carga resultante deste campo ou do efeito piezoelétrico aparecerá nas faces 1, 2 e 3.

Como resultado da aplicação de uma força há seis maneiras pelas quais uma deformação pode ocorrer, isto é, tração ou compressão ao longo dos três eixos ou cisalhamento ao redor dos eixos.

Pode-se considerar um disco de cerâmica piezoelétrica com eletrodos metálicos depositados em ambas as faces planas, como um capacitor: a cerâmica representa o dielétrico e os eletrodos as placas. Definindo da equação para dielétricos comuns temos;

$$C = \frac{K\varepsilon_r A}{t} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{t} = \frac{\varepsilon A}{t} \quad (19)$$

e

$$Q = CV = \frac{\varepsilon AV}{t} \quad (20)$$

Onde:

C = capacitância

A = área do eletrodo do capacitor

ϵ_r = constante dielétrica relativa

ϵ_0 = constante dielétrica do ar = 8.85×10^{-12} Faraday / metro

ϵ = constante dielétrica

V = tensão elétrica

t = espessura do dielétrico

Q = carga

Igualmente, podemos definir o deslocamento elétrico (D) como a densidade de carga, ou a relação de carga para a área do capacitor, [43].

$$D = \frac{Q}{A} = \frac{\epsilon V}{t} \quad (21)$$

Definindo o campo elétrico (E) e o deslocamento elétrico como:

$$E = \frac{V}{t} \quad (22)$$

e

$$D = \epsilon E \quad (23)$$

Estas equações representam o comportamento de dielétricos isotrópicos. A cerâmica piezoelétrica no estado não polarizado é isotrópica. Passa a ser anisotrópica quando é polarizada. Em um material anisotrópico, tanto o campo elétrico quanto o deslocamento elétrico precisam ser representados por vetores com três dimensões em uma maneira semelhante ao vetor de deslocamento mecânico. Sendo então a polarização P_i (Cm^{-2}) que é induzida em um isolante, material polarizável (um dielétrico) através de um vetor de campo elétrico E_i (Vm^{-1}), é dada por:

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (24)$$

Onde χ_{ij} (Fm^{-1}) é o tensor de segunda ordem conhecido como susceptibilidade elétrica do material. A relação é válida só para materiais lineares ou em um limite linear para os materiais não lineares e, em geral, P_i depende de termos de ordem superior do campo [44]. A densidade de carga da superfície total que é induzida no material por um campo aplicado é dado pelo vetor de deslocamento elétrico, D_i (Cm^{-2}):

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i \quad (25)$$

Onde

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ (permissividade elétrica do vácuo)

Assim de (24) e (25) temos que

$$D_i = \epsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \epsilon_0 \delta_{ij} E_j + \chi_{ij} E_j = (\epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \epsilon_{ij} E_j \quad (26)$$

Onde:

i = direção do vetor deslocamento elétrico

j = direção do vetor campo elétrico

ij = vetor referente à direção elétrica e a direção mecânica respectivamente.

Também $\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}$ é a permissividade dielétrica do material e δ_{ij} é o delta de Kronecker's ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$, $\delta_{ij} = 0$, para $i \neq j$). Para muitos materiais ferroelétricos $\epsilon_0 \delta_{ij} \ll \chi_{ij}$ e $\epsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$. Na prática, a permissividade dielétrica relativa, $k_{ij} = \epsilon_{ij} / \epsilon_0$, também conhecido como constante dielétrica do material, é mais freqüentemente usada que a permissividade dielétrica.

Na cerâmica polarizada, o deslocamento elétrico ocorre sempre em paralelo ao campo elétrico. Assim cada vetor de deslocamento elétrico, D_i , é igual à soma dos vetores de campo elétrico, E_j , multiplicados pelas constantes dielétricas correspondentes, ϵ_{ij} , [43, 45]:

$$\begin{aligned} D_1 &= \epsilon_{11} E_1 + \epsilon_{12} E_2 + \epsilon_{13} E_3 \\ D_2 &= \epsilon_{21} E_1 + \epsilon_{22} E_2 + \epsilon_{23} E_3 \\ D_3 &= \epsilon_{31} E_1 + \epsilon_{32} E_2 + \epsilon_{33} E_3 \end{aligned} \quad (27)$$

A maioria das constantes dielétricas para a cerâmica piezoelétrica polarizada (ao contrário dos cristais piezoelétricos isotrópicos) é igual a zero. As constantes diferentes de zero são, [43]:

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$$

As equações constitutivas que descrevem o comportamento do material piezoelétrico incluem a deformação mecânica (*strain*) e o deslocamento elétrico

nas três direções ortogonais causados pelo efeito de um campo elétrico aplicado ou da tensão mecânica aplicada (*stress*), [46, 47].

$$\{D\} = [\varepsilon]T \{E\} + [d] \{S\} \text{ (Efeito piezoelétrico direto)} \quad (28)$$

$$\{S\} = [d] \{E\} + [s]E \{T\} \text{ (Efeito piezoelétrico inverso)} \quad (29)$$

Onde:

$\{D\}$ = Vetor deslocamento elétrico ou densidade de fluxo elétrico

$[\varepsilon]$ = Matriz dielétrica ou permissividade elétrica

$\{E\}$ = Vetor campo elétrico

$\{S\}$ = Tensor deformação mecânica

$[d]$ = Constante piezoelétrica

$\{T\}$ = Tensor tensão mecânica

$[s]$ = Matriz constante elástica ou compliância elástica (relaciona tensão mecânica, deformação mecânica e o campo elétrico aplicado)

Um tensor normalmente é utilizado para relacionar matematicamente propriedades físicas. O sobrescrito é usado para indicar que uma propriedade é medida enquanto outra é mantida constante. Os subscritos relacionam as direções das variáveis elétrica (campo elétrico ou deslocamento dielétrico) e mecânica (tensão de tração ou de compressão).

A isotropia inicial da cerâmica piezoelétrica é alterada na direção do campo elétrico de polarização, mantendo, porém, a isotropia nos planos normais a ele. Os elementos de simetria das cerâmicas ferroelétricas polarizadas são: 1 eixo de rotação de ordem infinita na direção da polarização e infinitos planos paralelos a ele, como planos de reflexão.

Após a polarização, em relação às constantes elásticas, elétricas e piezoelétricas, a simetria da cerâmica é cilíndrica (classe ∞ mm, infinitos eixos de rotação) independentemente da classe a que sua célula unitária pertença. A matriz de estados é equivalente à da classe 6mm do sistema hexagonal, onde apenas 10 termos são diferentes de zero, [46, 47].

A eletrostrição descreve a deformação induzida por um campo elétrico [48]. Embora, o termo é mais freqüentemente usado para referir-se a uma

mudança na deformação como uma função quadrática do campo elétrico aplicado [5], como pode se observar na Figura 21, se um campo elétrico E_i é aplicado sobre um material, a deformação eletrostritiva x é definido por:

$$x_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad (30)$$

Onde

M_{ijkl} = componentes de tensor de ordem quatro (coeficientes eletrostritivos)

Assim, o efeito eletrostritivo pode se expressar em termos do vetor da polarização induzida. Da equação (18) e (30) pode-se obter:

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (31)$$

Onde Q_{ijkl} e M_{ijkl} relacionam-se por:

$$M_{ijkl} = \chi_{km} \chi_{ln} Q_{ijkl} \quad (32)$$

O efeito eletrostritivo está presente em todo o material, sem importar a sua simetria [44].

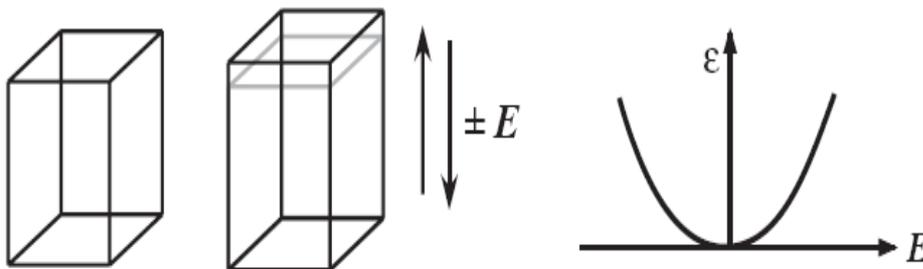


Figura 21- Eletrostrição é uma relação quadrática entre a deformação e campo elétrico.

Em materiais ferroelétricos, a polarização em campos intensos é uma função não linear do campo elétrico de modo que (30) e (31) não podem ser válidos. Em resultados experimentais mostra-se que (30) influencia só em campos fracos, enquanto (31) é sempre válido para o efeito eletrostritivo puro [44]. Isto sugere que (31) é uma maneira mais constante de descrever o efeito eletrostritivo em materiais dielectricamente não lineares.

CAPÍTULO 2- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão descritas todas as etapas envolvidas nas sínteses e caracterizações das amostras cerâmicas de manganita de lantânio dopada com bário ($La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$) e titanato de bário ($BaTiO_3$). Adotaram-se diferentes rotas de sínteses para a obtenção destas cerâmicas e também para os compósitos, os quais serão discutidos em detalhes a seguir. O sistema estudado foi obtido tomando-se como referência o método dos precursores poliméricos, baseado no método desenvolvido por Pechini. Os corpos cerâmicos são sinterizados e, após isto, são caracterizados em relação as suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas.

Os detalhes de cada etapa estão descritos nas seções seguintes, nas quais descrevemos primeiro o $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ (LBMO), seguidamente do $BaTiO_3$ (BTO) e por fim o compósito $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3 / BaTiO_3$.

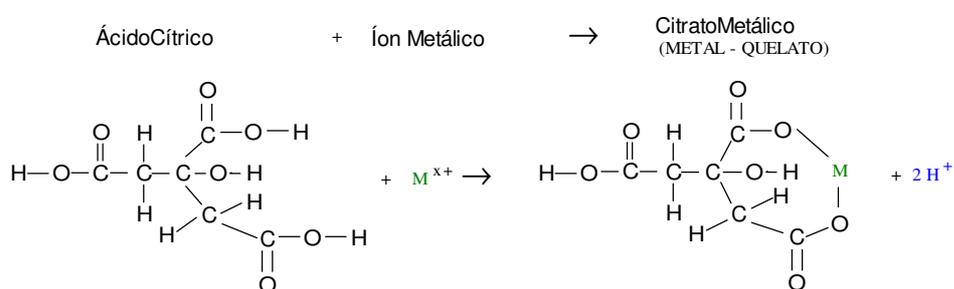
Antes de focarmos as propriedades do composto de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$, e $BaTiO_3$ devemos conhecer em detalhe as técnicas para suas preparações, já que estas propriedades dependem diretamente dos passos de síntese empregados. As amostras foram preparadas de acordo com a técnica desenvolvida por Pechini, sobre a qual será feita uma breve descrição do método de síntese empregada no preparo das amostras estudadas neste trabalho.

2.2- MÉTODO DE PECHINI

O método de Pechini [49] é o processo baseado na habilidade de formação de complexos metálicos assim como na reação de desidratação de um ácido polihidroxicarboxílico (ácido cítrico, no nosso caso) e um poliálcool

(etilenoglicol). A reação de esterificação se produz devido ao aquecimento do ácido cítrico com o etilenoglicol, o qual vai produzir uma longa resina de poliéster, assegurando uma distribuição homogênea dos constituintes dos íons metálicos, como pode ser observada na figura 22. Muitos íons metálicos formam complexos muito estáveis de quelatos com ácido cítrico, já que o ácido cítrico é um composto polibásico tendo 3 grupos de ácido carboxílico e um grupo alcoólico em uma molécula.

Primeira Etapa



Segunda Etapa

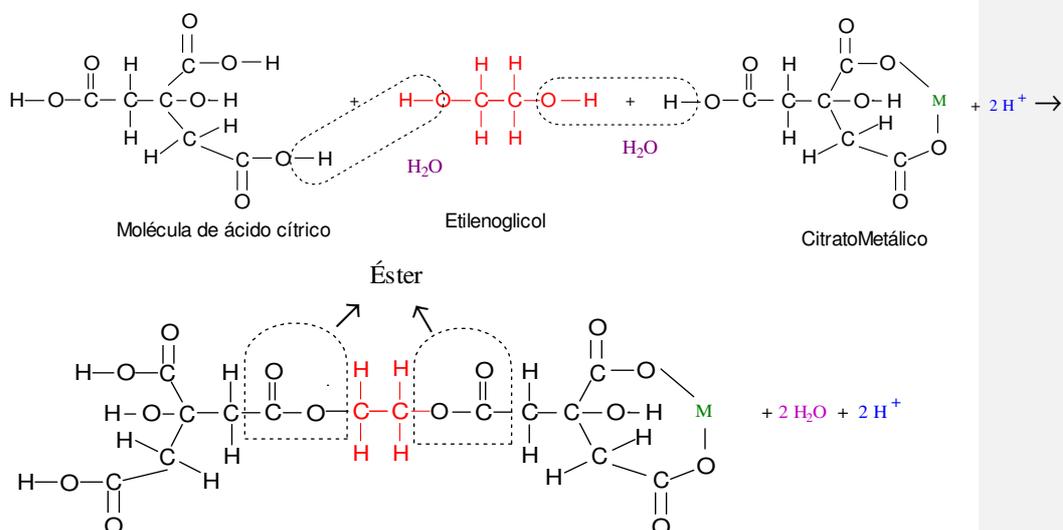


Figura 22- Reações da formação de precursores no método de Pechini.

A esterificação do ácido cítrico é produzida facilmente na presença do etilenoglicol em temperaturas entre 80 °C e 100 °C. O resultado do produto do éster contém 2 grupos do álcool hidroxil (OH) e 2 grupos de ácido carboxílico (-COOH) o qual pode reagir com outro ácido cítrico ou etilenoglicol e assim, formar uma grande molécula.

A idéia fundamental do método de Pechini consiste em obter uma resina polimérica formada por moléculas poliméricas nas quais os cátions estejam uniformemente distribuídos. Então é de fundamental importância ter um precursor polimérico com a estequiometria dos metais exatamente igual a dos multicomponentes dos óxidos finais.

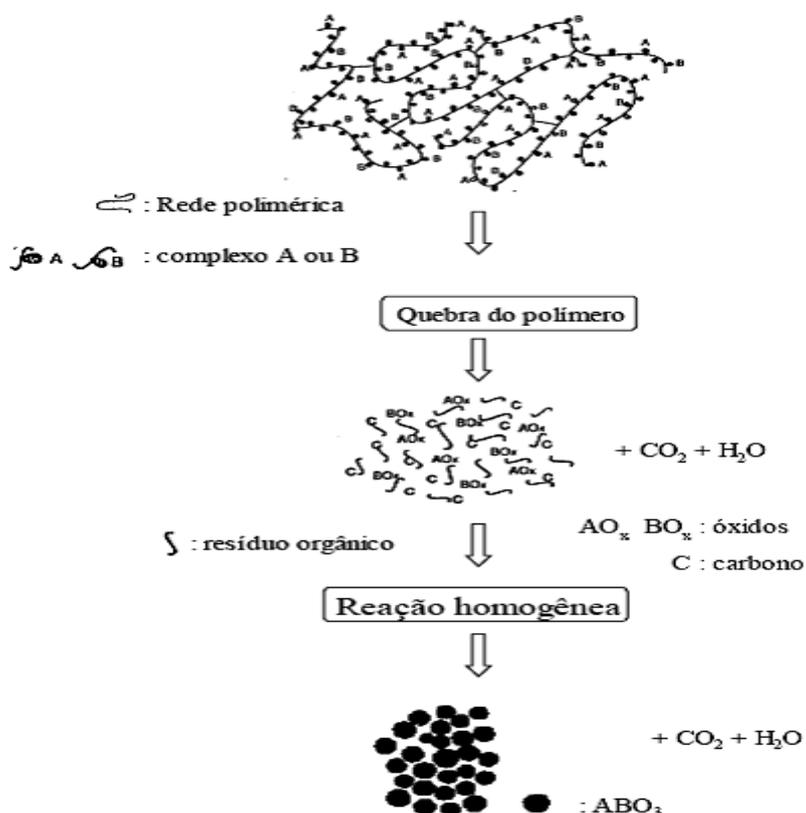


Figura 23- Seqüência dos processos para a formação de óxidos pelo método de Pechini [49].

Uma vez obtida a resina, esta é levada a altas temperaturas (>300°C) para a quebra do polímero, após a qual é obtido um pó extremamente fino e

homogêneo, com a estequiometria desejada. Uma calcinação final é necessária para a oxidação de todas as substâncias orgânicas que serão eliminadas com o tratamento térmico. Um esquema do método dos precursores poliméricos é mostrado na figura 23.

A principal vantagem deste método é a formação de materiais cerâmicos com tamanhos de partículas nanométricas e com alta homogeneidade, sem a necessidade da aplicação de tratamento térmico em diferentes atmosferas ou outras condições especiais.

O processo descrito acima pode ser empregado na síntese tanto da manganita quanto do $BaTiO_3$. Os pós obtidos serão caracterizados e darão origem a amostras de fase pura ($La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $BaTiO_3$). Para a preparação das amostras compósitas, misturaremos diferentes proporções de $(LbMO)_y/(BTO)_{1-y}$, $y=10\%$ e 25% em massa. Isto será feito de duas formas distintas. No primeiro caso os pós nanoparticulados de ambos os óxidos serão simplesmente misturados, enquanto que para a segunda amostra se colocará os pós de cada fase em camadas, formando um compósito laminado nas proporções de $(LbMO)_z/(BTO)_{1-z}$ $z=25\%$, 50% e 75% , de porcentagem em massa. Estas misturas de pós serão prensadas e submetidas a diferentes processos de sinterização buscando otimizar o acoplamento mecânico entre os grãos, mas sem permitir grande difusão atômica entre os mesmos, evitando a formação de fases indesejadas nesses grãos.

2.3.- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM BÁRIO

2.3.1.- Preparação da Resina Polimérica

As amostras foram preparadas seguindo a técnica mencionada anteriormente, todos os reagentes utilizados durante a etapa de síntese das resinas poliméricas são de grau de pureza analítico. Suas fórmulas químicas, assim como os fornecedores e respectivos graus de pureza, são descritos na tabela 1.

As soluções precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas considerando-se a seguinte estequiometria: $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, com x assumindo os valores 0,2 ou 0,3. Para isto, inicialmente, buscou-se o melhor reagente para o dopante indicado (bário), para preparar a solução precursora. Foram testados o carbonato de bário, o acetato de bário e o nitrato de bário como mencionado na tabela 1. A escolha do carbonato de bário como fonte de íons Ba^{2+} , foi devido a sua solubilidade em solução de água destilada e ácido cítrico, e também pela fácil eliminação dos íons de carbonato por aquecimento.

O procedimento básico para o preparo desta solução constituiu-se em dissolver o ácido cítrico em um volume de água destilada de 80 mL a uma temperatura aproximada de 80 °C, sob constante agitação. A seguir, mantendo-se as mesmas condições, se adicionou carbonato de manganês, bário e lantânio em diferentes proporções, de modo que ao final fossem obtidas resinas com diferentes relações molares entre esses cátions. É importante ressaltar que a relação molar entre esses cátions sempre foi mantida em 1:1 (Ba/La : Mn), e obedecendo a relação de 1 mol $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ para 4 moles de ácido cítrico.

Após a completa dissolução dos cátions metálicos envolvidos, adicionou-se um volume de 3,74 mL de etilenoglicol à solução, para o composto com $x = 0,2$. Posteriormente, aumentou-se gradualmente a temperatura até 85 °C para promover as reações de poliesterificação e evaporação do excesso de água, obtendo-se dessa forma uma resina de aspecto viscoso e transparente.

Nesta etapa do trabalho, preparamos inicialmente as manganitas com x igual a 0,2 e 0,3, mantendo o pH da solução fixo. Assim, para a manganita com x igual a 0,2, a fim de verificar a influência do pH na síntese dos pós e nas propriedades magnéticas das manganitas, repetimos o mesmo processo, mas modificando o pH das soluções pela adição de etilenodiamina à solução. É conhecido que a morfologia dos carbonatos metálicos sintetizados pelo método sol-gel dependem em grande medida dos íons H^+ ou OH^- em que o sol determina a polimerização do metal – oxigênio. A variação do pH na solução

[C57] Comentário: Carbonatos?

precursora afeta a hidrólises e o comportamento da condensação da solução durante a formação do gel e isto influencia na sua morfologia [50].

A partir disto, foram preparadas soluções com pHs variando de 0 até 6. Para o pH igual a 0 e 5 não houve adição de fases secundárias, já para pH 4 e 6 houve pequenas adições de fases adicionais. Com este controle de pH, buscou-se que a quelação dos cátions (Ba, La) em solução, ocorresse de maneira homogênea.

O reagente de carbonato de lantânio ($La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$) apresenta um comportamento higroscópico, isto é, o seu teor de umidade são fortemente influenciadas pela umidade relativa ao ambiente em que está colocada. Por conseguinte, antes de cada processo de sínteses o reagente é colocado na estufa a $120^\circ C$ por um tempo de 1 hora. Assim devido a este comportamento higroscópico as amostras serão colocadas no dessecador depois de cada estudo da amostra (DRX, densificação, propriedades elétricas e magnéticas).

Tabela 1- Reagentes utilizados na síntese da manganita dopada com bário.

Compostos	Nomenclatura	Fornecedor	Pureza (%)
Carbonato de Lantânio	$La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$	Aldrich	99, 9
Carbonato de Bário		Mallinckrodt	99, 9
Acetato de Bário*	$BaCO_3$	Synth	99
Nitrato de Bário*		Ecibra	
Carbonato de Manganês	$MnCO_3$	Mallinckrodt	99, 9
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	J. T. Baker	
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	J. T. Baker	99, 9
Ácido Nítrico	HNO_3	Quemis	65

(*) As nomenclaturas não foram colocadas devido a que o trabalho se baseou estritamente na utilização do carbonato metálico de bário.

[C58] Comentário: Aqui está faltando a medida de raio-x que dá suporte a esta afirmação. Acho que se deveria ir colocando as medidas apropriadas para a discussão de cada seção conforme a discussão vai progredindo, ao invés de deixá-las todas concentradas e agrupadas no fim.

[C59] Comentário: Colocar fórmulas para o acetato e nitrato de bário também?? Se o carbonato de lantânio é higroscópico, foi tomado algum cuidado para se obter a estequiometria correta? A discussão deste tipo de cuidado enriquece bastante a tese.

2.3.2.- Etapas de Pré-calcinação e Calcinação

A pré-calcinação e a calcinação foram feitas com o objetivo de estabilizar a estrutura cristalina dos compostos de LBMO. Após a obtenção da solução precursora, a resina polimérica foi submetida a uma pré-calcinação de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e com uma taxa de resfriamento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente. O processo de pré-calcinação foi no sentido de fazer a medida de dilatométrica com o objetivo de conhecer alguma transformação de fase e possíveis temperaturas de calcinação [51]. A calcinação tem como finalidade promover a pirólise do poliéster, no qual o polímero pirolisado corresponde a um produto rico em matéria orgânica denominada "puff" que foi desaglomerada mecanicamente utilizando um almofariz e um pistilo, obtendo-se um pó cerâmico de granulometria bastante fina e de cor marrom, em virtude do alto teor de matéria orgânica presente.

O fluxograma representando o procedimento experimental para a obtenção dos pós de LBMO com x igual a 0,2 e 0,3 é representado na figura 24. A temperatura de calcinação de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ para x igual a 0.3 e 0.2 foi obtida a partir dos ensaios de dilatométrica. Em temperaturas entre $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, foi obtida a formação da fase com estrutura tipo perovskita.

[C60] Comentário: Na descrição do método, isso corresponde a queima da matéria orgânica, quebrando as cadeias do polímero. O que resta após o processo é o puff. Não entendo o que a dilatométrica está fazendo aqui. Até poderia ser uma medida termogravimétrica, mas dilatométrica?? E SE foi isso mesmo, então cadê a dilatométrica e as conclusões que se obteve dela?

[C61] Comentário: Novamente, como se obteve estes valores a partir da dilatométrica? Qual o resultado da dilatométrica? Como você o interpreta? Como relacioná-los com a temperatura ideal de sinterização?

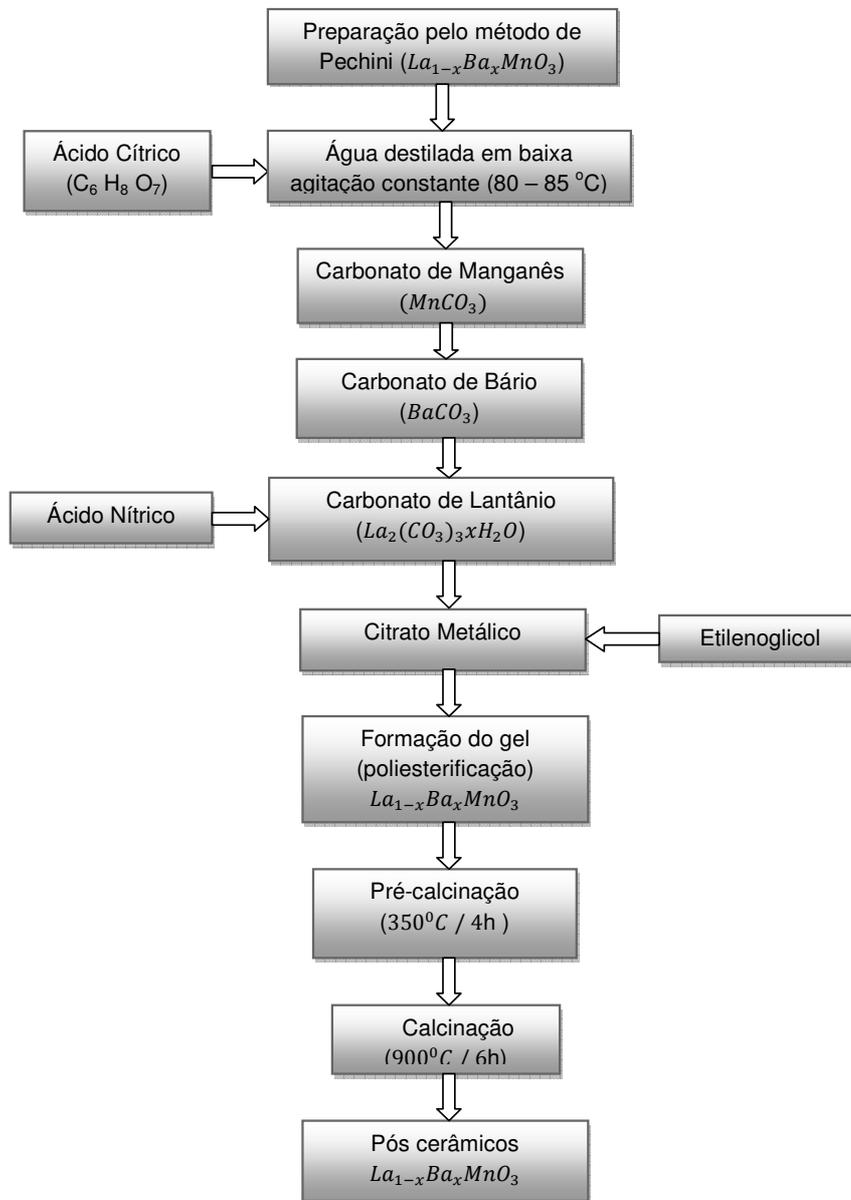


Figura 25- Fluxograma para a obtenção de pós cerâmicos de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$.

Para o processo de pré-calcinação foram feitas as medidas de dilatometria, que serão descritas a seguir.

2.3.3.- Estudos das Condições de Calcinação

Para o estudo da calcinação das amostras $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0, foram realizadas ensaios de retração em corpos de prova, nas temperaturas entre $100\text{ }^{\circ}C$ e $1100\text{ }^{\circ}C$, com a finalidade de obter a melhor temperatura de calcinação, além das diferentes quantidades de fases formadas no processo.

Os gráficos das figuras 25 e 26 mostram os resultados relativos à retração linear em função da temperatura e para o aquecimento e em função do tempo para a isoterma. Observa-se nestes gráficos cinco regiões distintas, cujas retrações e temperaturas estão listadas na tabela 2.

Como pode se observar, para o caso da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ na figura 25 e figura 26, respectivamente, a primeira região abrange desde o início do aquecimento a $100\text{ }^{\circ}C$ até a temperatura indicada na tabela 2. A Tabela 2 apresenta a correspondente retração para cada uma das amostras, obtidas pela intersecção das tangentes da curva. Nesta região, verifica-se uma pequena retração para os dois compostos que pode ser atribuída à acomodação das partículas no estado sólido ou também às reações dos aditivos ($BaCO_3$). Assim a derivada da retração relativa para a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ mostra que a transformação no ponto 1 pode ser atribuído às reações químicas no interior do sistema e não acontece para a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$. Essa afirmação é baseada no comportamento apresentado no gráfico das figuras 25 e 26.

A segunda e a quarta região é marcada por uma grande retração provocada pela formação da fase sólida do composto, sendo mais notável para o composto tipo $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (figura 25). Praticamente neste estágio, a retração depende muito pouco da temperatura, sendo a derivada da retração caracterizada por um aumento rápido de velocidade no processo de reação assim, observam-se dois picos (ponto 2 e ponto 3) para a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ que pode ser atribuído a duas transformações de fase, na faixa de temperatura de $360\text{ }^{\circ}C$ a $560\text{ }^{\circ}C$ e de $625\text{ }^{\circ}C$ a $720\text{ }^{\circ}C$. Entretanto para a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ (figura

[C62] Comentário: Você acha (ou observou no DRX) que a amostra teria inicialmente carbonato de bário presente?

[C63] Comentário: Que transformações de fase?

26), a faixa de temperatura vai de 350 °C a 540 °C e de 620 °C a 720 °C correspondente ao ponto 1 e ao ponto 2 . Nesta segunda região, no início da formação da fase sólida do composto nota-se que a retração é mais baixa em relação à quarta região, sendo a temperatura de retração na segunda região para o composto $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ maior que para o composto $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$.

Na terceira e na quinta região da figura 25 e da figura 26, apresenta-se uma diminuição progressiva da retração, onde se observa que as derivadas da retração relativa destes dois compostos apresentam uma diminuição da velocidade de retração, sendo a quinta região caracterizada pelo final da cristalização do composto, no qual observa-se uma menor retração relativa se comparada com o terceiro estágio.

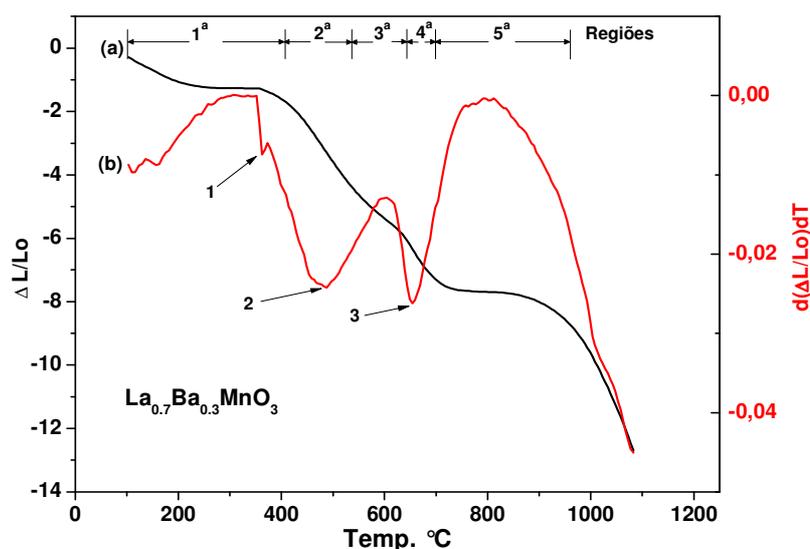


Figura 26- Curvas obtidas por dilatométria para as amostras de $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.

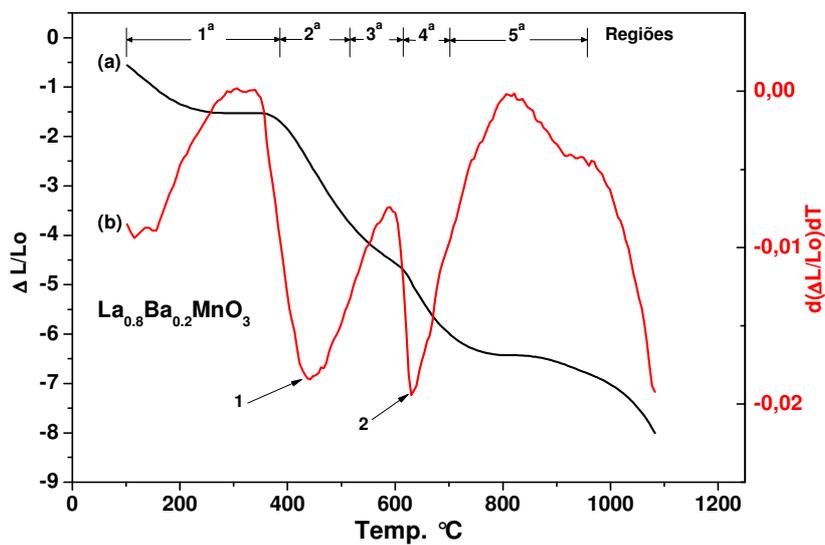


Figura 27- Curvas obtidas por dilatomia para as amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.

Tabela 2- Retração e temperatura das amostras no final de cada região.

Região				Amostra	
				$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$
				Primeira	Retração
	Temperatura	[°C]	405	386	
Segunda	Retração	[%]	4.50	3.90	
	Temperatura	[°C]	535	515	
Terceira	Retração	[%]	5.92	4.65	
	Temperatura	[°C]	643	615	
Quarta	Retração	[%]	7.57	6.34	
	Temperatura	[°C]	697	702	
Quinta	Retração	[%]	7.86	6.51	
	Temperatura	[°C]	956	957	

Portanto, nas figuras mostradas anteriormente observou-se que a curva de retração linear na calcinação das cerâmicas de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ apresentam uma retração parcial em $900\text{ }^{\circ}C$, onde não são observadas reações nas amostras. Sendo a temperatura de sinterização maior que $1000\text{ }^{\circ}C$ a amostra continua retraindo até $1100\text{ }^{\circ}C$, que é a temperatura máxima do ensaio do equipamento. Desta forma, a temperatura de término da retração não pode ser observada. A cerâmica, por sua vez, mostrou maiores temperaturas de retração e não foi possível a determinação da temperatura de retração máxima pela interrupção do ensaio em $1100\text{ }^{\circ}C$.

2.3.4.-Difratograma de Raios X

Para a verificação da cristalização da LBMO e do BTO com estrutura perovskita e da influência do pH na formação de fases da LBMO, utilizou-se difração de raios X (DRX), em um difratômetro DMax/2500PC (Rigaku, Japan), com radiação Cu-K ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$), e com uma variação de 2θ de 5 a 75° e um tamanho de passo de 0.2° segundo. A identificação da formação da fase foi feita comparando estes difratogramas com os observados na literatura e nos gráficos dos arquivos JCPDF do *Match*.

Além da verificação da formação das fases desejadas, seus parâmetros de rede e a possível ocorrência de fases secundárias, a difração de raios-x permite também a estimativa do tamanho dos cristalitos que formam a amostra cerâmica. O tamanho médio do cristalito (D) em uma dada direção hkl pode ser obtido a partir da equação de Scherrer [52, 53]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (33)$$

onde,

D – é o diâmetro médio dos cristalitos (\AA);

k - é o fator de forma, que corresponde a uma constante empírica relacionada com a forma dos cristalitos. No presente trabalho k tem um valor igual a 0,93 [53].

λ - é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, que no presente trabalho é $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$;

θ - é o ângulo de difração de Bragg (rad);

β - é a largura do pico de difração do pó na metade de sua altura de alargamento devido ao equipamento utilizado (rad).

O valor de β é obtido considerando-se a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - B^2}$$

No qual: β_{obs}^2 – representa a largura observada do pico de difração de máxima intensidade da amostras na metade da sua altura (rad).

B – representa a largura observada do pico de difração de máxima intensidade de um material padrão na metade da sua altura (FWHM), que se apresenta próximo ao pico de análise da amostra (rad).

Assim, os tamanhos dos cristalitos foram estimados através da aplicação do método matemático de deconvolução do perfil que apresentasse máxima intensidade, onde a função escolhida foi a Gaussiana, a qual permitiu um bom ajuste ao pico de difração escolhido. Para as amostras de LBMO utilizou-se o pico de difração na direção (110), em virtude de que esse pico atende as premissas necessárias ao procedimento de análise.

Para uma primeira análise dos difratogramas de raios X, verificou-se a influência dos diferentes reagentes na dopagem da manganita de lantânio (carbonato, acetato, nitrato de bário), para o composto de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$, as quais foram obtidos em um meio reacional com pH igual a zero. Para o nitrato de bário constatou-se que na temperatura de calcinação ($900 \text{ }^{\circ}C$) a formação de fase na estrutura tipo perovskita apresentava alguns picos de impureza como pode se observar na figura 27 (b). Por outro lado, para o acetato de bário

não há formação do pico na direção (100) como pode ser vista na figura 27(c), isso pode ser demonstrado mediante a ampliação da região em que se encontra o pico (100), da figura 27. Além disso, observa-se que os picos presentes são de menor intensidade e mais largos que para os demais reagentes, indicando uma pior formação da fase desejada.

Nos processos posteriores de sínteses para a obtenção da manganita de lantânio dopada com bário o reagente utilizado como dopante foi o carbonato de bário, o qual apresenta a formação de fase com estrutura perovskita na temperatura de 900 °C por 6 horas (solução precursora pré-calcinada a 350 °C por 4 horas).

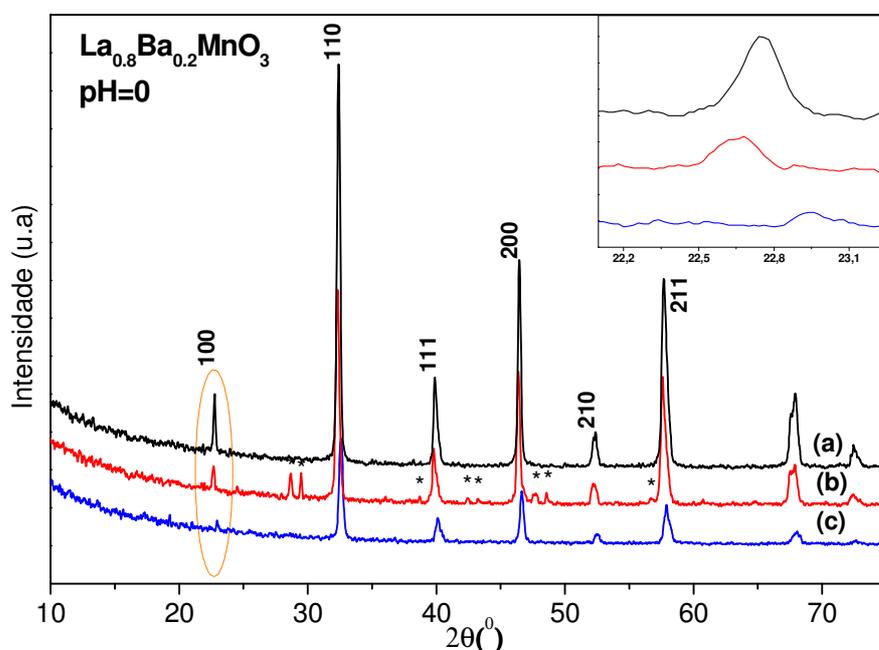


Figura 28- Difratoograma de raios X dos pós de LBMO com pH=0 para diferentes dopantes, obtidos a partir da calcinação do precursor a 900 °C por 6 horas (* pico de impureza), (a) Carbonato de bário, (b) Nitrato de bário, (c) Acetato de bário. Ampliação da região em que se encontra o pico da fase (OMn)

Seguindo o processo em vias da obtenção de um composto com boas propriedades magnéticas de acordo com os objetivos iniciais desejados, e dando-se continuidade ao trabalho, verificou-se a influência do pH nas

propriedades estruturais e magnéticas, como foi explicado na seção 2.3.1. O difratograma referente a estes pós cerâmicos está ilustrado na figura 28, sendo que os mesmos foram obtidos conservando-se as condições de calcinação anteriores, ou seja, a partir de uma pré-calcinação do respectivo precursor a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas e depois a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Pode-se observar que nestas condições de síntese o difratograma das amostras preparadas com pH igual a 0 e igual 5, figuras 28(a) e 28(c) respectivamente, mostram a formação da estrutura cristalina, livre das fases de impureza e com simetria cúbica, entretanto para o pH igual a 4 e igual a 6 (figuras 28(b) e 28(d)) mostram pequenos picos de impureza em $2\theta \approx 28^{\circ}$ e $2\theta \approx 38^{\circ}$ correspondente ao $BaCO_3$ [JCPDF No. 85-720]. A formação de fase de $BaCO_3$ pode ser devido ao resultado da reação entre o $BaO + CO_2$ presente no ar ambiente e também da atmosfera redutora presente durante o processo de combustão devido a presença de materiais orgânicos presentes.

Sobre a calcinação em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, o $BaCO_3$ formado durante a combustão consegue se decompor, e portanto, toda a manganita de lantânio dopada com bário calcinado mostra uma fase cúbica livre de impureza de $BaCO_3$, enquanto que o composto primário da manganita de lantânio ($LaMnO_3$) transforma-se para uma fase romboédrica. É conhecido que a morfologia dos carbonatos metálicos sintetizados pelo método sol-gel depende em grande medida dos íons H^+ ou OH^- assim, o processo sol determina a polimerização da liga metal – oxigênio. A variação do pH na solução precursora afeta a hidrólise e o comportamento da condensação da solução durante a formação do gel influenciando na morfologia estrutural como mencionado por Rizwan e colaboradores [54].

[C64] Comentário: Os ângulos tem valores assim redondos? Não seriam, por exemplo, $28,153^{\circ}$? Isso faz muita diferença em DRX.

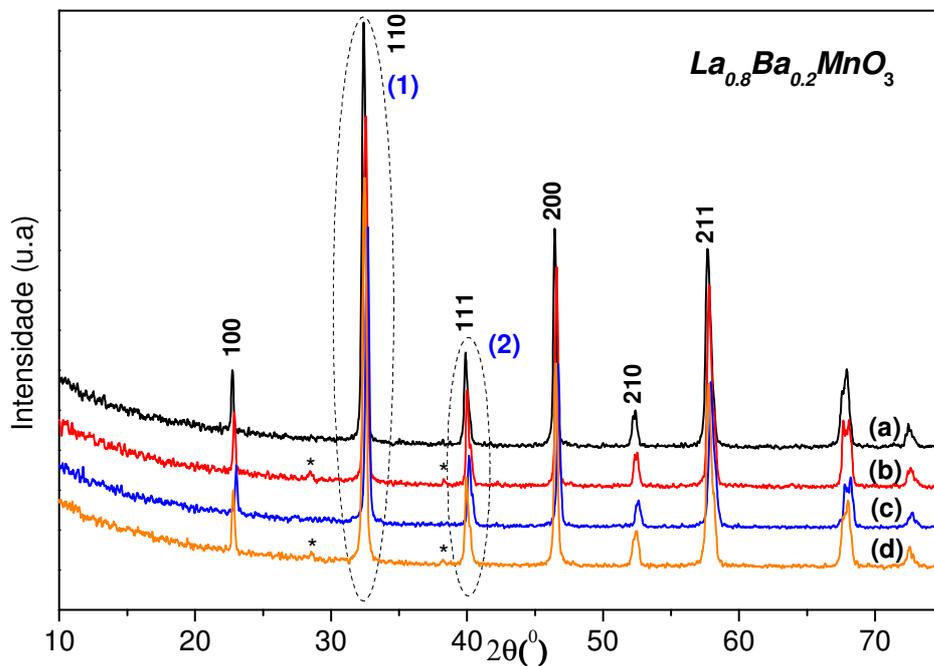


Figura 29- Difratoograma de raios X dos pós da LBMO para diferentes concentrações de pH no processo de síntese, obtidos a partir de calcinação a 900 °C por 6 horas (* pico de impureza), (a) pH=0, (b) pH=4, (c) pH=5 e (d) pH=6.

A influência do pH na estrutura cristalina do material é observada mediante uma ampliação da região (1) em que se encontra o pico (110), vista na figura 29 e na região (2), onde se encontra o pico (111). A etilenodiamina foi adicionada como um agente de poliesterificação, além disso, funciona como controle do pH. A adição de etilenodiamina gera uma distorção da fase da estrutura perovskita como pode ser observada na figura 30, assim, a etilenodiamina influencia nas propriedades estruturais e magnéticas do material sobre as quais se discutirá mais **diante**.

[C65] Comentário: O problema é a adição da etilenodiamina ou a variação do pH? Se eu controlasse o pH com outra base, eu teria o mesmo problema?

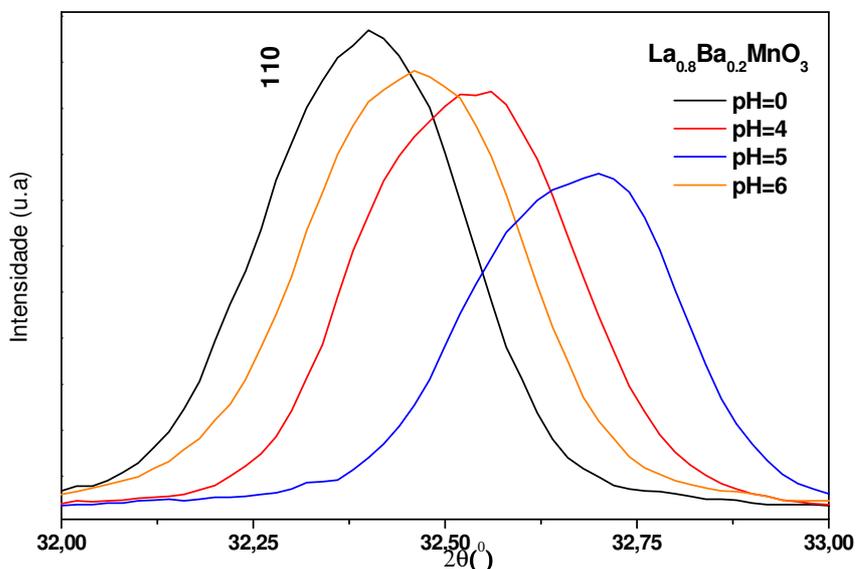


Figura 30- Ampliação da região em que se encontra a direção (110).

Na figura 29, verifica-se que no meio reacional constituído com pH diferentes e calcinados em 900°C por 6 horas, a ampliação e superposição do difratograma na direção (110), demonstra claramente um aumento da largura a meia altura (FWHM) e uma mudança do pico de difração (110) em direção a um ângulo maior. O tamanho do cristalito foi calculado baseado na largura do maior pico pertencente à fase perovskita de cada difratograma. A largura do pico foi medida com a ajuda do *software Match* (Phase Identification from Powder Diffraction) para análise de difratogramas de raios-X, que mediante ajuste por *Perform profile fitting* reconhece e calcula os dados de cada pico, tais como posição exata, largura a meia altura e intensidade relativa, entre outros. Nota-se que ao se utilizar somente o pico da fase perovskita, o cálculo não deveria levar em conta os tamanhos de outras partículas correspondentes a fases impuras presentes na amostra, mas só das partículas de interesse. No entanto, uma análise mais detalhada destes resultados, revela contradições entre os resultados do tamanho do cristalito pela fórmula de Scherrer, descritos anteriormente, e o tamanho de partículas de algumas amostras feitas por MEV e FEG [55], que serão discutidos mais diante.

A tabela 3 apresentam os resultados de tamanho médio de cristalitos dos pós de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ em várias concentrações de pH dada pela fórmula de Scherrer. Observa-se que através dos valores obtidos para diferentes concentrações de pH no sistema estes apresentam resultados aleatórios, que podem ser explicados analisando o difratograma de raios-X.

O pico principal da fase perovskita, de fato, parece muito largo, o que é facilmente associado com um tamanho de cristalito muito pequeno, embora quando exista uma mudança em direção do ângulo maior, o tamanho de cristalito torna-se muito grande, isto pode ser verificado nos análises de MEV e FEG. Assim, esse difratograma apresenta impurezas, levando a possíveis solapamentos de picos pertencentes às várias fases co-existent na amostra. Na figura 29 pode se observar que as amostras com pH igual a 0 e 5 são as que apresentam intensidades maiores e deslocamento no sentido de maior ângulo, sendo a largura a meia altura (FWHM) maior. A mesma concentração de pH na figura 28 não apresenta impurezas nestas condições e aplicando a fórmula de Scherrer obtém-se o tamanho de cristalito mostrado na tabela 3. Nota-se que na ausência de impureza existe um incremento do tamanho de cristalito como pode ser vista nas imagens do FEG nas figuras 32 e 34. Por outro lado para o pH igual a 4 e a 6 existem pequenas impurezas que possivelmente seja a causa da diminuição do tamanho de partículas.

É verificado também que dentro da faixa de concentrações de pH o comportamento e evolução dos cristalitos não é linear. Assim pode-se observar que o tamanho dos cristalitos está na faixa de 28 e 33 nm, o que confirma o caráter nanométrico desses sistemas.

Tabela 3- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ nas diferentes concentrações de pH.

pH	Tamanho de cristalito (nm)
0	32, 1819
4	28, 6035
5	33, 5904
6	28, 2362

[C66] Comentário: Não sei se concordo com isso, precisamos ver isso com calma.

Assim, verifica-se que o decremento do pH permitirá a formação da fase do pico na direção 110 como pode-se observar na figura 30.

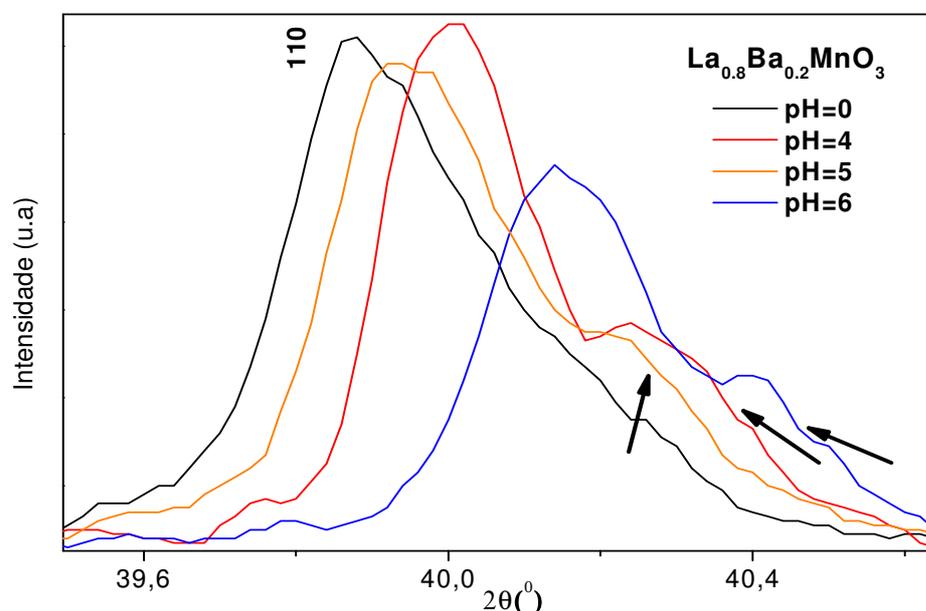


Figura 31- Ampliação da região em que se encontra na direção 111 região (2).

Considerando o análise da influência do pH na $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e tomando-se como referência os difratogramas de raios X, foi considerado conveniente trabalhar o composto $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, sendo o reagente dopante o carbonato de bário e as condições reacionais em pH igual a zero

Realizou-se a caracterização da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, onde o difratograma de raio-X é mostrado na figura 31 em superposição com $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, e onde pode se observar um ligeiro deslocamento para valores maiores de 2θ , indicando que o parâmetro de rede aumenta com o incremento do conteúdo de bário. Este aumento é causado pelo tamanho iônico maior do íon de Ba^{2+} (1.61 Å) em comparação com o íon La^{3+} (1.36 Å). Esta mudança também confirma a acomodação do íon de Ba^{2+} dentro da estrutura cristalina.

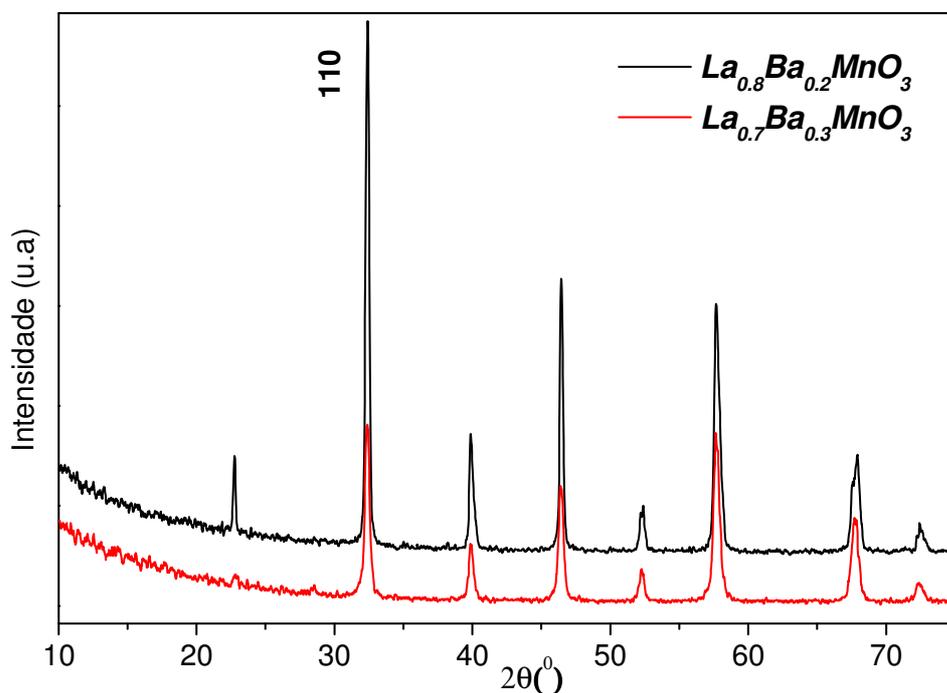


Figura 32- Difratoogramas de raios X dos pós de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ para $x=0.3$ e $x=0.2$ onde o $pH=0$, são obtidos a partir da pré-calcinação do precursor em $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas e $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

Os resultados de tamanho médio de cristalito serão apresentados considerando a formula de Scherrer, mencionado anteriormente.

Tabela 4- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com $pH=0$, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

	Concentração (%)	FWHM ($^\circ$)	Tamanho de cristalito (nm)
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	30	0,3749	22,0859
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$	20	0,2573	32,1819

Verifica-se que para os compostos estudados com baixo teor de bário, nota-se uma diminuição significativa no tamanho médio dos cristalitos na mesma temperatura ($900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas), o que é um indicativo que o aumento do tamanho de cristalito aumenta o tamanho de partícula, isto verifica-se mediante as imagens da figura 36.

[C67] Comentário: Não entendi o que você quis dizer com isso.

Comportamento similar obtido por [56], que realizaram a síntese de pós nanocristalinos de $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) pelo método de combustão verificou-se o crescimento dos valores médios do tamanho do cristalito com o aumento do teor de bário, onde o tamanho está na faixa de 33 – 45 nm. Embora mediante métodos precursores poliméricos o tamanho tenha sido menor, na faixa de 22 nm a 33 nm após a aplicação da fórmula de Scherrer. Na prática os tamanhos reais da partícula para a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH igual a 0 é de 72 nm e 90 nm respectivamente. Então podemos dizer que um aumento no tamanho de cristalito indica um aumento do tamanho de partícula.

2.3.5.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e FEG

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia e a distribuição dos tamanhos das partículas nos pós nanoparticulados, além de contribuir para a observação da microestrutura das cerâmicas na calcinação e após a sinterização. Para a observação das imagens obtidas por FEG das cerâmicas foi necessário realizar um recobrimento de ouro de 6 nm e contatos de prata, para que as superfícies das amostras se tornassem condutoras. As imagens das superfícies polidas das cerâmicas foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), marca (Zeiss DSM940A).

Para a realização das medidas de MEV se fez o processo de polimento mediante o seguinte procedimento:

- Embutimento da pastilha, utilizando resina de poliéster e um catalisador;
- Polimento mediante o uso da lixa na ordem de N° 350, 600 e 1200, para diminuir riscos na superfície;
- Polimento utilizando pano e pasta de diamante de distintas texturas de $3\mu m$ e $0.25\mu m$, o que permite controlar o tamanho dos buracos induzidos pelo abrasivo;

[C68] Comentário: A imagem é da superfície de fraturas ou de superfícies polidas??

- Tratamento térmico de 0 até 350 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min para remover a amostra da resina;
- Tratamento térmico para a revelação dos grãos em 800 °C por 5 minutos.

Seguido os passos descritos acima, as medidas obtidas por MEV são mostradas nas figuras 32 a 36. As figuras 32, 34 e 36 para as amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0 e 5 e para a amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com pH igual a 0, respectivamente, revelam a fase perovskita em concordância com a literatura [56]. Observa-se nesta seqüência que as amostras apresentam regiões pequenas de cor preta que correspondem à porosidade. Estas regiões de porosas aumentam com o acréscimo do pH e são evidentes nas micrografias feitas por MEV, assim, observa-se que os aglomerados não são distribuídos uniformemente para a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0 (figura 32) e não são observados nas imagens obtidas por MEV para o composto de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 5 (figura 34). Por outro lado, nas imagens obtidas por MEV das amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, pode-se observar que há regiões com maior quantidade de poros na $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ se comparado com a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0, assim, verifica-se uma maior aglomeração no composto $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ que na $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$. A aglomeração é devido ao conjunto formado pelas partículas, quanto menor forem às partículas, maior será a aglomeração, as quais podem ser observadas mediante imagens obtidas por FEG.

Esse problema poderá ser contornado através da realização de um processo de moagem dos pós amorfos no moinho antes da etapa da sinterização, onde vai ser obtido um sistema menos aglomerado com menor tamanho de partícula e, portanto, maior densificação.

Observa-se que os aglomerados das amostras não são uniformes quando as imagens são obtidas por MEV. Uma melhor análises das partículas é obtido mediante as imagens por FEG, na amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 5, observa-se com clareza a forma geométrica das partículas, além disso, há um menor grau na aglomeração com o aumento da concentração de

pH, que é devido ao maior tamanho da partícula, em torno de , do composto. É possível também verificar por intermédio das imagens obtidas por FEG que o aumento do pH não promove um aumento da coalescência das partículas e, por consequência disso, uma diminuição na aglomeração é observada, como pode ser vista na figura 34.

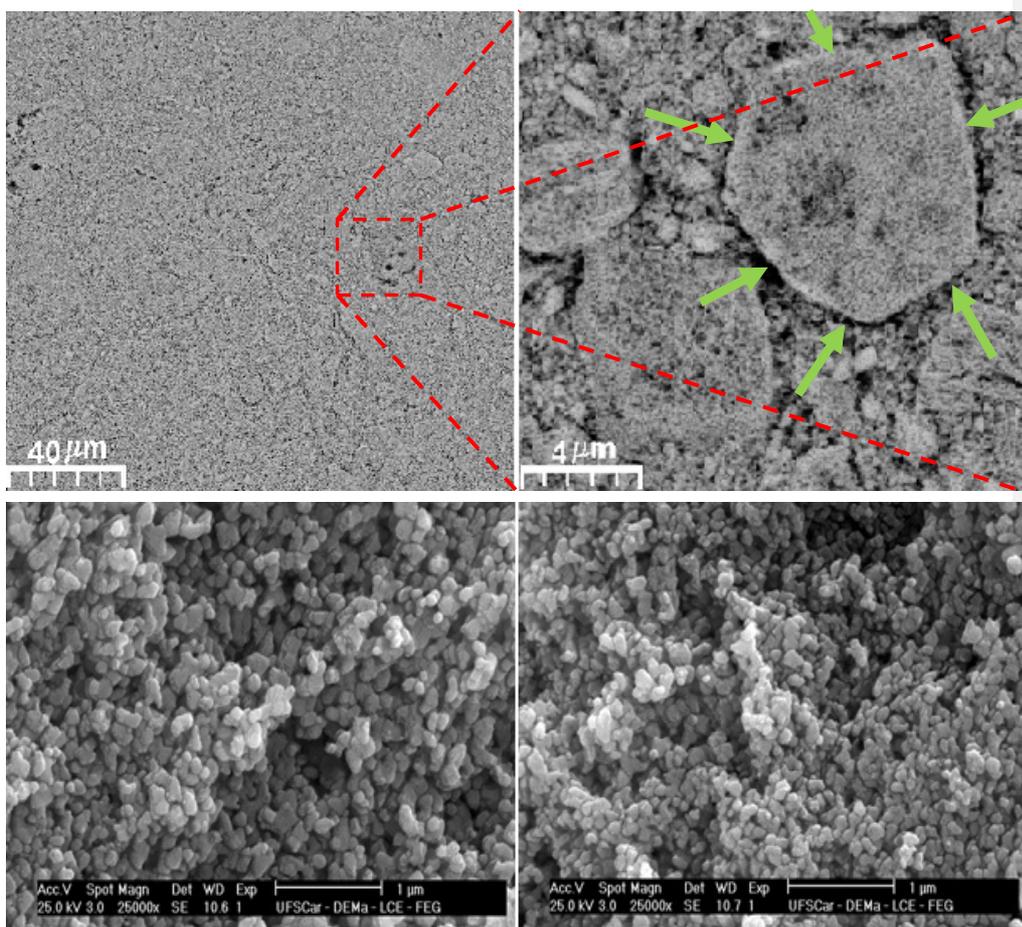


Figura 33- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de em pH=0, calcinado a 900 °C por 6 horas.

Por outro lado, nas amostras de e com pH igual a 0, revela-se com clareza a forma geométrica e os tamanhos de partículas bastantes regulares. O tamanho da partícula de é em

torno de e o da em torno de . O aumento na concentração do bário aumenta a aglomeração, portanto, a densificação diminui. Esta aglomeração pode ser devido às altas pressões de compactação, que fazem com que a área de contato entre as partículas seja maior. Os detalhes da densificação poderão ser vista nas figuras 37 e 38.

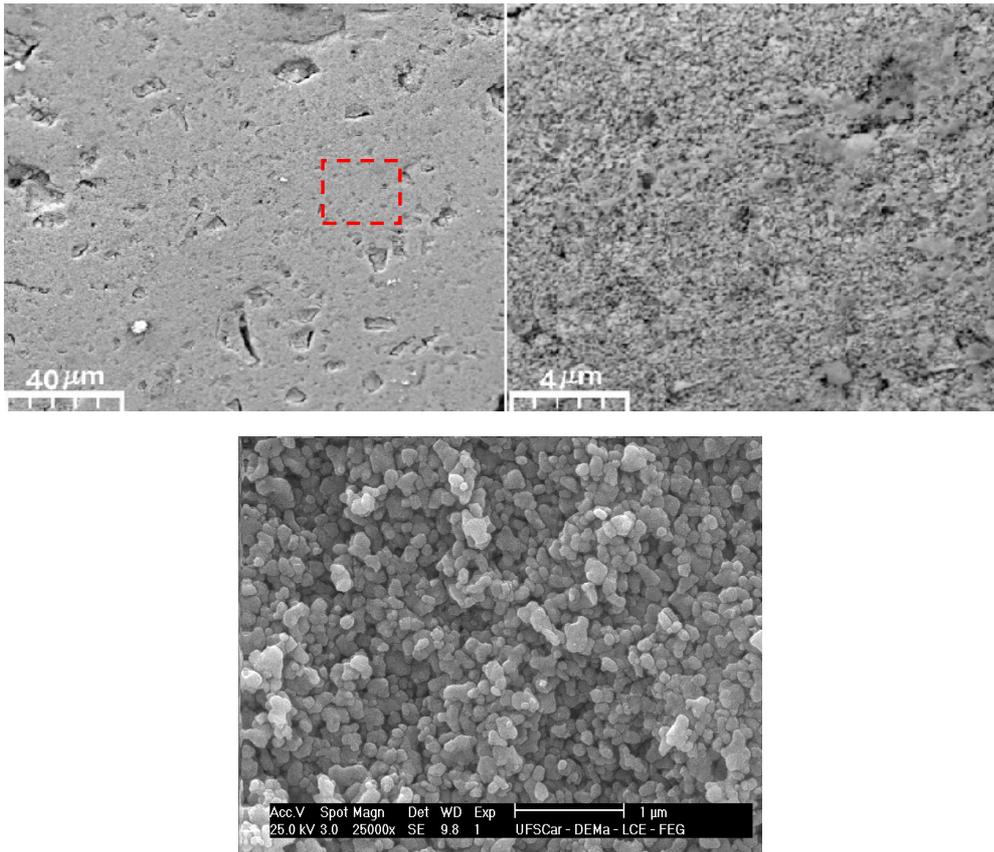


Figura 34- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de em pH=4, calcinado a 900 °C por 6 horas.

Nas amostras com pH igual a 4 e 6 (figura 33 e 35) obtidas por MEV, observa-se uma região de fase formada e a porosidade ou material que não reagiu (presença de fases adicionais), pode-se notar que as amostras são mais porosas se comparadas às amostras das figuras 32 e 34, isto pode ser devido à presença de fases adicionais que ocupam um espaço dentro do material ou devido à concentração de dopagem. Uma análise do tamanho de partícula é

obtida através das imagens de FEG, onde verificou-se que o tamanho das partículas para o pH igual a 4 está na faixa entre 70 nm e 75 nm, e para o composto com pH igual a 6 apresenta um tamanho de partícula na faixa entre 60 nm e 75 nm.

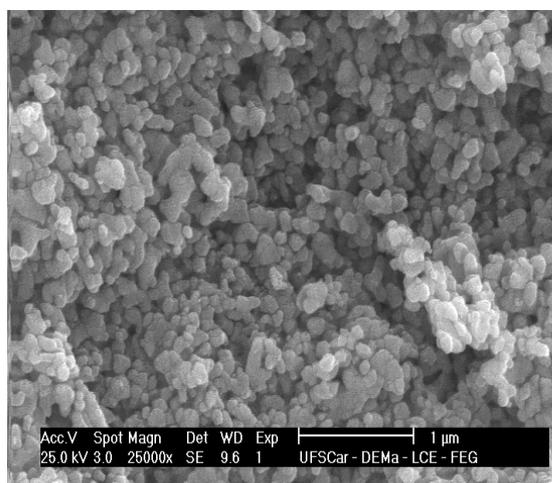
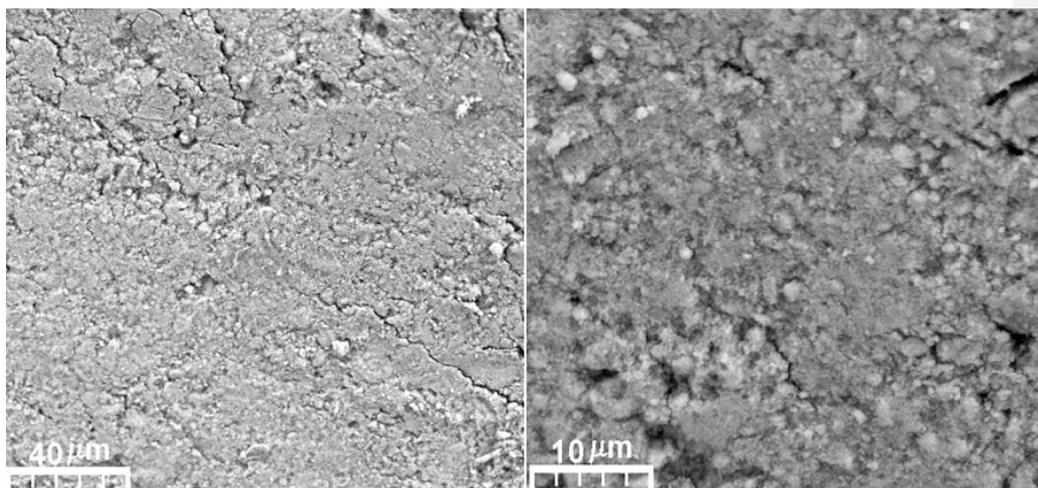


Figura 35- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=5, calcinado a 900 °C por 6 horas.

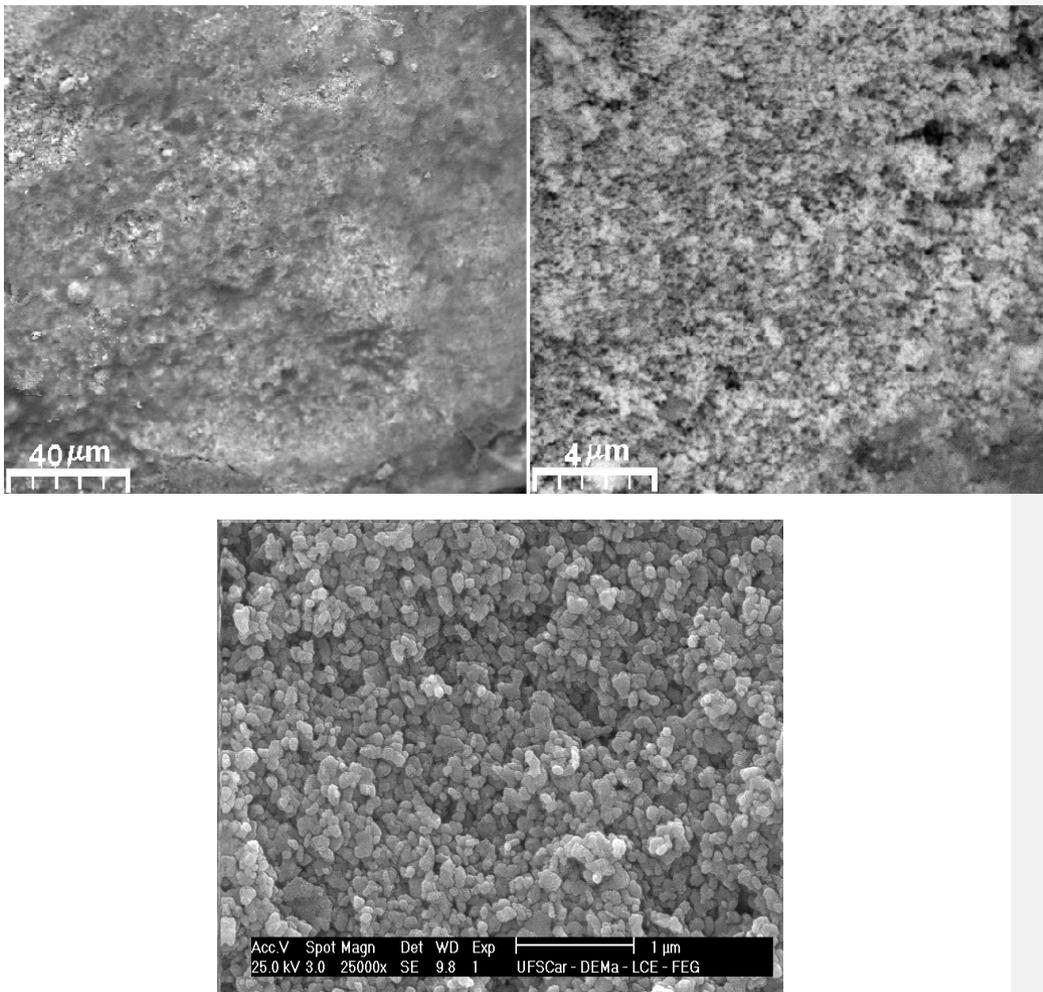


Figura 36- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH=6, calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas.

Verifica-se nas amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ onde a densidade foi menor, em torno de 82,17 %, que existem regiões com maior quantidade de poros, se comparada com a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em pH igual 0. Isso ocorre devido a baixa densidade da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, como vista na figura 36.

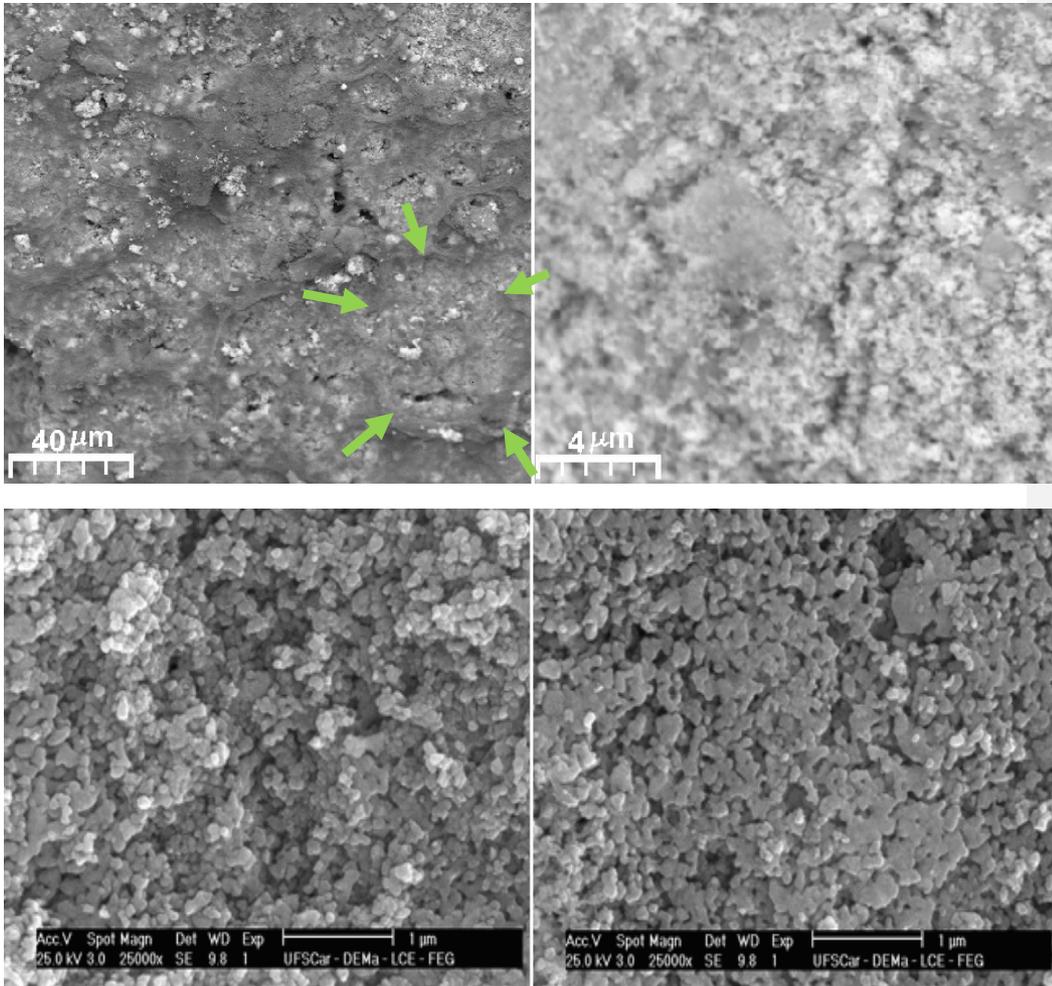


Figura 37- Imagem obtida por MEV (parte superior) e FEG (parte inferior) da amostra de em pH=0, calcinado 900 °C por 6 horas.

Os resultados das propriedades estruturais apresentados anteriormente dependem do grau de compactação das amostras, assim o grau de compactação vai ser refletido na densificação dessas amostras.

O processo de compactação consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência mecânica suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características

do processo e ao estado de aglomeração dos pós. A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, criando o maior número possível de contatos partícula-partícula para promover a difusão de matéria para estes contatos e maximizar a taxa de densificação na etapa de sinterização. Pressões de compactação pequenas fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), como resultado da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido a sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compactado. Dessa forma, utilizamos pressões extremamente baixas nos compactados somente para conferir forma, para isso utilizou-se um molde de aço com diâmetro de $3,8\text{ mm}$ e a espessura das amostras compactadas foi de $\approx 2,5\text{ mm}$, e em seguida foi realizada a prensagem isostática com pressões elevadas.

A utilização da prensagem isostática a 20 toneladas resulta em um compacto de alta uniformidade. Esta compactação isostática para o corpo já pré-compactado tem uma resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido (álcool isopropílico). Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico [57].

Os resultados da densidade aparente dos compactados antes da etapa de sinterização foi utilizada para verificar a condição de densidade de empacotamento. Estas medidas foram realizadas utilizando-se a técnica de imersão, baseada na teoria de Arquimedes [58]. Para a obtenção da densidade aparente da amostra é necessário obter os valores de massa seca e imersa. Para obter os valores da massa seca (M_s) foi necessário fazer um tratamento

térmico prévio nas amostras colocando-as em estufa na temperatura de 100 °C por um período de 1 hora e em seguida realizar a pesagem em uma balança analítica. Para obter os valores da massa imersa (M_i) é necessário submergir por um período de 5 minutos aproximadamente para garantir um adequado preenchimento dos poros com água. Os dados de massa foram feitos com o uso de uma balança (Sartorius, modelo BP 210D). Através das equações (36) e (37) foi possível calcular a densidade aparente, além da densidade relativa teórica (DR) das amostras sinterizadas. A densidade teórica (DT) utilizada para a manganita de lantânio dopada com bário ($La_{1-x}Ba_xMnO_3$) foi de 6.74 g/cm^3 sendo a do titanato de bário $6,54 \text{ g/cm}^3$.

Considerando, que no interior de um líquido em equilíbrio, certa porção cujo peso seja P_L , as forças hidrostáticas com que o restante do líquido age sobre a porção considerada devem equilibrar o peso da porção líquida. A resultante de todas essas forças hidrostáticas é denominada e representada por E . Assim, temos:

$$E = P_L \quad (34)$$

Se mergulharmos no líquido um bloco de forma e volume idênticos aos da porção líquida considerada, estes não alteraram as condições de equilíbrio para o líquido. Então, as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo (E), continuarão a equilibrar o peso do líquido (P_L) que agora foi desalojada pelo bloco. Então,

$$E = P_L = m_L \cdot g \quad \text{sendo} \quad m_L = d_L \cdot V_L \quad (35)$$

Onde

m_L , é a massa de líquido

d_L , é a densidade do líquido ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

V_L , é o volume do líquido deslocado (cm^{-3})

Substituindo a equação 35 na equação 34 temos que, $E = d_L \cdot V_L \cdot g$, a qual constitui a fórmula de empuxo. O peso do bloco é dado por $P_C = d_C \cdot V_C \cdot g$, onde d_C e V_C são, respectivamente, o volume e a densidade do bloco. Admitindo que o bloco seja mais denso, o volume do líquido deslocado V_L é igual ao volume

[C69] Comentário: Não daria para discutir a eq. 1?

do bloco V_C , então $V_C = V_L = V$. Portanto, $E \cdot d_C = P_C \cdot d_L$, como $d_C > d_L$, resulta que $P_C > E$. Em conseqüência, o bloco fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada peso aparente ($P_{AP} = m_{AP}$), cuja intensidade é dada por, $P_{AP} = P_C - E$. Sendo m_C e m_{AP} a massa do bloco e a massa aparente do bloco, ou seja, massa do bloco imerso em água. Portanto de $E \cdot d_C = P_C \cdot d_L$ e $P_{AP} = P_C - E$, obtemos:

$$DA = \frac{M_s}{M_s - M_i} \rho_L \quad (36)$$

$$\%DR = \frac{DA}{DT} \times 100 \quad (37)$$

Considerando as equações (36) e (37), é possível determinar as densidades das amostras cerâmicas produzidas nas diversas temperaturas de calcinação, as quais são apresentadas nas figuras 37 e 38.

Segundo dados da literatura [59], quanto maior for o empacotamento das partículas num compacto a verde, menor será a retração de queima somado a uma maior densificação quando comparado com o mesmo material possuindo menor grau de empacotamento.

Através da aproximação das partículas supõe-se que estas terão um número maior de pontos de contato e conseqüentemente necessitará de menor energia para que ocorram processos como difusão e transporte de massa. Esta maior densificação do compacto verde pode ser obtida através da prensagem isostática [59].

[C70] Comentário: citar

Tabela 5- Densidade Relativa (DR) das amostras de manganita de lantânio dopada com bário $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ à verde e sinterizado.

			Temperatura (°C)			
			350	900	1000	1100
Prensagem Isostática (5 Ton.)	Pré- calcinação	DA	3,83	-----	-----	-----
		%DR	56,92	-----	-----	-----
	Calcinação	DA	↳	5,85	6,25	6,31
		%DR	-----	86,79	92,71	93,62
Prensagem Isostática (20 Ton.)	Pré- calcinação	DA	3,77	-----	-----	-----
		%DR	55,97	-----	-----	-----
	Calcinação	DA	↳	5,54	5,58	6,43
		%DR	-----	82,17	82,78	95,47
	Sinterização	DA	-----	6,38*	-----	-----
		%DR	-----	94,86*	-----	-----

(*)Calcinado a 900 °C por 6 horas e logo sinterizados a 1000 °C por 2 horas.

Os resultados observados de densificação nas tabelas 5 e 6 para diferentes prensagens isostáticas mostram que a influência da prensagem para a $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ é da ordem de 2% e para a $La_{0,8}Ba_{0,3}MnO_3$ é da ordem de 6%, portanto a prensagem trouxe ganhos muito pequenos, mas a temperatura de calcinação e sinterização trouxe ganhos significativos, em termos da densidade à verde e da densidade relativa, para a manganita de lantânio dopada com bário. Este fato pode ter ocorrido, principalmente, devido à carga aplicada ter sido suficiente para quebrar os gradientes de densidade, como também a temperatura de sinterização, que mediante o transporte de massa através da difusão pelo contorno de grão levam à eliminação dos poros e

promovem a densificação. A densidade é refletida nas imagens obtidas por MEV e FEG, como é mostrada na figura 32.

Tabela 6- Densidade Relativa (DR) das amostras de manganita de lantânio dopada com bário ($La_{0,8}Ba_{0,3}MnO_3$) à verde e sinterizado.

		Temperatura (°C)				
			350	900	1000	1100
Prensagem Isostática (5 Ton.)	Pré- calcinação	<i>DA</i>	3,71	----	----	----
		% <i>DR</i>	55,05	----	----	----
	Calcinação	<i>DA</i>	↳	6,00	5,718	5,92
		% <i>DR</i>	----	89,02	84,80	87,82
Prensagem Isostática (20 Ton.)	Pré- calcinação	<i>DA</i>	3,70	----	----	----
		% <i>DR</i>	54,87	----	----	----
	Calcinação	<i>DA</i>	↳	5,72	5,87	6,34
		% <i>DR</i>	----	84,96	87,19	94,12
	Sinterização	<i>DA</i>	----	6,47*	----	----
		% <i>DR</i>	----	96,08*	----	----

(*) Calcinado a 900 °C por 6 horas e logo sinterizados a 1000 °C por 2 horas.

Na figura 37 pode-se observar, que a cerâmica $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ apresenta uma densidade de 82.17% na temperatura de 900 °C, onde tem início a uma retração linear como pode ser observada na figura 25 e uma densificação máxima de 95.47% na temperatura de calcinação a 1100 °, onde ocorre o término da calcinação, esses valores são bem altos considerando a baixa densidade à verde no estado pré-calcinado. Por outro lado, para o processo de sinterização se escolheu o composto calcinado a 900 °C, devido a que os resultados obtidos do DRX na temperatura de 1100 °C por 2 horas não apresentarem fases secundárias, como é vista na figura 53. A densificação

aumentou consideravelmente como pode ser observado na figura 37 (ponto vermelho).

A cerâmica de $La_{0.8}Ba_{0.3}MnO_3$ mostrada na figura 38 apresentou uma densidade relativa de 84.96% para a temperatura de calcinação de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde tem início a retração linear (figura 26) e 94.12% na temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde ocorre o término da calcinação. Esses valores são bem altos considerando a baixa densidade à verde no estado pré-calcinado, assim para o processo de sinterização se escolheu o composto calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido que os resultados obtidos do DRX na temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas não apresentavam fases secundárias, como é vista na figura 63 A densificação aumentou consideravelmente como pode ser observado na figura 38 (ponto vermelho).

Pode-se concluir que após da calcinação dos compostos para que estes apresentem uma densidade relativa maior que 90% é necessário que o compacto verde no estado calcinado, tenha uma densidade relativa superior a 82% no caso da manganita de lantânio dopada com bário. Alguns fatores podem influenciar na densidade relativa que são característicos do pó nanoparticulado: a presença de aglomerados e o aumento da fricção entre as partículas que ocasionam o mau empacotamento durante a etapa de prensagem e dificultam a densificação na etapa de calcinação devido à presença de grande quantidade de poros.

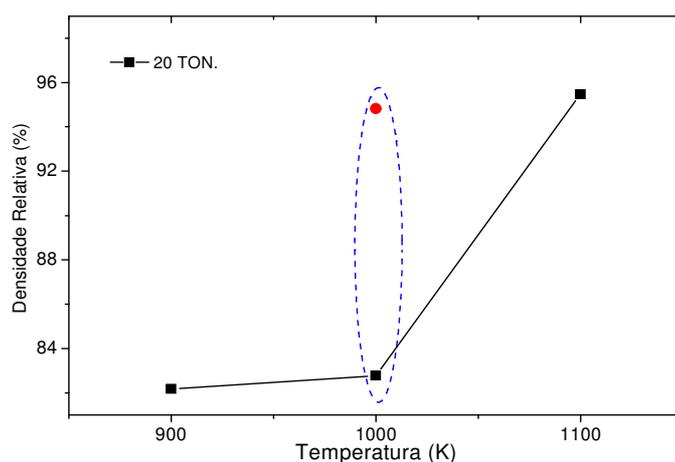


Figura 38- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (tempo de patamar de 6 horas).

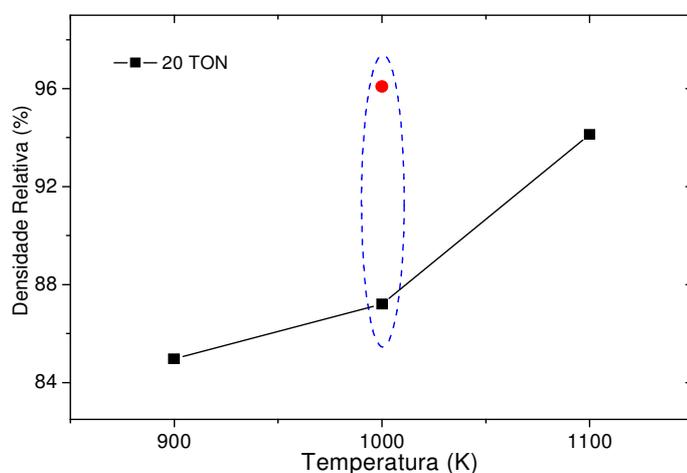


Figura 39- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ (tempo de patamar de 6 horas).

2.3.6.- Caracterização Magnética

As medidas de magnetização DC foram feitas usando um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Este equipamento (MPMS-5T da Quantum Design) foi desenhado para realizar medidas de suscetibilidade magnética AC e magnetização DC. Para medir a magnetização como função da temperatura foi utilizado um campo aplicado de 25 Oe no intervalo de temperatura 5 K e 315 K.

Os tipos de informações que foram obtidas com esta técnica são: identificação das fases magnéticas (ferromagnética e paramagnética) e temperatura de transição magnética. Nas medidas magnética serão apresentadas as análises das amostras que apresentam variações na concentração de pH, assim como, do incremento no conteúdo de bário. Primeiramente, será mostrada a variação da magnetização com a concentração de pH.

As medidas de magnetização indicam que as amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com diferentes pH, mostradas nas figuras 40 a 43 são ferromagnéticas. As temperaturas de Curie foram encontradas tomando o

mesmo critério que para materiais metálicos ferromagnéticos, isto é, derivando a curva de magnetização e tomando o valor mínimo, que vem a ser o ponto de inflexão da curva de magnetização. As temperaturas de Curie para cada amostra são apresentadas na tabela 7 e figura 39, e não estão em concordância com a literatura [60] que apresenta uma temperatura Curie da amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=0 em $T_C = 250 K$. A temperatura Curie $T_C = 280 K$ e $T_C = 264,54 K$ das amostras com pH igual 0 e 5 respectivamente, são aquelas que não apresentam fases adicionais, figura 28. Assim, nota-se que a T_C aumenta com o decremento do pH nas figuras 40 e 42. No presente estudo, observa-se que o pH influencia no crescimento do tamanho da partícula da tabela 3 e figura 39, para as amostras com pH igual a 0 e 5. Este crescimento vai diminuir a T_C , o que está em concordância com Zhang e colaboradores [61], que estudaram o efeito do tamanho de grão em $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

Portanto, o aumento da T_C pode estar de acordo com o decremento no tamanho médio da partícula devido à concentração de pH da tabela 3 ou pelo ordenamento parcial dos cátions La^{3+} e Ba^{2+} . Tomando como referência [62], pode-se dizer que existe certa relação entre o grau de ordenamento dos cátions de La^{3+} e Ba^{2+} do parâmetro de rede e da temperatura Curie. Quanto maior for o grau de ordenamento, menor será o parâmetro de rede e maior a temperatura Curie.

Por outro lado, para o pH igual a 4 e 6, observa-se que a T_C desloca-se para temperaturas menores, nota-se que o tamanho da partícula diminui (tabela 3) possivelmente devido as fases adicionais ($BaCO_3$), estas fases adicionais tendem a provocar um menor grau de ordenamento e, portanto, uma diminuição na temperatura Curie, como pode-se observar nas figuras 41 e 43.

Tabela 7- Temperatura Curie das amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ em diferentes concentrações de pH.

Amostra	$\langle T_C \rangle$ (K)
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ - pH = 0	280
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ - pH = 4	264,45
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ - pH = 5	264,54
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ - pH = 6	224

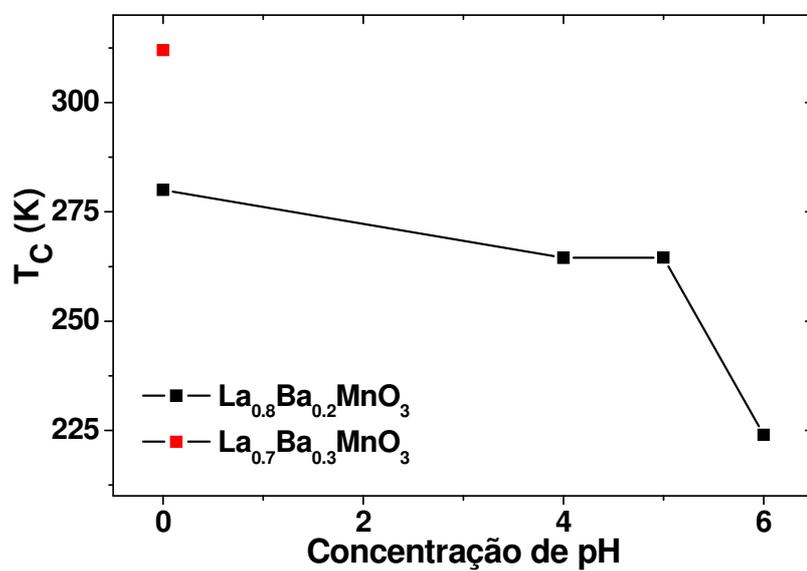


Figura 40- Dependência da temperatura como função do pH.

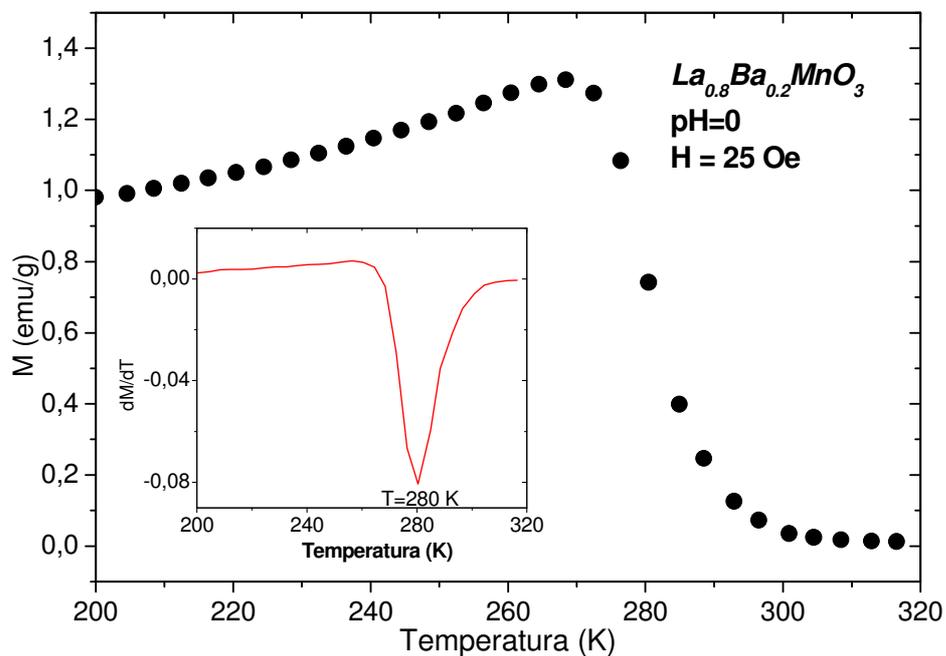


Figura 41- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=0, curva da magnetização em função da temperatura.

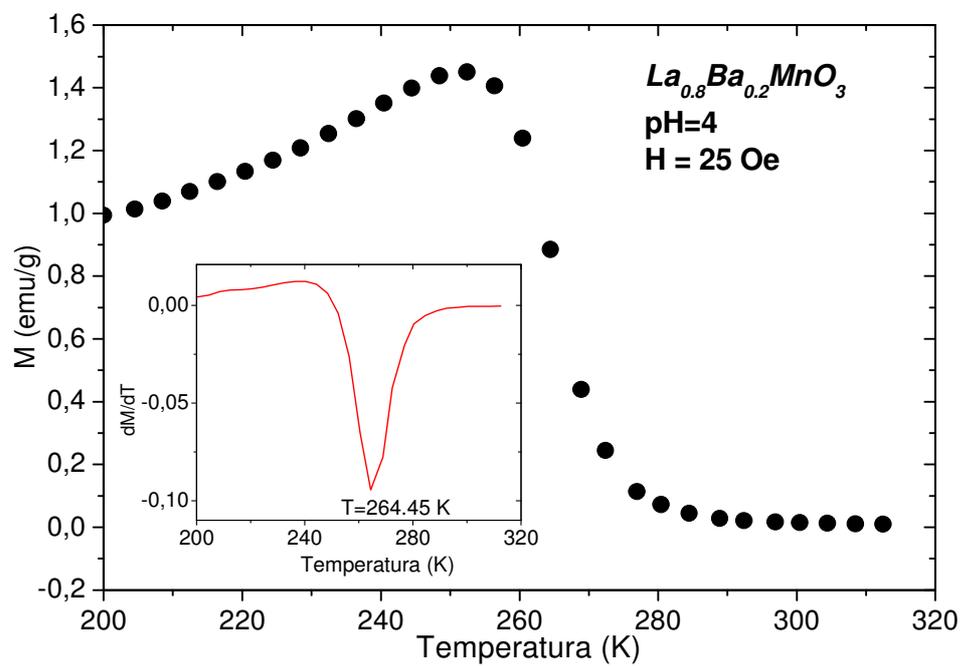


Figura 42- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH=4, curva da magnetização em função da temperatura.

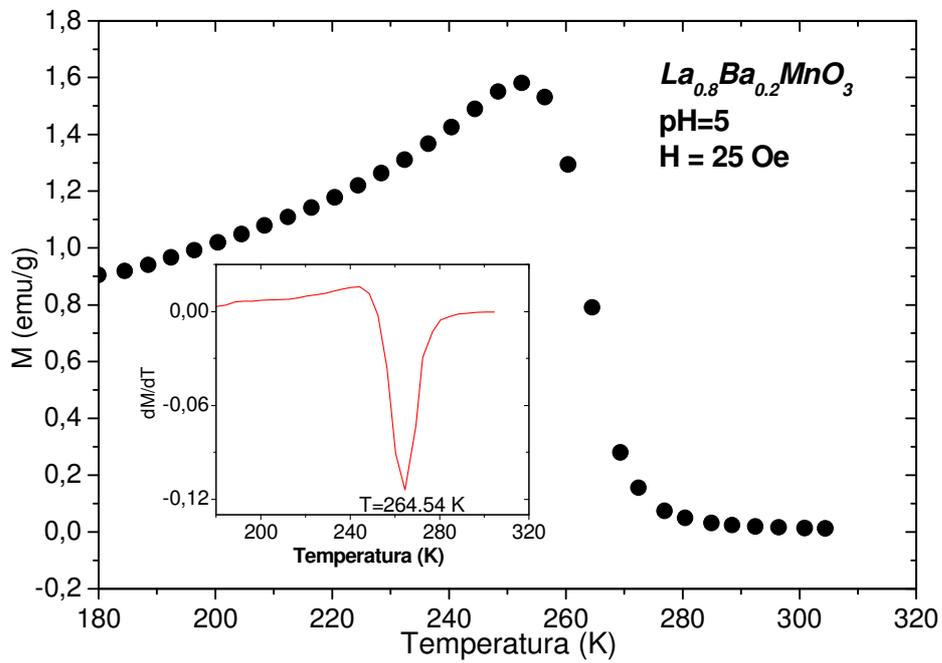


Figura 43- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com $pH=5$, curva da magnetização em função da temperatura.

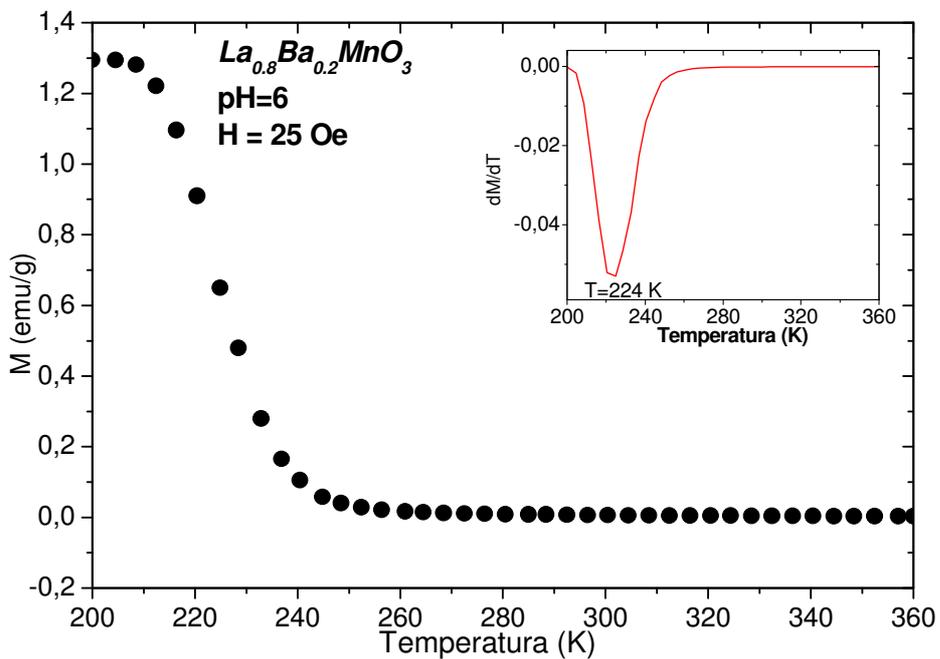


Figura 44- Amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com $pH=6$, curva da magnetização em função da temperatura.

As amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com pH igual a 0, cujas curvas de magnetização versus temperatura são apresentadas na figura 44, mostram um aumento considerável na temperatura Curie, isto pode ser vista também na figura 39, isto é devido a um aumento de concentração de Ba , indicando que o incremento no conteúdo de Ba além de mudar ligeiramente o pico de difração, aumenta o parâmetro de rede. Este acomodamento pode significar um alto grau de ordenamento assim como, um menor parâmetro rede, portanto, uma maior temperatura Curie, como pode ser observada na figura 44.

Por outro lado pode-se dizer que a magnetização está relacionada ao tamanho do grão e defeitos associados às fronteiras de grão. As amostras com maior teor de bário na $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ apresentam menor quantidade de gradientes de densidade, o que contribui a coalicência entre grãos permitindo uma maior formação de domínios magnéticos e, portanto, maior formação de momentos magnéticos.

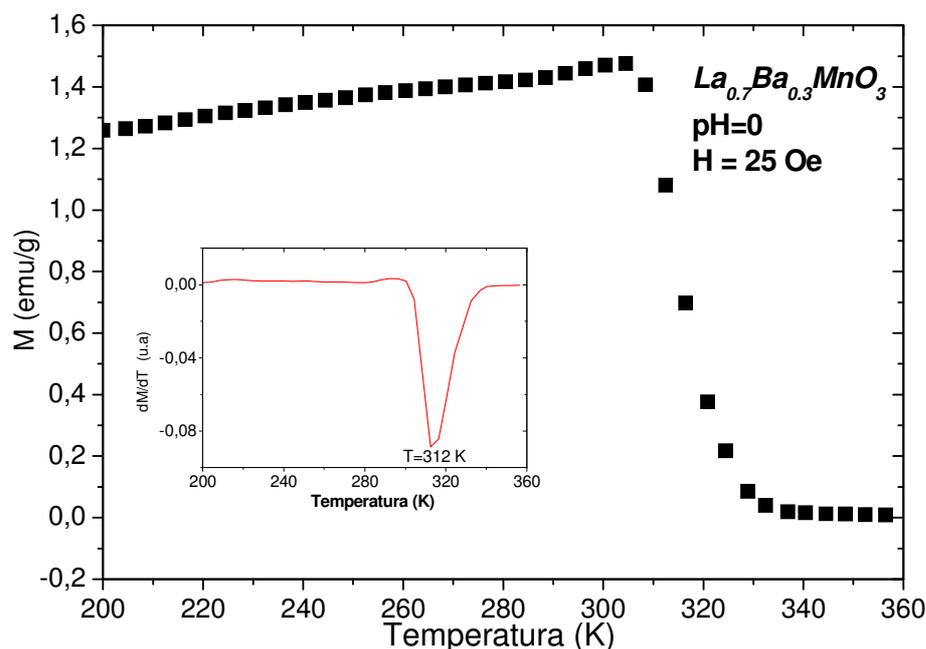


Figura 45- Amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com pH=0, curva da magnetização em função da temperatura.

2.3.7.- Caracterização da Resistividade

As medições da resistência como função da temperatura (com campo e sem campo aplicado), foram feitas em um Criostato de ciclo fechado, utilizando equipamentos externos como um nanovoltímetro marca Keithley modelo 181 e uma fonte de corrente marca Keithley modelo 224. As medidas foram feitas utilizando a técnica de 4 pontas. Fazem parte deste equipamento os itens seguintes:

- Um porta-amostra.
- Uma lâmina de cobre de $2 \times 2.6 \times 0.7 \text{ cm}$, onde foi colocado um sensor de temperatura para baixas temperaturas de *Carbon Glass* modelo CGR 2000, e uma placa de circuito impresso na qual foram feitos dois pares de contatos paralelos de cobre, com um dos pares servindo de contato de corrente.
- Na parte superior da placa de circuito impresso se encontra a porta bobina, que consta de uma bobina primária e uma bobina secundária. Essas bobinas são normalmente utilizada para medidas de susceptibilidade magnética AC, mais, como parte de medidas de resistividade com campo magnético aplicado, foi usada a bobina primária para aplicar um campo magnético pequeno.
- A seguir as amostras foram colocadas na porta-amostra para fazer os quatro contatos paralelos com tinta de prata. Em seguida o porta amostra foi levada ao Criostato.

As medições foram feitas com intensidade de corrente de 4 mA e no intervalo de temperatura de 50 K a 300 K , sem campo aplicado e com campo aplicado de 37 Oe . O tipo de informação obtida foi o comportamento elétrico no intervalo de temperatura medida com e sem campo magnético aplicado, sendo a dependência da resistência elétrica sob campo aplicado o valor da magnetoresistência. Em nossos cálculos a magnetoresistência adotou-se a equação (17).

Diversos estudos mostraram a existência de duas contribuições para a *MR* em cerâmicas manganitas policristalinas. Uma relacionada à propriedade

intrínseca, que depende do ordenamento dos spins no interior do grão, e a outra extrínseca relacionada ao tamanho do grão e defeitos associados às fronteiras de grão [64].

A *MR* a baixo campo em policristais é devido ao tunelamento dos elétrons com spins polarizados entre os grãos por causa do alinhamento dos domínios magnéticos nas fronteiras dos grãos, o qual suprime a desordem magnética na superfície do grão, facilitando a transferência dos portadores entre os grãos. Outros fatores que influenciam na temperatura de transição metal - semiconductor ou T_{MS} nas amostras policristalinas são os efeitos relacionados ao tamanho de grão, as interfaces entre os grãos e a conectividade entre eles [64]. A propriedade de *MR* e a temperatura de pico correspondente das manganitas podem ser controladas mudando o tamanho dos grãos.

Nas figuras 45 (d) e 46 (d) apresenta as curvas de resistividade a campo zero (cor preto), versus temperatura para estas amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, respectivamente, onde se observa uma queda abrupta de resistividade a campo zero, em $T = 277 K$ para a amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $T = 295 K$ para a amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, nota-se que as amostras com grãos de menores tamanhos apresentam maior resistividade.

Assim são apresentadas as curvas de resistividade a campo igual a 37 Oe (cor vermelho), versus temperatura. Para as amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, se observa uma queda abrupta de resistividade a campo de 37 Oe, em $T = 265 K$ para a amostra de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $T = 285 K$ para a amostra de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$.

Hueso e colaboradores [63] estudaram o composto policristalino $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ e mostraram como a *MR* pode ser controlada mudando os tamanhos dos grãos. O aumento da *MR* intrínseca poderia estar relacionado com uma transição de um único domínio (grãos muito pequenos) para um regime multidomínio (grãos muito grandes), o que produz um aumento das paredes de domínio a medida que o grão cresce. Estas paredes atuam como centros dispersores dos portadores. Quando um campo magnético é aplicado, a dispersão dos portadores diminui, conduzindo a uma diminuição na

resistividade e conseqüentemente aparece a *MR*. Então, a ausência das paredes dos domínios poderia estar relacionada com a desapareção do mecanismo que causa a *MR*.

Assim estudos sobre os efeitos da distorção da fronteira de grão nas propriedades elétricas e temperatura de transição ferromagnética foram pesquisados por Yonglai Fu [64] em compostos de $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$. Ele observou que o alongamento da fronteira dos grãos induz grandes efeitos no interior do grão, e grãos de tamanho menor também induzem grandes efeitos devido ao incremento de fronteira de grão. O possível mecanismo deste efeito é explicado como um efeito da deformação do grão induzido pela distorção da fronteira dos grãos. A deformação do grão deveria aumentar a interação ferromagnética de *dupla troca*. Quando os grãos pequenos (ao redor de 60 nm) começam a crescer, forma-se entre eles um pescoço, observando-se neste processo uma forte distorção nas fronteiras dos grãos que afeta o seu interior. As figuras 45(b) e 46(b) apresenta 2 micrografias correspondentes a amostras com diferentes concentrações de bário. Aqui se observa que, à medida que o grão cresce os pescoços entre os grãos começam a diminuir, conjuntamente com a diminuição das fronteiras dos grãos, portanto, o efeito da fronteira de grão começa a diminuir desde a amostra $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ até a amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ devido ao decréscimo da distorção da fronteira dos grãos e ao decréscimo das fronteiras dos grãos.

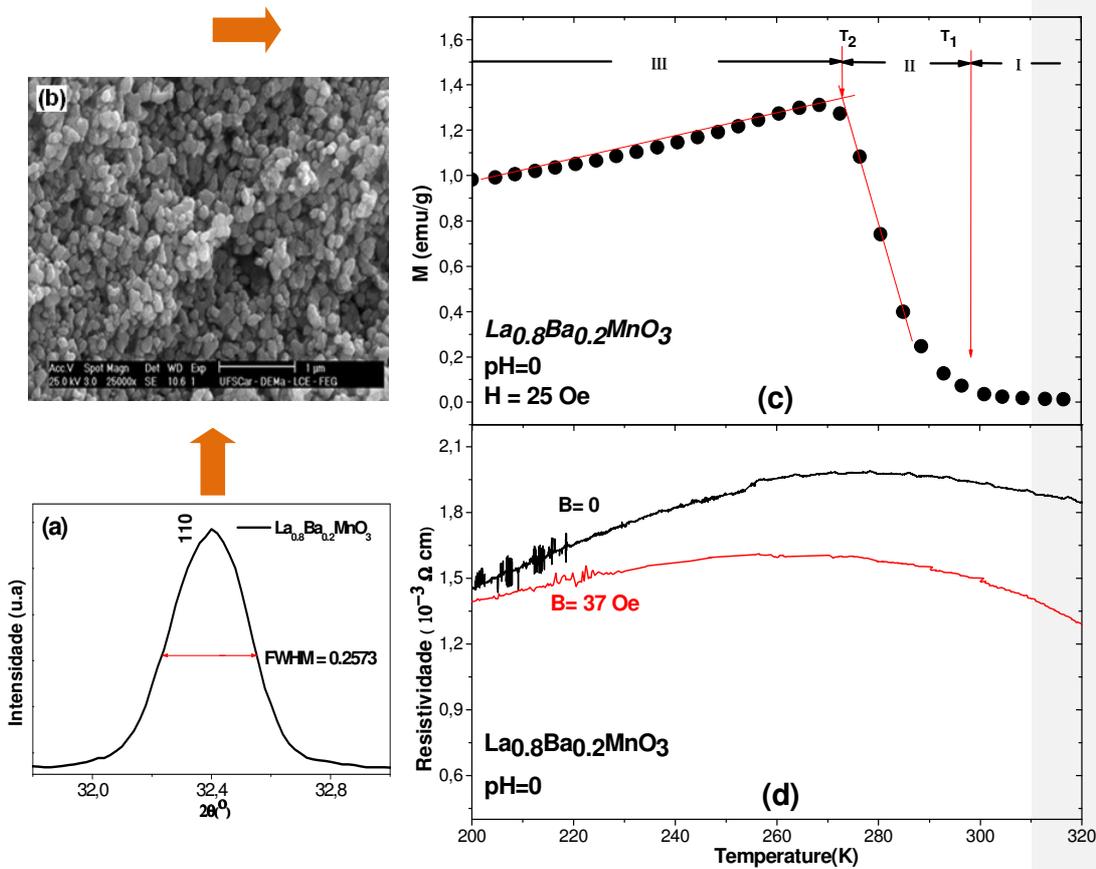


Figura 46- Dependência da magnetização (M) e resistividade (ρ) da temperatura, para a amostra $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$, a) ampliação do difratograma de a na direção 110, b) imagem por FEG da amostra c) curva de M-T em 25 Oe d) curva de ρ -T em campo zero e campo 37 Oe.

As medidas de magnetização e resistividade como função de temperatura é observada nas figuras 45(c-d) e 46(c-d). Na figura 45(c), o campo aplicado foi de 25 Oe. A magnetização apareceu abaixo de uma temperatura de ao redor de (), e tem uma dependência diferente em cada temperatura da região I, II e III. Na região I, para temperaturas altas, onde , se tem a fase desordenada paramagnética. Para região III, onde , a magnetização está saturada, esta região pertence à fase ferromagnética. A região entre I e III, onde se tem a transição paramagnética-ferromagnética esta região é dominada por

flutuações dos spins. Como mostram as figuras 45(c) e 46(c), a resistividade em campo zero tem um valor máximo aproximadamente em .

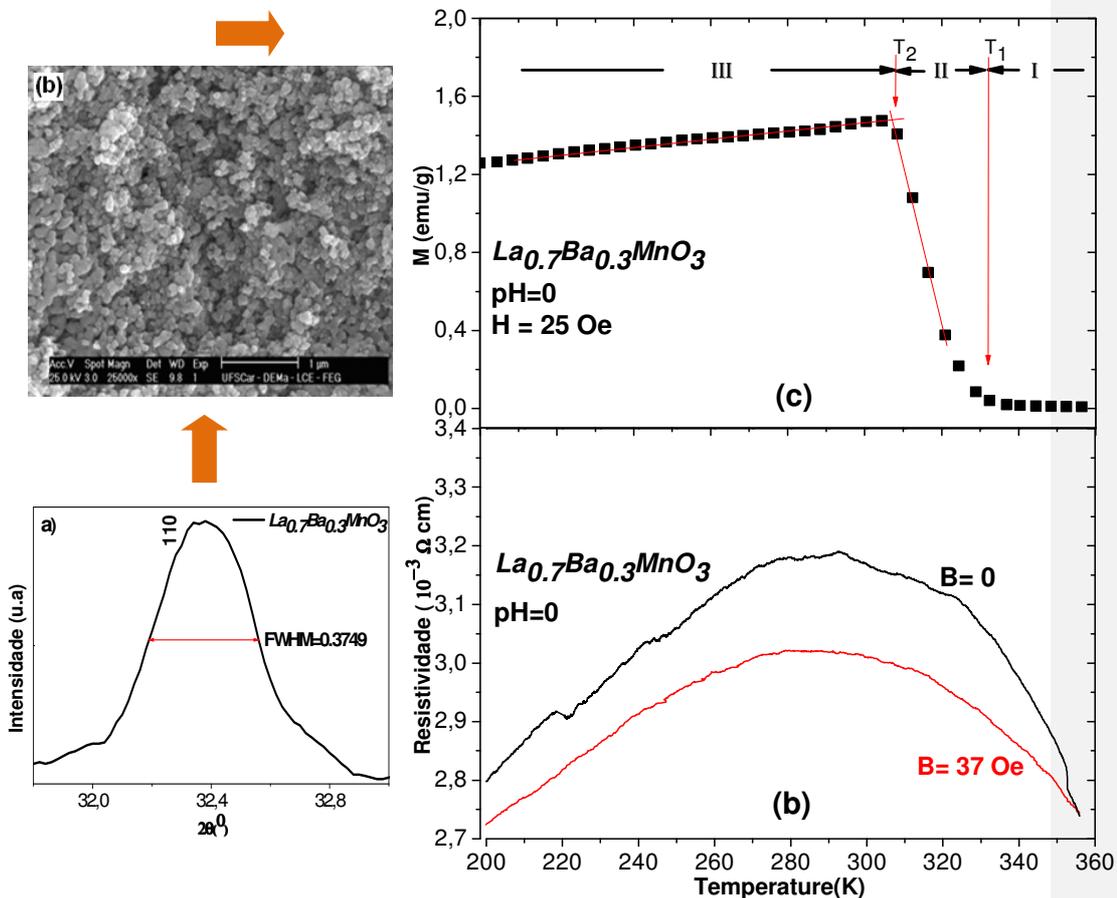


Figura 47- Dependência da magnetização (M) e resistividade (ρ) da temperatura, para a amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, a) ampliação do difratograma de a na direção 110, b) imagem por FEG da amostra c) curva de M-T em 25 O e d) curva de ρ -T em campo zero e campo 37 Oe.

Abaixo de T_1 , a resistividade foi quase independente da temperatura e gradualmente diminuía quando a temperatura diminuía.

Segundo a teoria de interação de dupla troca como mencionamos anteriormente, as medidas de magnetização e a resistividade como função da temperatura, mostradas nas figuras 45(c-d) e 46(c-d), são compreendidos como segue. Quando a temperatura é diminuída para T_1 com campo aplicado de 25 Oe, a orientação do spin é aleatória, a qual é conhecida como fase paramagnética, onde os spins estão alinhados aleatoriamente. Conforme a

temperatura diminui aparece a magnetização, ao redor de T_1 . Na região de $T_2 < T < T_1$, a magnetização aumenta e a curva de resistividade versus Temperatura é similar a um semicondutor. Ao baixar mais a temperatura, produz-se uma transição da fase não ordenada para ordenada, devido à probabilidade de salto dos elétrons através dos sítios de manganês, isto favorecido quando se tem um alinhamento dos spins, por tanto a condutividade metálica aparece. Finalmente, na região de $T < T_2$, a orientação dos spins é considerada saturada e não depende em grande medida da temperatura. Conseqüentemente, a dependência da temperatura da magnetização e da resistividade é pequena nesta região.

Nas figuras 45(d) e 46(d), pode se observar que a temperatura T_{MS} desloca-se para temperaturas superiores à medida que os efeitos de grão diminuem desde 295 K (figura 46(c) a campo zero) para 277 K (figura 45(c) a campo zero). A T_C também decresce desde 312 K (amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$) para 280 K (amostra $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$) (ver figura 40 e 44). Esta correlação entre T_C e T_{MS} explica que a mudança na resistividade é produzida no interior dos grãos e não devido às fronteiras dos grãos, portanto esta distorção da fronteira de grão afeta o interior dos grãos.

2.4.- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TITANATO DE BÁRIO (BTO)

2.4.1.- Solução de Citrato de Titânio ($BaTiO_3$)

Para o processo de preparação da resina polimérica, inicialmente, preparou-se o citrato de titânio através da solução de 200 g de ácido cítrico em 1000 mL de água destilada, sob constante agitação, a uma temperatura na faixa de 80 – 90 °C. Após a completa solubilização desse reagente, adicionou-se 97,35 mL de isopropóxido de titânio, de modo que obedecesse ao final do processo a relação molar de 1:3 com relação ao ácido cítrico. Para um maior controle no processo, o isopropóxido foi adicionado em pequenos volumes de forma que todo o conteúdo fosse completamente solubilizado antes da adição posterior do mesmo.

Após a adição de todo o volume, o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação constante por um período de aproximadamente 60 horas, obtendo-se um líquido transparente e de coloração levemente amarelada, em virtude do certo grau de oxidação do cátion metálico utilizado. Em seguida o citrato de titânio foi submetido a uma filtração por gravidade em papel de filtro com diâmetro de poro de $150\ \mu\text{m}$, essa filtração irá alterar a concentração dos cátions metálicos em solução que serão posteriormente determinados por meio da gravimetria.

Os reagentes utilizados para o preparo do citrato de titânio, assim como as nomenclaturas fornecidas pelo fabricante e seus respectivos graus de pureza são descritos na tabela 8.

Tabela 8- Reagentes utilizados para o preparo do citrato de titânio.

Compostos	Nomenclatura	Fornecedor	Pureza (%)
Isopropóxido de Titânio	$C_{12}O_4Ti$	Aldrich	97
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	J. T. Baker	99

Por fim, realizou-se o procedimento de gravimetria para a determinação exata da concentração dos cátions metálicos, obtendo-se dessa forma a verdadeira concentração de titânio por unidade de volume de solução de citrato.

Para tal processo utilizou-se 5 cadinhos de porcelana devidamente limpos e secos os quais foram levados a um forno a $900\ ^\circ\text{C}/2\text{h}$ com uma taxa de aquecimento de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriados com uma taxa de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, até uma temperatura de $130\ ^\circ\text{C}$. Posteriormente foram levadas em um dessecador e pesadas em uma balança analítica marca BEL, depois adicionou-se $4\ \text{mL}$ de citrato de titânio e novamente foi pesada na balança analítica. Após isto, foram submetidos à calcinação em forno elétrico a $900\ ^\circ\text{C}/2\text{h}$, com uma taxa de aquecimento de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriados a uma taxa de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de $130\ ^\circ\text{C}$.

Ao final do processo, os cadinhos calcinados foram novamente pesados e, então foram realizados os cálculos estequiométricos necessários para a determinação da concentração de titânio.

A Figura 48 ilustra o fluxograma de preparação do citrato de titânio.

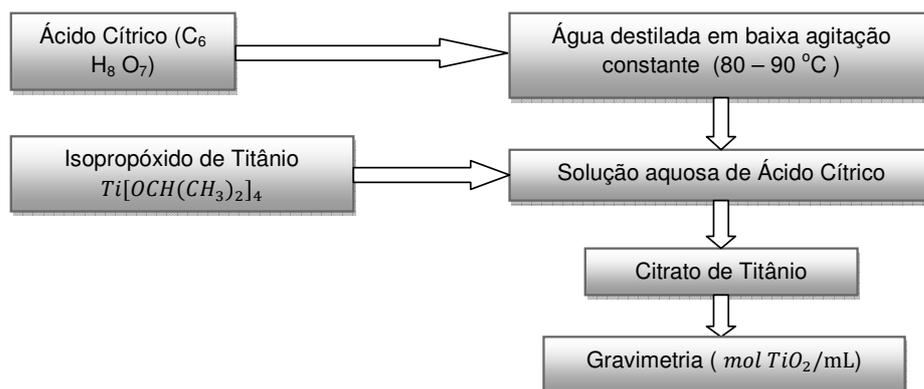


Figura 48- Fluxograma de preparação do citrato de titânio.

2.4.2.- Preparação da Resina Polimérica

As resinas poliméricas de BTO foram preparadas partindo do citrato de titânio anteriormente preparado. Para o preparo da resina polimérica de titanato de bário se dissolveu ácido cítrico em um volume de 150 mL de água destilada em uma faixa de temperatura de 65^oC a 75^oC, sob agitação constante, em seguida foi adicionado o citrato de titânio, ao final foram adicionados os cátions de bário em proporções equivalentes. A relação molar entre os cátions de bário e os cátions de titânio foi mantida na relação de 1:1 (Ba:Ti). Para a formação da estrutura desejada do titanato de bário, durante o processo de síntese o pH foi controlado em 7, adicionando-se etilenodiamina para manter o pH constante até o final do processo, que pode ser observado na Figura 49.

Após a completa dissolução dos cátions metálicos envolvidos, adicionou-se um volume de 3,8 mL de etilenoglicol à solução, mantida em uma proporção de 60/40 em relação a massa do ácido cítrico. Posteriormente, da adição do etilenoglicol aumentou-se gradualmente a temperatura até 120^oC,

conseqüentemente, até atingir os 100 mL para promover as reações de poliesterificação, obtendo-se dessa forma uma resina de aspecto viscoso e transparente.

Os reagentes utilizados durante a etapa de síntese das resinas poliméricas são de grau de pureza analítico. Suas fórmulas químicas, bem como fornecedores e respectivos graus de pureza são descritos na tabela 9.

Tabela 9- Reagentes utilizados na síntese do titanato de bário.

Compostos	Nomenclatura	Fornecedor	Pureza (%)
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	Mallinckrodt	99,9
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	J. T. Baker	99
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	J. T. Baker	99,9
Etilenodiamina	$C_2H_8N_2$	CAQ. Casa da Química Ind. e Com. Ltda	98

2.4.3.- Etapas de Calcinação

Para a obtenção dos pós cerâmicos de $BaTiO_3$, a resina polimérica foi pré-calcinada a $350^{\circ}C$ por 4 h com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C/min$, e finalmente foram resfriados com uma taxa de $10^{\circ}C/min$ até a temperatura ambiente. Essa pré-calcinação tem como objetivo promover a pirólise do poliéster, onde a temperatura e o tempo são suficientes para que ocorra a formação de óxidos desejados. Em seguida o "puff" foi desaglomerado mecanicamente em almofariz e pistilo, obtendo-se um pó cerâmico fino e de cor preta, em virtude do alto teor de matéria orgânica presente.

O fluxograma representando o procedimento experimental no processo de obtenção dos pós de $BaTiO_3$ é representado na Figura 49.

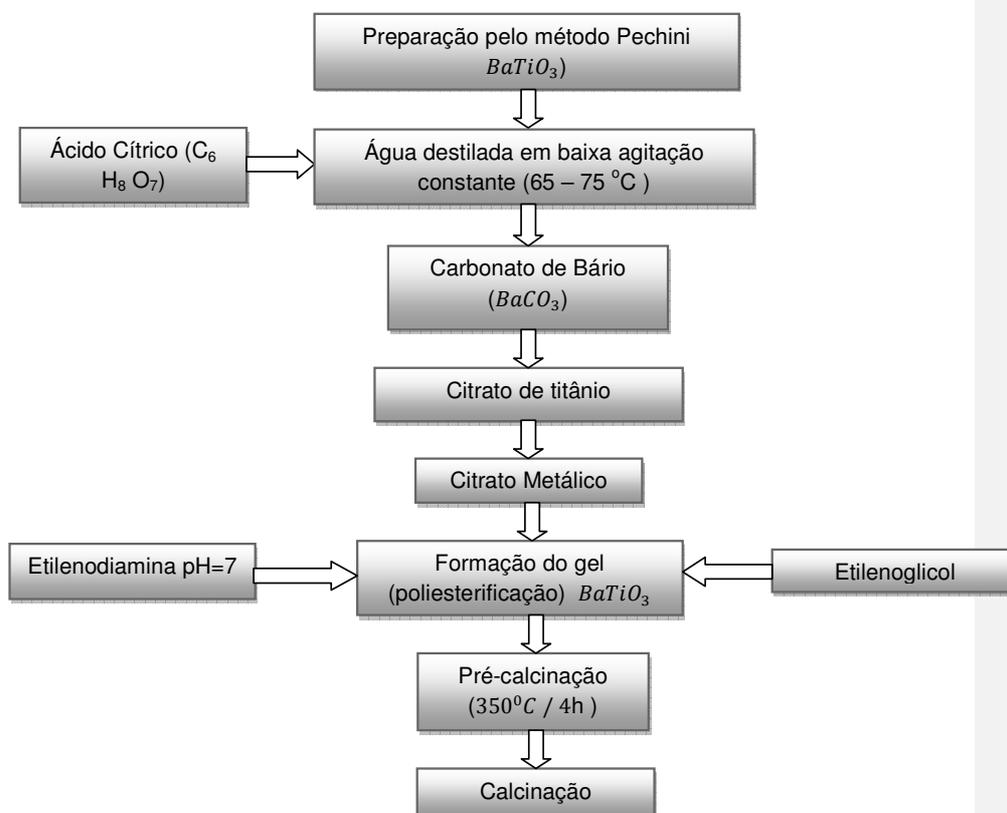


Figura 49- Fluxograma para a obtenção de pós-cerâmicos de $BaTiO_3$

Os pós de titanato de bário foram calcinados em temperaturas de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um tempo de patamar de 2 e 4 horas respectivamente, e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, cada um com tempo de patamar de 2 horas, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura ambiente.

As calcinações nas temperaturas de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram realizadas no LIEC, num forno tipo câmara, marca EDG, modelo EDGCON-3P e as calcinações acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram realizadas num forno tipo câmara, marca INTI.

2.4.4.- Estudos das Condições de Calcinação

Para o estudo de calcinação da amostra BaTiO_3 , foram realizadas ensaios de retração em corpos de prova, nas temperaturas entre 100°C e 1100°C , com a finalidade de obter a melhor temperatura de calcinação e de sinterização, além das diferentes quantidades de fases formadas no processo. A Figura 50, mostra os resultados relativos à retração linear em função da temperatura para o aquecimento e em função do tempo para a isoterma. Observam-se na Figura 50 cinco regiões distintas, cujas retrações e temperaturas estão listadas na tabela 10.

O composto do titanato de bário apresenta uma retração linear muito maior na segunda e na quarta região em comparação à manganita de lantânio dopada com bário, como pode ser observada na Figura 50. Na primeira região, o composto do titanato de bário abrange desde o início do aquecimento até a temperatura indicada na tabela 10. Nesta região, a retração linear é da ordem de $\approx 5\%$ até a temperatura de 337°C , onde se verifica que a derivada da retração mostra que a transformação no ponto 1 pode ser atribuída às reações químicas no interior do sistema e nas transformações de fase. Essa afirmação é baseada no comportamento apresentado no gráfico da Figura 50.

A segunda e a quarta região apresentam uma grande retração, da ordem de $\approx 10\%$ e $\approx 20\%$ nas temperaturas de 425°C e 649°C respectivamente, a qual pode ser gerada pela formação da fase sólida do composto. Neste estágio, a retração depende muito pouco da temperatura, sendo sua derivada caracterizada por um aumento rápido de velocidade no processo de reação, assim, observam-se dois picos no ponto 2 e no ponto 3, que podem ser atribuídos a duas transformações de fase, na faixa de temperatura compreendida entre 400°C a 460°C e entre 550°C a 650°C .

A terceira e quinta região da Figura 50 apresentam uma diminuição progressiva da retração, onde pode se observar que na derivada da retração relativa estes dois compostos apresentam uma diminuição da velocidade de

retração, sendo a quinta região caracterizada pelo final da sinterização, no qual se observa uma menor retração relativa se comparado como o terceiro estágio.

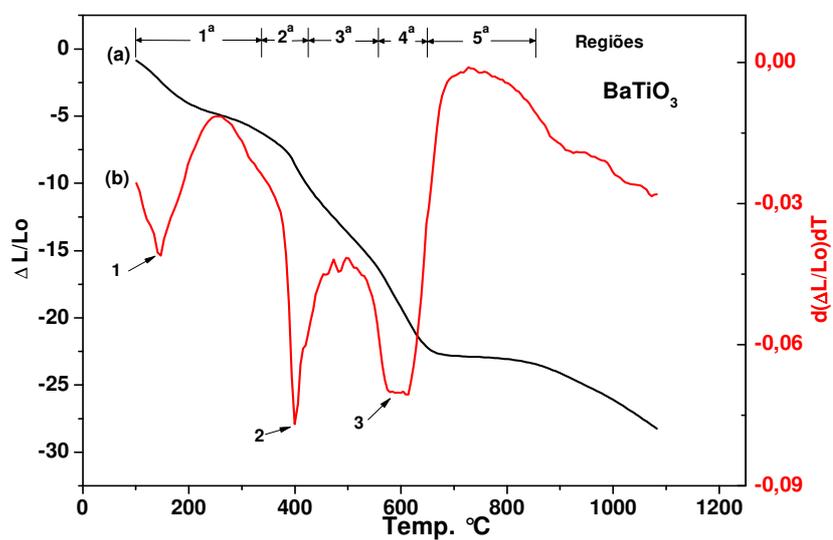


Figura 50- Curvas obtidas por dilatométrica para as amostras de $BaTiO_3$, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura.

Tabela 10- Retração e temperatura das amostras no final de cada região.

				Amostra
Região	Primeira	Retração	[%]	5.93
		Temperatura	[°C]	337
	Segunda	Retração	[%]	10.43
		Temperatura	[°C]	425
	Terceira	Retração	[%]	16.12
		Temperatura	[°C]	557
	Quarta	Retração	[%]	22.66
		Temperatura	[°C]	649
	Quinta	Retração	[%]	23.08
		Temperatura	[°C]	854

Portanto, nas figuras mostradas anteriormente observou-se que a curva de retração linear na sinterização da cerâmica de $BaTiO_3$, apresenta uma retração parcial em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e continua retraindo até $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura máxima do ensaio do equipamento. Desta forma, a temperatura de término da retração não pode ser observada.

2.4.5.- Difratoograma de Raios X

O estudo da difração de raios X foi realizado sobre o pó precursor pré-calcinado em $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 4 horas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto e taxa de resfriamento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto até a temperatura ambiente. O DRX foi realizado imediatamente após a pré-calcinação para evitar o

fenômeno de carbonatos ($CO + O_2$). Os primeiros rastros cristalinos como mostram a Figura 51, foram observados em $350\text{ }^{\circ}C$ por 4 horas.

Estas fases podem ser claramente identificadas como $BaCO_3$ [JCPDF No. 46-611] e TiO_2 [JCPDF No. 2-406]. A aparição da reflexão de raios X em $2\theta=24.03^{\circ}$, 26.65° e 34.23° são considerados picos representativos do $BaCO_3$ assim, os picos em $2\theta=27.5^{\circ}$, 36.2° e 54.1° são representativos de TiO_2 , os quais apóiam a afirmação anterior.

Os pós de $BaTiO_3$ originados através do processo de decomposição das soluções precursoras a $90\text{ }^{\circ}C$ por aproximadamente 5 horas e posteriormente pré-calcinados na temperatura $350\text{ }^{\circ}C$ por 4 horas (Figura 51) seguido de uma serie de calcinações levando em conta os dados obtidos pela dilatometria (Figura 50) a $700\text{ }^{\circ}C$ por 2 horas e $800\text{ }^{\circ}C$ por 4 horas. A figura 52 de DRX referentes às calcinações desses sistemas em diferentes temperaturas, com o objetivo de verificar o efeito do tratamento térmico utilizado no processo de formação e evolução das fases, bem como, obter as características estruturais do composto.

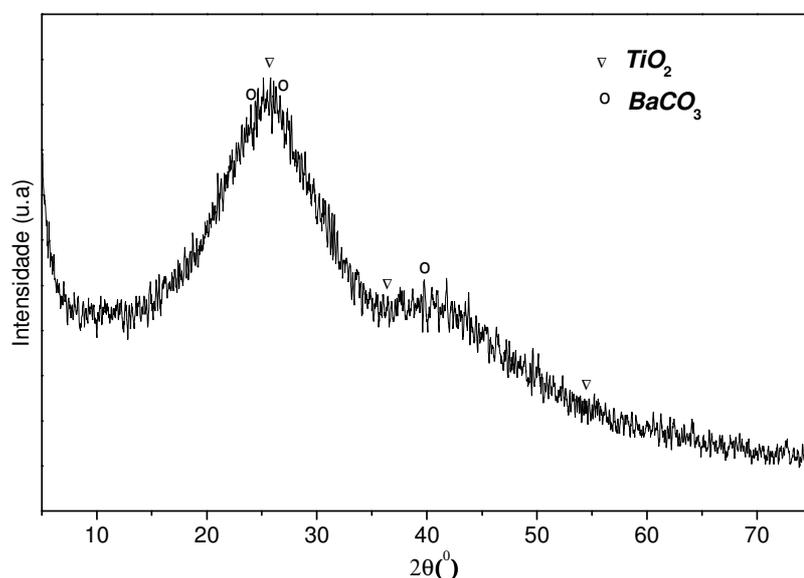


Figura 51- Difratograma de raios X amorfo dos pós de $BaTiO_3$ pré-calcinação a $350\text{ }^{\circ}C$ por 4 h (pico de impureza de $BaCO_3$).

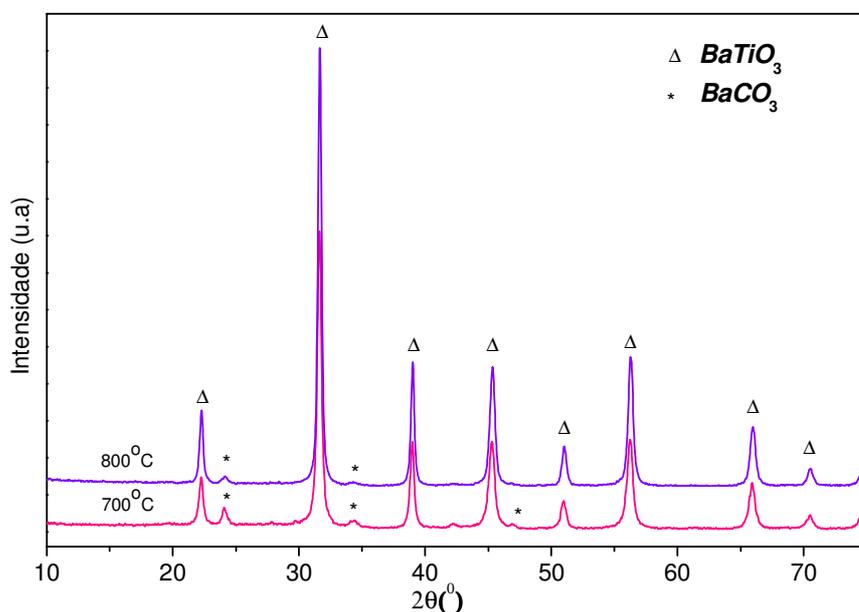


Figura 52- Difratoograma de raios X dos pós de BTO com aumento na temperatura no processo de calcinação do precursor em 700 °C por 2 h e 800 °C por 4 h (* pico de impureza de $BaCO_3$).

Diante dos pré-resultados obtidos (Erro! Fonte de referência não encontrada.) pode-se verificar que a calcinação desses materiais para as temperaturas trabalhadas indica a presença de um pico adicional indicado por *.

As principais reações que ocorrem com o aumento da temperatura na formação do $BaTiO_3$ a partir do citrato de titânio e carbonato de bário do precursor são os seguintes:

- a) Desidratação da resina polimérica precursora.
- b) Oxidação/decomposição da resina polimérica precursora com a formação de fases intermediárias.
- c) Formação de titanato de bário como uma consequência da reação entre os subprodutos intermediários previamente formados. [65]

Os pós de BTO são originados através do processo de decomposição das soluções precursoras a 350 °C por 4 horas, sendo calcinados a várias temperaturas acima de 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, e

uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Através da análise do difratograma, na figura 53, pode-se evidenciar uma tendência crescente à fusão dos picos de difração (002), (200) e (211), (112) com a diminuição da temperatura que vai de 1300°C a 900°C , ressaltando o efeito da presença desta fusão na estrutura cristalina do sistema, evidenciando uma mudança estrutural em função da temperatura como pode ser observada na figura 53.

O resultado da superposição da ampliação da figura 53 na direção (200) indica a fusão dos picos (200) e (002) numa temperatura de 1000°C . Assim a figura 53 mostra o DRX de cinco amostras calcinadas na faixa de temperatura de 900°C a 1300°C por 2 horas. Na temperatura de 1000°C a formação da fase cúbica do BaTiO_3 é evidente devido a que não se observa o pico de separação de (200) e (002) ao redor de $2\theta=45^{\circ}$, o qual pode ser verificado na literatura [66]. A fase tetragonal do BaTiO_3 apresenta-se em temperaturas de 1100°C , 1200°C e 1300°C , onde pode-se observar uma separação dos dois picos (200 e 002) que é mostrado na ampliação da figura 53. A evolução destes materiais são amplamente estudados em [66, 67].

2.4.6.- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas imagens obtidas através da microscopia observa-se que as amostras são uniformes, isto é, que a formação de fases e a porosidade ou material que não reagiu encontram-se distribuídos uniformemente em toda a amostra. Verifica-se ainda, por intermédio dessas imagens que o acréscimo da temperatura no tratamento térmico promove um aumento de coalescência das partículas e, portanto um aumento no tamanho dessas entidades, isto é sustentado pelo comportamento mostrado na Figura 54. Em temperaturas mais elevadas 1200°C e 1300°C as partículas apresentam um formato mais heterogêneo e menos arredondado quando comparado com as demais temperaturas, tornando os aglomerados muito maiores, no entanto, nas temperaturas de 1000°C e 1100°C o estabelecimento de aglomerados é menor.

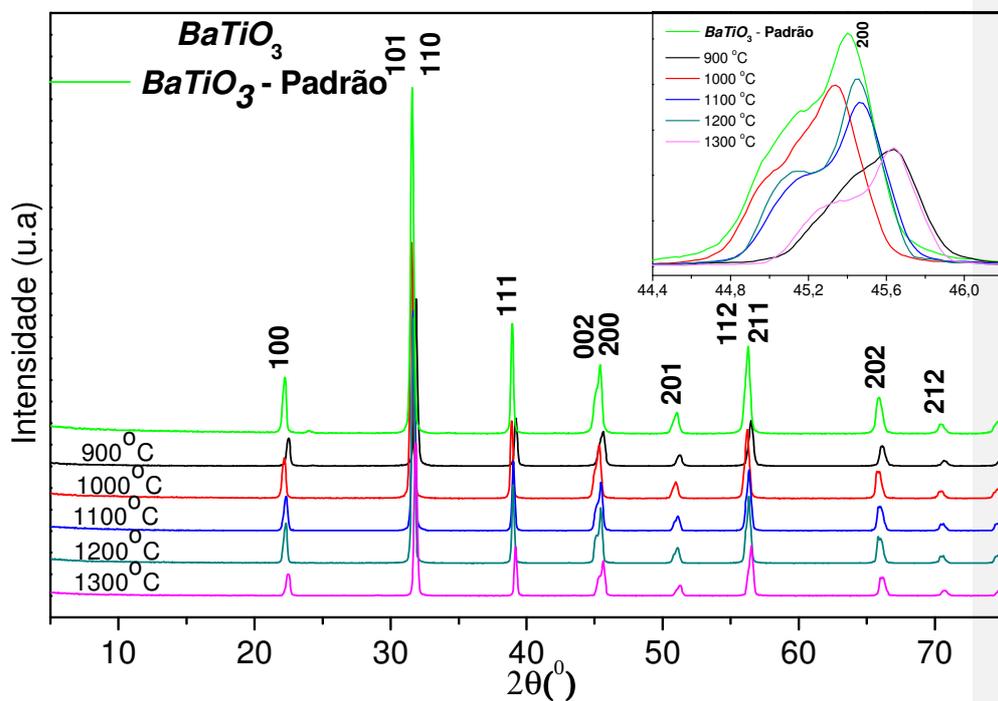


Figura 53- Difratoograma de raios X dos pós de BTO, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variam de 900 °C a 1300 °C por 2 h.

Esse problema poderá ser contornado através da realização de um processo de moagem dos pós amorfos no moinho antes da etapa da sinterização, aonde vai se obter um sistema menos aglomerado e com menor tamanho de partícula.

O crescimento dos tamanhos das partículas é evidente, o qual pode ser observado na Figura 54, sendo o tamanho da partícula de 80 nm, 250 nm, 800 nm e 1.2 μm correspondentes as temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C respectivamente.

Uma comparação interessante pode ser observada na Figura 55, onde pode se observar que o incremento do tamanho de cristalito, considerando a formula de Scherrer, corresponde a um incremento do tamanho de partícula do composto.

Na tabela 11 mostra-se o tamanho do cristalito considerando a fórmula Scherrer, nota-se que não houve ganhos significativos no tamanho do cristalito, já que o tamanho está na faixa de 35 nm a 40 nm. Para o mesmo material, outros autores, na temperatura de 900 °C obtiveram tamanho de cristalito menor ou em torno de 20 nm [66]. Woo-Seok Cho fez um estudo da evolução estrutural do titanato de bário e constatou que o tamanho das partículas é de 20 nm, processados a 600 °C formando uma fase cúbica. Dos resultados obtidos do DRX pode-se dizer que a mudança no tamanho de partícula é devido a uma transição de fase [67].

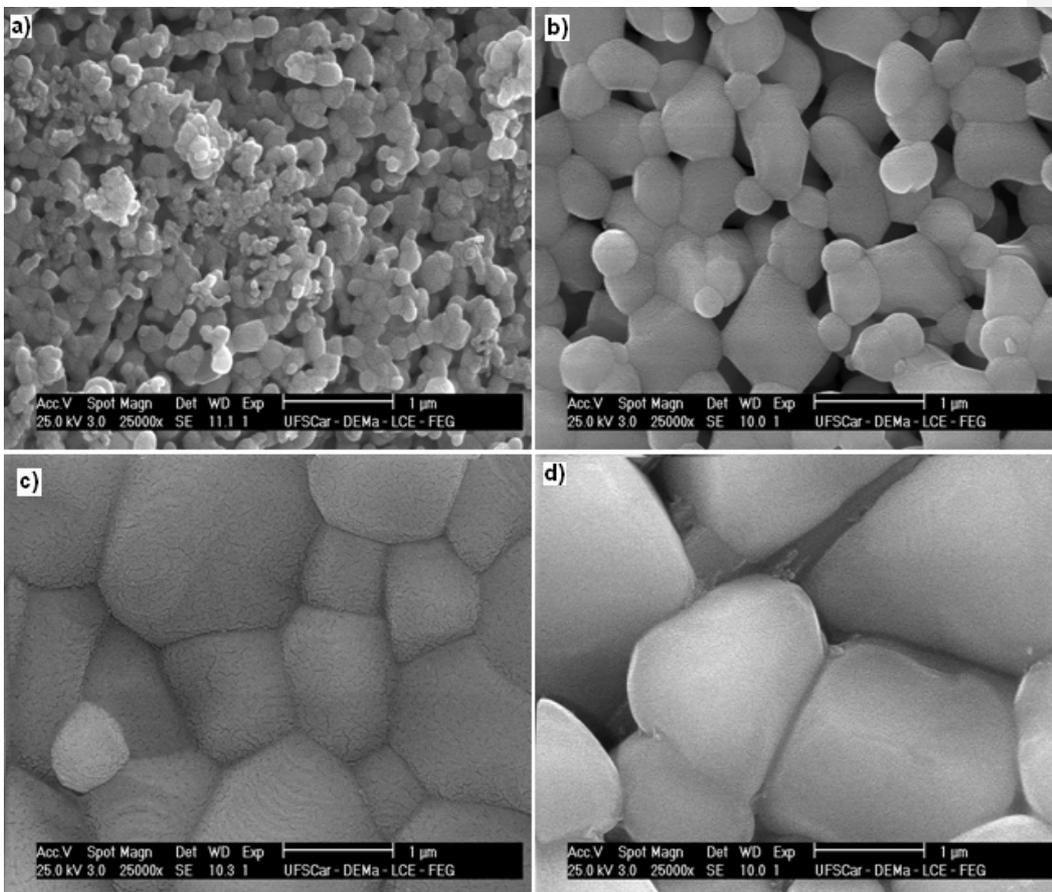


Figura 54- Imagem obtida por FEG da amostra $BaTiO_3$ que foram calcinada em a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C, e d) 1300 °C, por 2 horas cada.

Tabela 11- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $BaTiO_3$, calcinado a $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1300^\circ C$ por 2 horas, considerando a fórmula de Scherrer.

	Tamanho de cristalito (nm)				
	$900^\circ C$	$1000^\circ C$	$1100^\circ C$	$1200^\circ C$	$1300^\circ C$
$BaTiO_3$	35, 2189	36, 2079	36, 9484	37, 4824	39,59

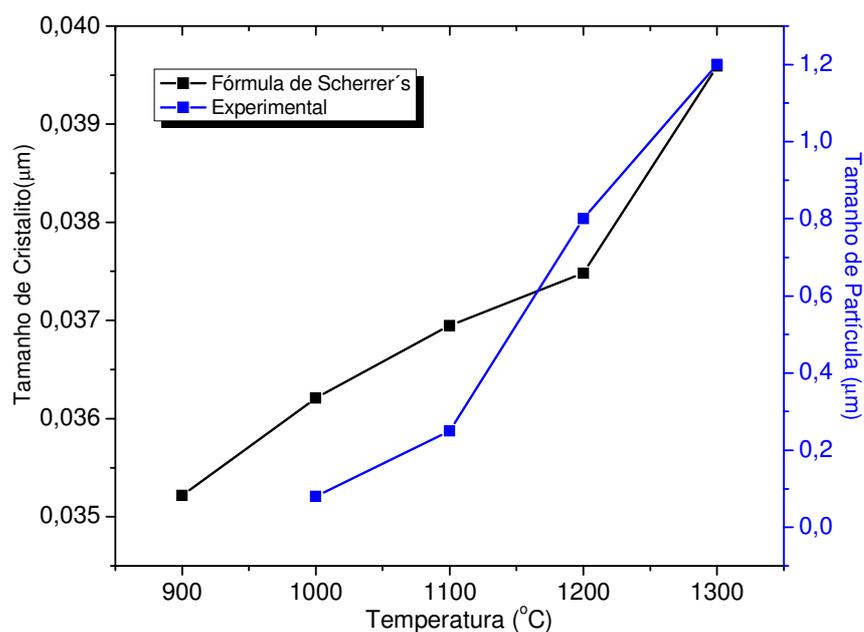


Figura 55- Evolução do tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $BaTiO_3$ com o aumento da temperatura.

Nos resultados discutidos acima, considerando os difratogramas, a análise de MEV e FEG, indicam que a formação da fase desejada é muito maior que a formação de fase formada em temperaturas de $700^\circ C$ e $800^\circ C$, o que nos remete à conclusão que as medidas subseqüentes refletem o comportamento da fase perovskita, como desejado.

Para a verificação dos compactados antes da etapa de sinterização foi utilizada a condição de densidade de empacotamento, as quais foram medidas considerando as equações (36) e (37).

Os valores das densidades relativas das cerâmicas produzidas nas diversas temperaturas de calcinação são apresentados na Figura 56. O processo de prensagem compreende uma operação combinada de compactação de um material granulado. O processo de prensagem isostática permite a produção de compactos verdes com elevado grau de densificação. Através da aproximação das partículas supõe-se que estas terão um número maior de pontos de contato e conseqüentemente necessitarão de menor energia para que ocorram processos como difusão e transporte de massa. Esta maior densificação do compacto verde pode ser obtido através da prensagem isostática [59].

Os resultados observados de densificação na tabela 12 para diferentes prensagens isostáticas mostram que a influência da prensagem para o $BaTiO_3$ é de 1%, portanto a prensagem trouxe ganhos muito pequenos, mas a temperatura de calcinação trouxe ganhos significativos, em termos da densidade à verde, para o titanato de bário. Este fato pode ter ocorrido, principalmente, devido à carga aplicada ter sido suficiente para quebrar os gradientes de densidade, como também a temperatura de calcinação. A densidade vai ser refletida nas imagens obtidas por FEG, como é mostrada na Figura 54.

Tabela 12- Densidade Relativa (DR) das amostras de titanato de bário ($BaTiO_3$) à verde e sinterizado.

		Temperatura (°C)					
			350	1000	1100	1200	1300
Prensagem Isostática (5 Ton.)	Pré- calcinação	<i>DA</i>	2,19	----	----	----	----
		% <i>DR</i>	36,52	----	----	----	----
	Calcinação	<i>DA</i>	↳	5,16	4,41	5,57	5,67
		% <i>DR</i>	----	85,74	73,28	92,64	94,31
Prensagem Isostática (20 Ton.)	Pré- calcinação	<i>DA</i>	2,00	----	----	----	----
		% <i>DR</i>	33,28	----	----	----	----
	Calcinação	<i>DA</i>	↳	5,59	5,62	5,61	5,73
		% <i>DR</i>	----	92,95	93,50	93,31	95,24
	Sinterização	<i>DA</i>	----	5,72	----		
		% <i>DR</i>	----	95,12	----		

Na cerâmica de $BaTiO_3$ da Figura 56, a calcinação foi nas temperaturas entre $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o tempo de patamar foi de 2 horas. O $BaTiO_3$ apresenta uma densidade de 93.50% na temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ onde tem início a retração linear vista na Figura 50 e 95.24% na temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Comparando com os resultados do processo de sinterização a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em que a densidade foi na ordem de 95,12%, existe uma variação na densificação, isto é devido ao tamanho de grãos formados ser muitos menores que no processo de calcinação, portanto gerara maior quantidade de poros.

Com base na literatura [68], que as cerâmicas baseadas em titanato de bário, com densidade relativa superiores a 95% apresentam resultados de medidas elétricas satisfatórias.

Para o processo de sinterização a temperatura escolhida foi de 1000°C devido à boa formação de fase e ao fato que nesta temperatura ainda mantém-se a fase ideal, ou seja, sem fases adicionais que poderá ser observada no difratograma da seção 2.5, Figura 67. Nota-se que a densificação relativa aumenta, como pode se observar na Figura 56 (ponto vermelho).

Pode-se concluir que após a calcinação dos compostos, para que estes apresentem uma densidade relativa maior que 90%, é necessário que o compacto verde no estado calcinado tenha uma densidade relativa superior a 92%. Como foi mencionado anteriormente alguns fatores podem influenciar na densidade relativa que são característicos do pó nanoparticulado: a presença de aglomerados e o aumento da fricção entre as partículas que ocasionam o mau empacotamento durante a etapa de prensagem e dificultam a densificação na etapa de calcinação devido à presença de grande quantidade de poros.

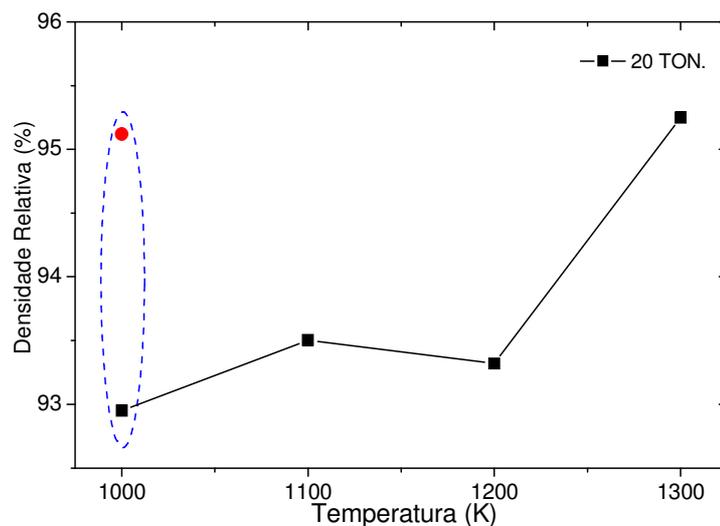


Figura 56- Variação da densidade relativa com a temperatura de calcinação para amostras de titanato de bário (tempo de patamar 2 horas)

2.5.- PREPARAÇÃO E PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO MULTIFERRÓICO

Após determinadas as temperaturas de calcinação tanto para o LBMO quanto para o BTO, e verificado o DRX de ambos, foram realizadas mais dois processos de caracterização com o objetivo final de obter os “compósitos”. O **primeiro processo** foi determinar uma temperatura de calcinação comum, de forma independente, para ambos os compostos de LBMO e BTO (sem a presença de fases secundárias) devido a que o compósito laminado apresentaria fases independentes na etapa final. Por outro lado o compósito misturado foi obtido mediante a mistura dos pós pré-calcinados e calcinados nas mesmas temperaturas que o compósito laminado. Posteriormente foram levados a uma determinada temperatura de sinterização. No **segundo processo**, procedeu-se a obtenção dos compósitos laminados LBMO/BTO/LBMO que ocorreu a partir dos compostos inicialmente calcinados, o LBMO em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas e o BTO em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Posteriormente o LBMO/BTO/LBMO foi sinterizado levando em consideração a temperatura comum no primeiro processo com a finalidade de evitar a formação de fases secundárias. Por outro lado, no processo do compósito misturado foi feito um tratamento térmico de sinterização para observar a evolução dos compósitos.

No **primeiro processo**, para a obtenção do compósito laminado, as temperaturas de calcinação de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ para x igual 0.2 e 0.3 variaram entre $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o tempo de patamar de 3 horas para um processo e de 2 horas para o segundo. A temperatura de calcinação do BaTiO_3 para o compósito foi de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas.

No **segundo processo** o compósito multiferróico laminado e misturado, foi preparado a partir da obtenção da manganita de lantânio dopada com bário (LBMO) e do titanato de bário (BTO) depois que os pós foram calcinados a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas respectivamente.

Antes de formar o compósito misturado e laminado, foi feito a moagem em um moinho devido aos aglomerados observados nas micrografias (MEV)

das Figura 33 e Figura 37 (parte superior). Esta moagem foi feita com a finalidade de obter grãos pequenos e distribuição homogênea. A moagem dos pós de LBMO e BTO foram feitas em separado no moinho, realizando-se primeiramente o seguinte processo:

- Limpeza do recipiente de plástico onde eram colocados os compostos.
- Limpezas das bolinhas de Zircônio, no moinho por um tempo de 10 horas em água destilada, e após isso, passaram por secagem.
- Colocação das bolinhas de Zircônio secas dentro de cada recipiente e depois a adição dos pós de LBMO e BTO em cada recipiente.
- Adição de aproximadamente 3 mL de álcool isopropílico em cada recipiente.
- Colocar tudo no moinho por 20 horas.

[C71] Comentário: Só 3 ml?

Depois deste processo de moagem continua-se com o de secagem seguindo o seguinte procedimento:

- Limpeza da placa de Petri e secagem na estufa por 30 min.
- Limpeza do coador, e depois colocação na cuba de limpeza por ultrassom por 5 minutos.
- O conteúdo do recipiente, depois da moagem, é vertido no coador, com o propósito de separar as bolinhas de Zircônia do composto, tendo como base a placa de Petri.
- Deixar na estufa por aproximadamente por 6 horas.
- Fazer a moagem no almofariz, por um tempo de 15 minutos.

Esse processo foi realizado para cada um dos compostos, com o propósito de diminuir o tamanho de grão e assim obter grãos mais homogêneos.

O processo para a obtenção dos compósitos foi realizado em duas etapas as quais descreveremos posteriormente:

2.5.1-Compósito Misturado dos Pós

Os pós foram misturados em um moinho por 1 hora, seguindo o processo anterior, nas seguintes proporções, em massa: 10% de LBMO e 90% de BTO e de 25% de LBMO e 75% de BTO. As composições utilizadas para o LBMO foram para os valores de $1 - x(La)$ iguais a 0.7 e 0.8 discriminadas como LBMO_07 e LBMO_08, respectivamente.

A mistura LBMO/BTO foi submetida à prensagem uniaxial sobre pressão de 0.2 toneladas e, em seguida, à prensagem isostática de 20 toneladas. As pastilhas cilíndricas com diâmetro de 4 mm e espessura de 2.5 mm foram submetidas a diferentes condições de temperatura: 500 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C por 2 horas, o processo pode ser observado no fluxograma da Figura 57. A tabela 13 apresenta as condições adotadas.

Tabela 13- Proporções mássicas das amostras relativas dos compósitos misturados e condições dos experimentos.

COMPÓSITO	PROPORÇÕES EM MASSA (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO(h)
LBMO_07/BTO	LBMO_07=10 BTO=90	500, 700, 900, 1000, 1100, 1200	2
LBMO_07/BTO	LBMO_07=25 BTO=75	500, 700, 900, 1000, 1100, 1200	2
LBMO_08/BTO	LBMO_08=10 BTO=90	500, 700, 900, 1000, 1100, 1200	2
LBMO_08/BTO	LBMO_08=25 BTO=75	500, 700, 900, 1000, 1100, 1200	2

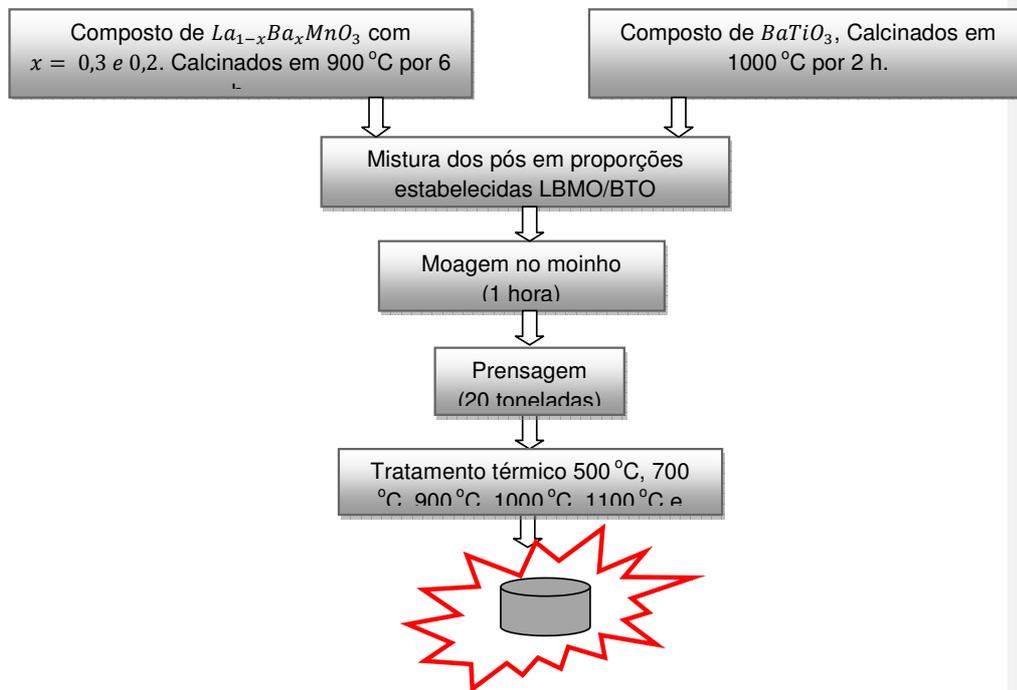


Figura 57- Fluxograma para a obtenção do compósito LBMO/BTO misturado.

2.5.2- Compósito Laminado

Nos compósitos laminados o processo consistiu em fazer uma pesagem nas seguintes proporções: 75% de LBMO e 25% de BTO e, 50% de LBMO e 50% de BTO e também de 25% de LBMO e 75% de BTO. As composições utilizadas para LBMO foram para os valores de $1 - x(\text{La})$ iguais a 0.7 e 0.8 discriminadas como LBMO_07 e LBMO_08, respectivamente.

O laminado de LBMO/BTO foi submetido à prensagem uniaxial sobre pressão de 0.2 toneladas e em seguida à prensagem isostática de 20 toneladas. As pastilhas cilíndricas com diâmetro de 4 mm e espessura de 3 mm foram submetidas à temperatura de sinterização de 1000 °C por 2 horas, devido aos dados obtidos no difratograma que revelaram uma boa formação de fase na temperatura de 1000 °C por duas horas em compostos de LBMO e BTO vista nas Figura 64 e Figura 67. O processo pode ser observado no fluxograma da Figura 58. A tabela 14 apresenta as condições adotadas.

Tabela 14- Proporções em massa das amostras relativas dos compósitos laminados e condições dos experimentos.

COMPÓSITO	PROPORÇÕES EM MASSA (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)
LBMO_07/BTO	LBMO_07=25 BTO=75	1000	2
LBMO_07/BTO	LBMO_07=50 BTO=50	1000	2
LBMO_07/BTO	LBMO_07=75 BTO=25	1000	2
LBMO_08/BTO	LBMO_08=25 BTO=75	1000	2
LBMO_08/BTO	LBMO_08=50 BTO=50	1000	2
LBMO_08/BTO	LBMO_08=75 BTO=25	1000	2

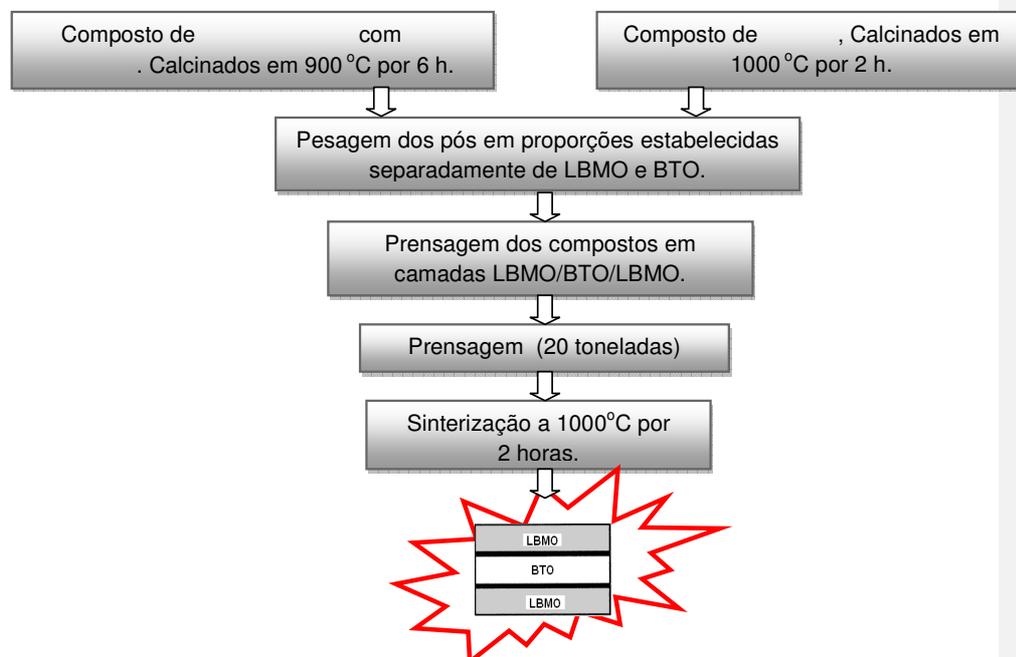


Figura 58- Fluxograma para a obtenção do compósito LBMO/BTO Laminado.

2.5.3.- DRX, Processo Para a Obtenção do Compósito

Os processos a seguir são descritos para a obtenção dos compósitos misturados e laminados.

O **primeiro processo** descrito na seção 2.5, na determinação da temperatura de calcinação comum para ambos os compostos LBMO e BTO, procedeu-se com a diminuição do tempo de calcinação (de 6 horas para 3 horas) dos pós cerâmicos de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ pré-calcinados a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, assim a taxa de aquecimento foi diminuída a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (inicialmente a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ foram calcinadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e uma taxa de resfriamento de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.). Para o caso do BTO, o tempo de calcinação aumentou, sendo mantida a mesma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os resultados do DRX da Figura 59, Figura 60 e Figura 61 estão em concordância com os dados obtidos através das curvas de análises de dilatométrica, que mostraram uma estabilização e temperaturas de cristalização maior para as diferentes composições.

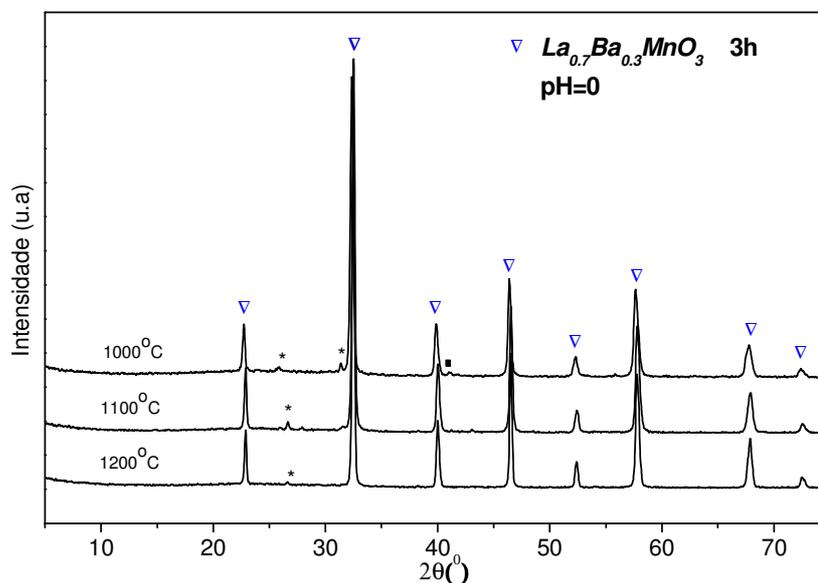


Figura 59- Difratoograma de raios X de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, calcinados a 1000°C , 1100°C e 1200°C por 3 horas (* BaCO_3 , ∇ fase desconhecida).

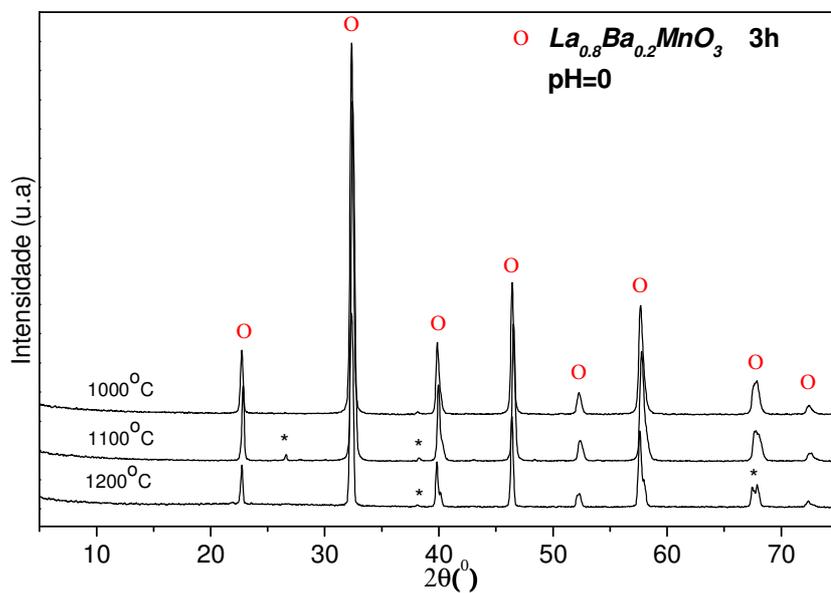


Figura 60- Difratoograma de raios X de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, calcinados a 1000°C, 1100°C e 1200°C por 3 horas (* $BaCO_3$).

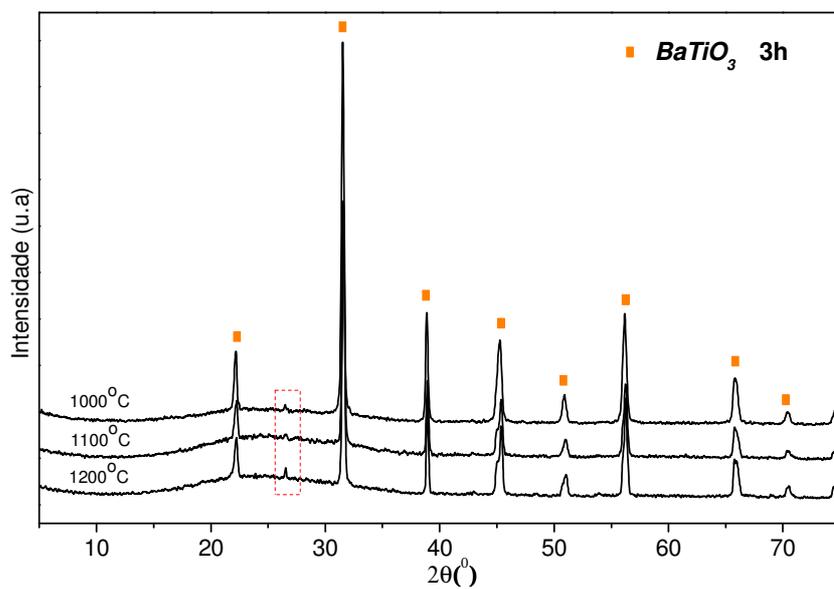


Figura 61- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinados a 1000 °C por 3 horas.

Pode-se verificar que na calcinação da $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ com patamar de 3 horas existe uma pequena quantidade de picos que não pertencem à fase perovskita que está sinalizado na Figura 59. Isso indica uma heterogeneidade da mistura mesmo utilizando temperaturas altas, quando comparadas a temperaturas utilizadas no primeiro processo (Figura 50). É interessante notar que para esta amostra nestas temperaturas e com patamar de 3 horas não se promove a eliminação das fases adicionais.

No DRX para a amostra da $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ nota-se que para a calcinação a temperaturas de $1100\text{ }^{\circ}C$ e $1200\text{ }^{\circ}C$ existe uma quantidade pequena de picos que não pertencem à fase perovskita, sendo que na temperatura mais baixa, $1000\text{ }^{\circ}C$, não há fases adicionais sendo obtida a fase perovskita.

A diferença mais evidente nos difratogramas apresentados é uma maior largura a meia altura (FWHM) quando a amostra é calcinada em menores temperaturas. À medida que a calcinação acontece em temperaturas maiores a largura a meia altura do pico vai se estreitando, o que indica um aumento da cristalinidade. Entretanto, o que é mais interessante neste processo é a presença dos picos da fase perovskita já na calcinação da $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ a $1000\text{ }^{\circ}C$.

No difratograma de BTO da Figura 61 pode-se observar que na faixa de temperaturas de $1000\text{ }^{\circ}C$ a $1200\text{ }^{\circ}C$ não será permitida a formação de fase. Através da análise desses difratogramas pode-se evidenciar que nestas temperaturas, tempo e taxa de aquecimento não é possível obter uma temperatura de calcinação comum para as amostras de $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3 / BaTiO_3$ e $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3 / BaTiO_3$.

A seguir, diminuiu-se o tempo de calcinação (patamar) para 2 horas mantendo a taxa de aquecimento e variando a temperatura de calcinação na faixa de $1000\text{ }^{\circ}C$ a $1300\text{ }^{\circ}C$ para as amostras da $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ e da $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$. Os resultados de DRX das Figura 62, Figura 63 e Figura 64 estão em concordância com os dados obtidos através das curvas das análises de dilatométrica, que mostraram uma estabilização e temperaturas de cristalização maior para as diferentes composições.

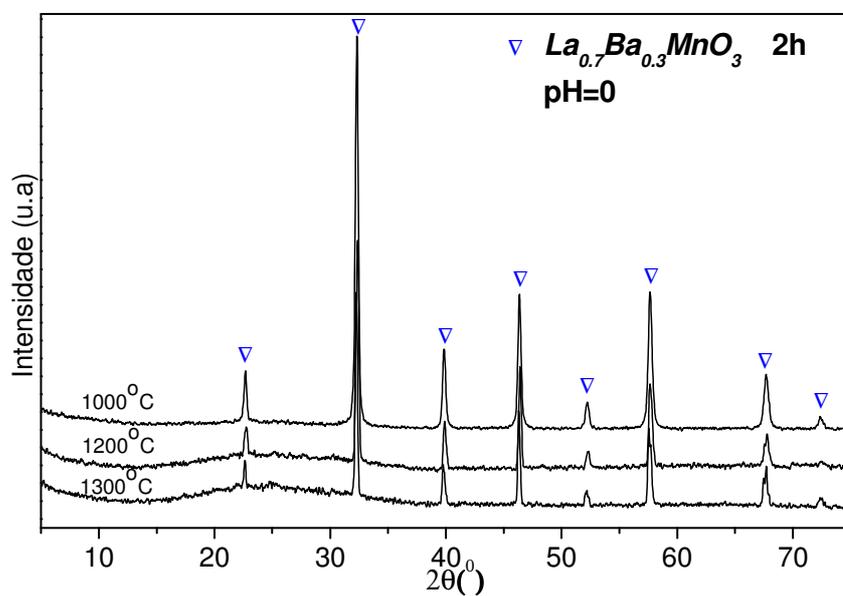


Figura 62- Difratoograma de raios X da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, calcinadas a $1000^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ e $1300^{\circ}C$ por 2 horas.

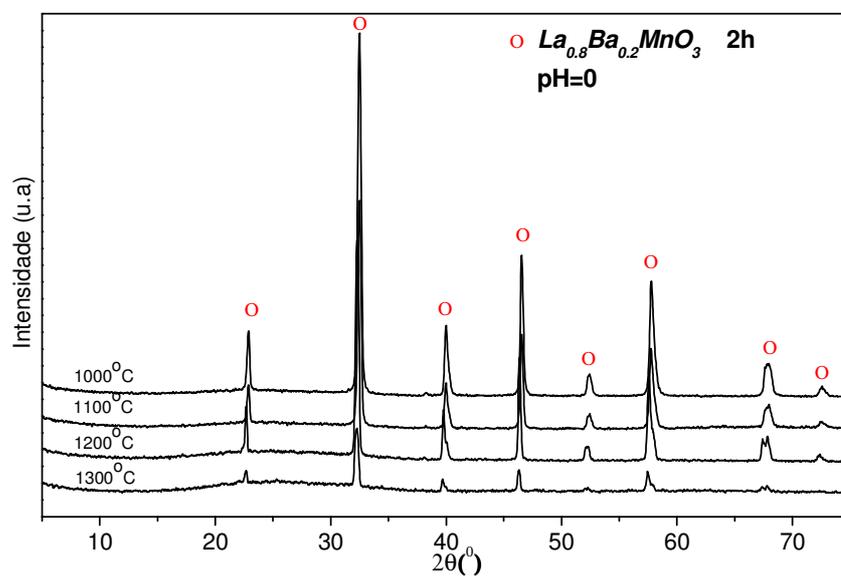


Figura 63- Difratoograma de raios X da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, calcinadas a $1000^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ e $1200^{\circ}C$ e $1300^{\circ}C$ por 2 horas.

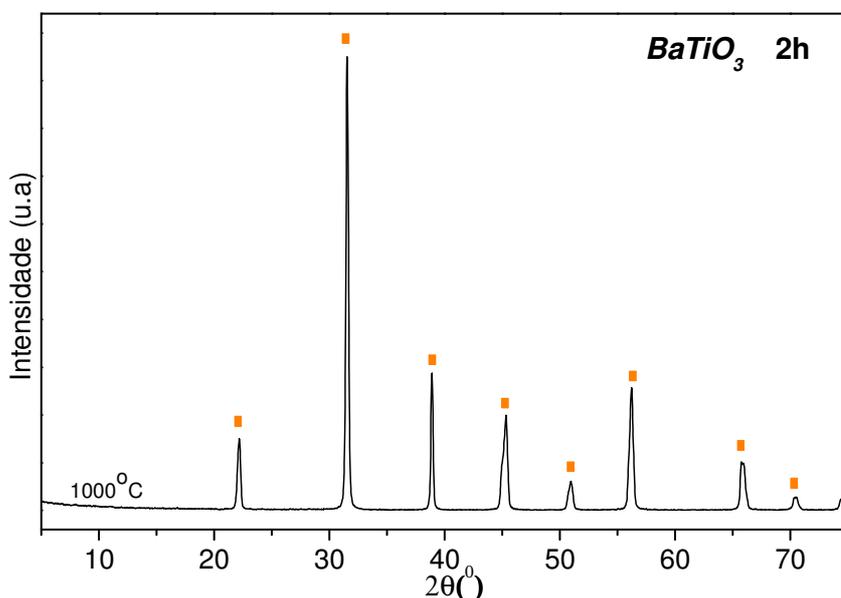


Figura 64- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Os resultados obtidos do DRX para as amostras da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ são apresentados nas Figura 62 e Figura 63 onde pode se observar a evolução da estrutura perovskita através da superposição dos picos, a medida que diminui a temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ para $1000\text{ }^\circ\text{C}$ é evidente a formação da estrutura perovskita.

Nota-se que para a calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a presença dos picos da fase perovskita é alcançada em ambas as amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$. Assim, é interessante notar que as amostras nestas temperaturas e com o patamar de 2 horas apresentam uma distorção na estrutura perovskita com o aumento da temperatura, não apresentando picos de impurezas.

A diferença mais evidente nos difratogramas apresentados das amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ é uma maior largura a meia altura (FWHM) quando a amostra é calcinada em temperaturas menores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se dizer que em temperaturas maiores a largura a meia altura do pico vai se estreitando, o que indica um aumento da cristalinidade.

O DRX das amostras de $BaTiO_3$ da Figura 64 mostra a formação da estrutura da fase cúbica de $BaTiO_3$, quando é calcinado por 2 horas em 1000 °C. Pode se observar que não existe separação nos picos referentes as reflexões 200 ao redor de $2\theta=45^\circ$ no difratograma [JCPDF No 74-1963], o qual também foi estudado por Woo-Seok Cho [67], como mencionado anteriormente.

Pode-se resumir deste primeiro processo que o mais interessante na determinação de uma temperatura comum entre $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3 / BaTiO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3 / BaTiO_3$ é o seguinte:

- No DRX com patamar de 3 horas tem-se a formação de fases, mais as fases adicionais. A largura a meia altura (FWHM) diminui à medida que a temperatura aumenta.
- O DRX com patamar de 2 horas apresenta uma evolução favorável à formação da fase com estrutura perovskita para a amostra $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ sem a presença de fase secundária, onde a largura a meia altura (FWHM) diminui à medida que a temperatura aumenta.

Para o segundo processo já conhecendo a temperatura de calcinação inicial das amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ (900 °C por 6 horas) e do $BaTiO_3$ (1000 °C por 2 horas) precedeu-se à sinterização das amostras levando em consideração a temperatura de calcinação comum no primeiro processo, 1000 °C por 2 horas e considerando as medidas de dilatométrica dos compostos. Para o caso da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ estas foram pré-calcinadas a 350 °C por 4 horas, calcinadas a 900 °C por 6 horas e sinterizadas a 1000 °C por 2 horas, o DRX destas medidas é ilustrado na Figura 65.

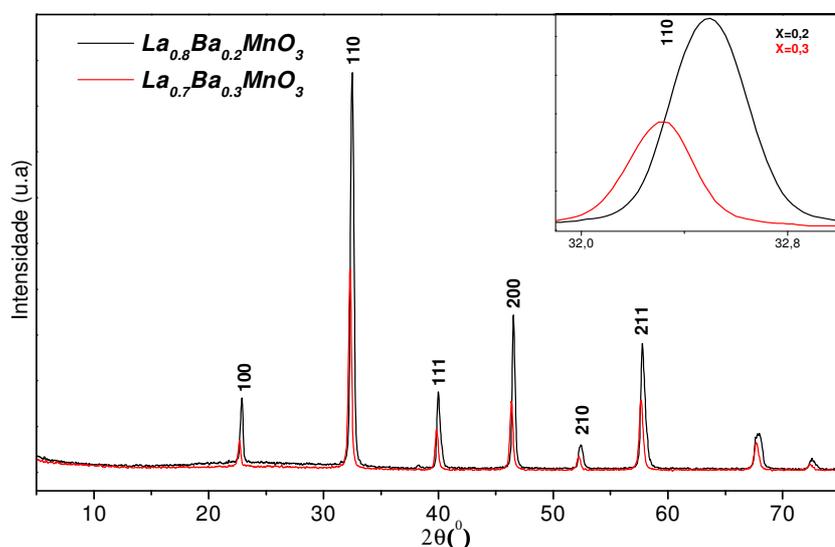


Figura 65- Difratoograma de raios X da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas e sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Os resultados obtidos de DRX para o composto de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ no processo de sinterização, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas asseguram para o compósito laminado uma formação de fases livre e de fases secundárias.

Nota-se que o processo de cristalização ocorre sem formação de fases intermediárias Figura 65, considerando que foi calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, assim na ampliação do DRX da Figura 65 do pico de difração na direção 110 pode-se observar um ligeiro deslocamento em 2θ , que foi discutido na pag. 78 (Figura 31). O processo de sinterização leva a uma maior densificação das amostras onde ocorrem os mecanismos de transporte de massa.

Tabela 15- Tamanho médio do cristalito dos pós cerâmicos de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, considerando a fórmula de Scherrer.

	Concentração (%)	FWHM ($^\circ$)	Tamanho do cristalito (nm)
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	30	0,3953	20,9429
$La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$	20	0,3022	27,4067

Um estudo através da fórmula de Scherrer mostra uma diminuição pequena no tamanho do cristalito como pode ser observada na tabela 15 em comparação com a tabela 4, além disso, as imagens por FEG podem ser vistas nas Figura 66.

Pode se observar nas imagens da Figura 66, que este processo de sinterização altera o aspecto micro-estrutural e deve influenciar a contração uma vez que a estrutura se comporta como um conjunto de clusters de partículas sinterizando, separados por uma porosidade marginal, mas mantendo contato com os clusters vizinhos. Contato este, que vai aumentando no decorrer da sinterização. Deve-se considerar que este contato é maior na amostra de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ e menor em $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ como pode se observar na Figura 66, por conseqüência, a densificação da amostra de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ com respeito a $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ é maior, isto é verificado nas tabelas 7 e 8.

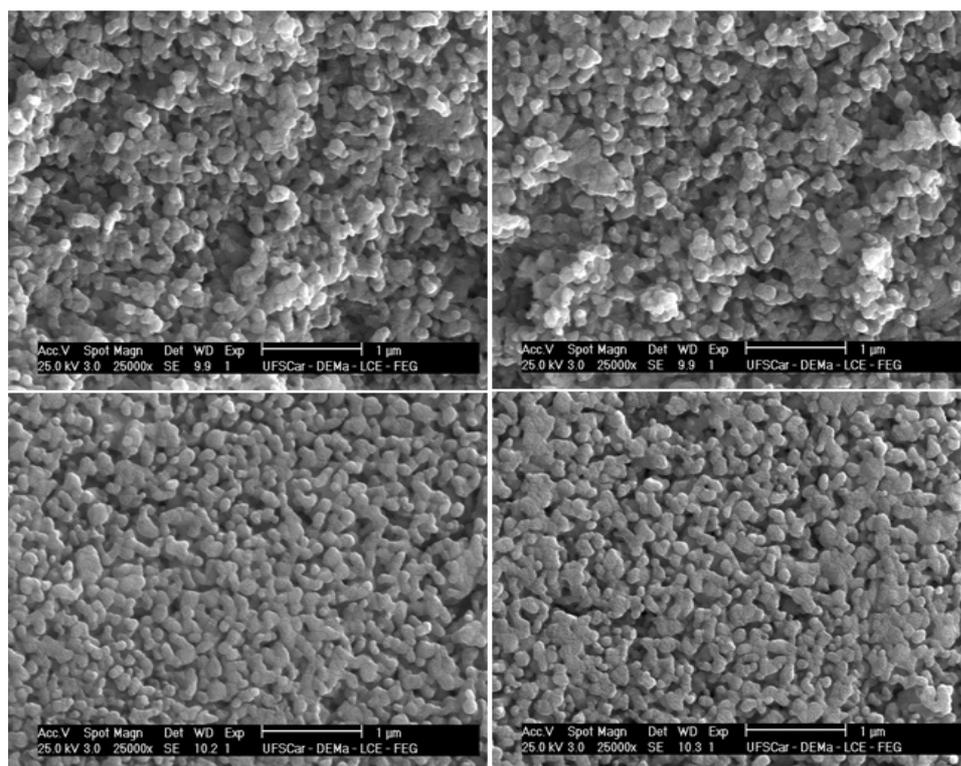


Figura 66- Imagem obtida por FEG da amostra de $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ (parte superior) e de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ (parte inferior) que foram sinterizadas 1000 °C por 2 horas.

A Figura 67 ilustra a superposição da amostra padrão de $BaTiO_3$ com a amostra de $BaTiO_3$ sinterizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, onde se confirma a formação da fase de estrutura cúbica do $BaTiO_3$, esta afirmação é confirmada devido a que não se observa o pico de separação em torno de $2\theta=45^\circ$ no padrão de difração [JCPDF No 74-1963], [67]. A diminuição da partícula pode ser observada na Figura 68.

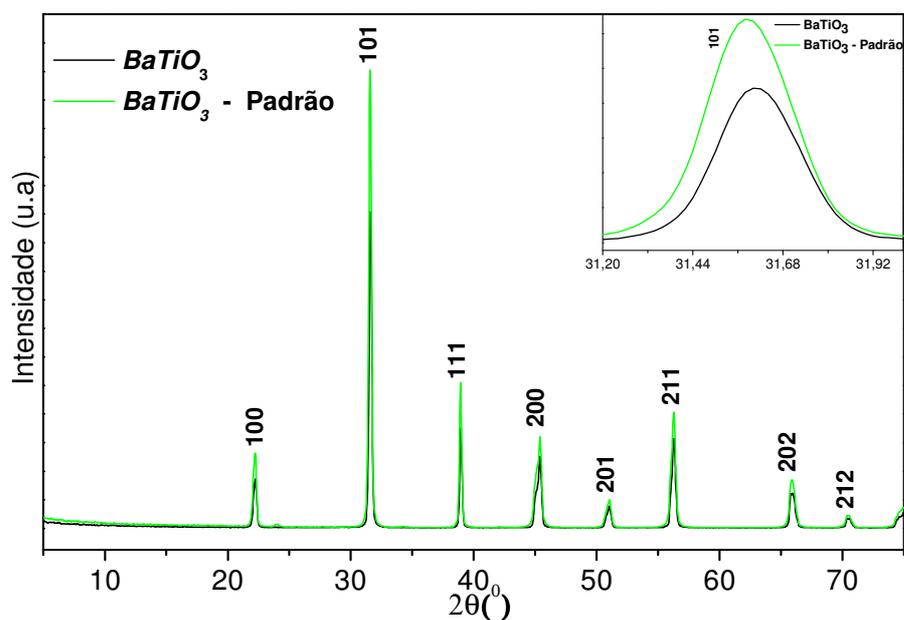


Figura 67- Difratoograma de raios X de $BaTiO_3$, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e sinterizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Na sinterização da amostra de $BaTiO_3$, observa-se que os contatos com os clusters vizinhos vão ser muito maiores que na calcinação, isto vai originar uma menor densificação, devido a pouca difusão pelo contorno de grão, os quais são os responsáveis da densificação. Nota-se, que o tamanho de grão é em torno de 175 nm .

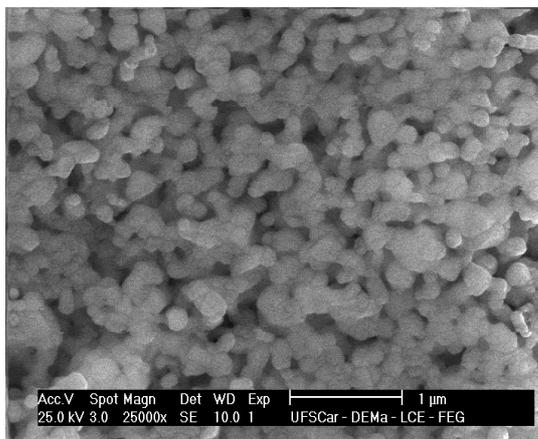


Figura 68- Imagem obtida por FEG da amostra de $BaTiO_3$, que foi calcinada em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e sinterizada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

2.5.4.- DRX e FEG, dos Compósitos

Os difratogramas de raios X dos compósitos misturados de LBMO_07/BTO e LBMO_08/BTO foram sinterizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Para as proporções BTO(90%) e LBMO_08 (10%) os difratogramas são apresentadas nas Figura 69 a Figura 72. A identificação da fase dos compósitos LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO foi baseada na ficha JCPDF N° 89-570, a qual apresenta a fase de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ com estrutura romboédrica, e a ficha a ficha JCPDF N° 74-1964 que apresenta a fase do $BaTiO_3$ com estrutura cúbica. Em base a estas fichas pode-se identificar cada um dos picos compósito. Nota-se que para o compósito LBMO_08/BTO os picos de maior intensidade pertencente ao $BaTiO_3$ tem um ligeiro deslocamento em direção de ângulos superiores.

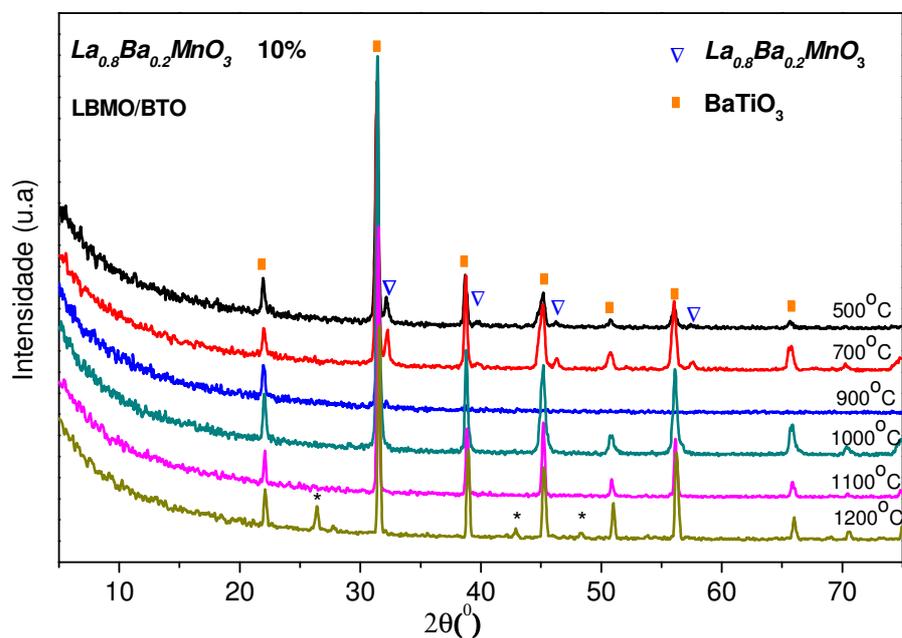


Figura 69- Difratoograma de raios X do composto LBMO_08/BTO sinterizado a 500^oC, 700^oC, 900^oC, 1000^oC, 1100^oC e 1200^oC por 2 horas, na relação mássica (%) de 10:90.

Assim pode se observar que com o aumento da temperatura, o pico representativo pertencente ao $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ no ângulo $\theta = 32,15^\circ$ tende a diminuir, isto pode indicar uma ligação entre os picos de $BaTiO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$. Sendo que os picos na temperatura de 1000^oC são pertencentes ao titanato de bário. Mesmo comportamento apresenta o composto LBMO_07/BTO, sendo os picos identificados com as fichas mencionadas anteriormente.

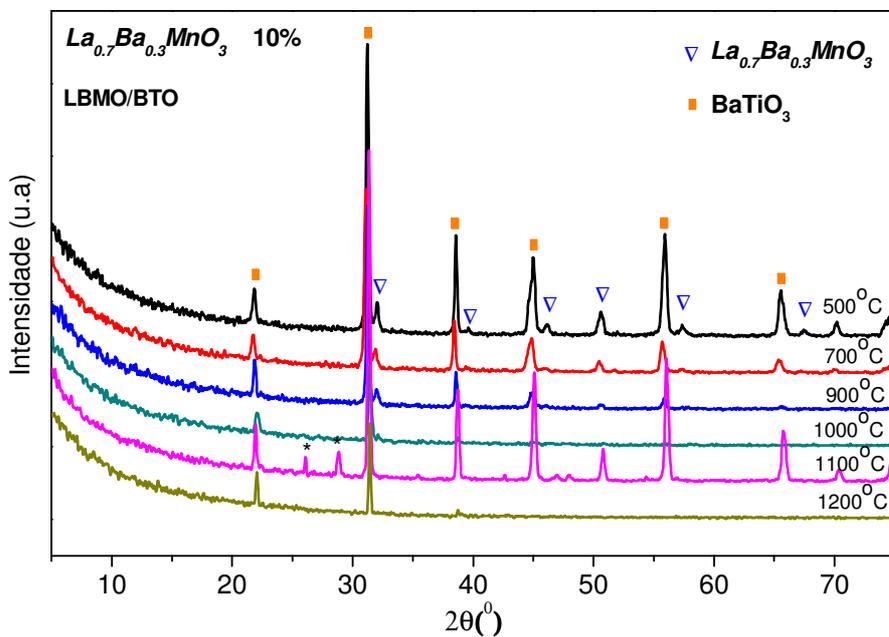


Figura 70- Difratoograma de raios X do composto LBMO_07/BTO sinterizado a 500^oC, 700^oC, 900^oC, 1000^oC, 1100^oC e 1200^oC por 2 horas, na relação mássica (%) de 10:90.

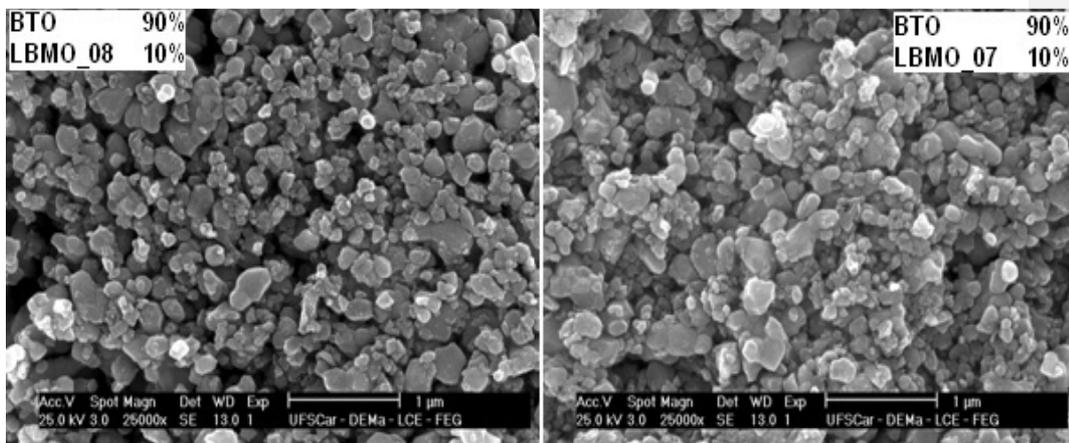


Figura 71- Imagem obtida por FEG do composto misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 500 °C por 2 horas.

Uma análise mediante imagens obtidas por FEG dos compostos LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO na temperatura de sinterização de 500 °C por 2 horas mostram que os compostos LBMO_08/BTO apresentam maior

porosidade isto pode ser devido à baixa de temperatura de sinterização. Pode se observar que os grãos maiores são de titanato de bário, e os menores à manganita dopada com bário como se observa na Figura 71.

Com o aumento de porcentagem em massa da manganita dopada com bário 25%, pode se observar nos difratogramas nas Figura 72 e Figura 73, um aumento na intensidade do pico representativo da manganita dopada com bário ($\theta = 32,15^\circ$) o qual é devido à maior porcentagem de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ e $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$. Assim pode se observar uma possível ligação dos picos da manganita e do titanato de bário, sendo na temperatura de $1100^\circ C$ os picos pertencentes ao titanato de bário.

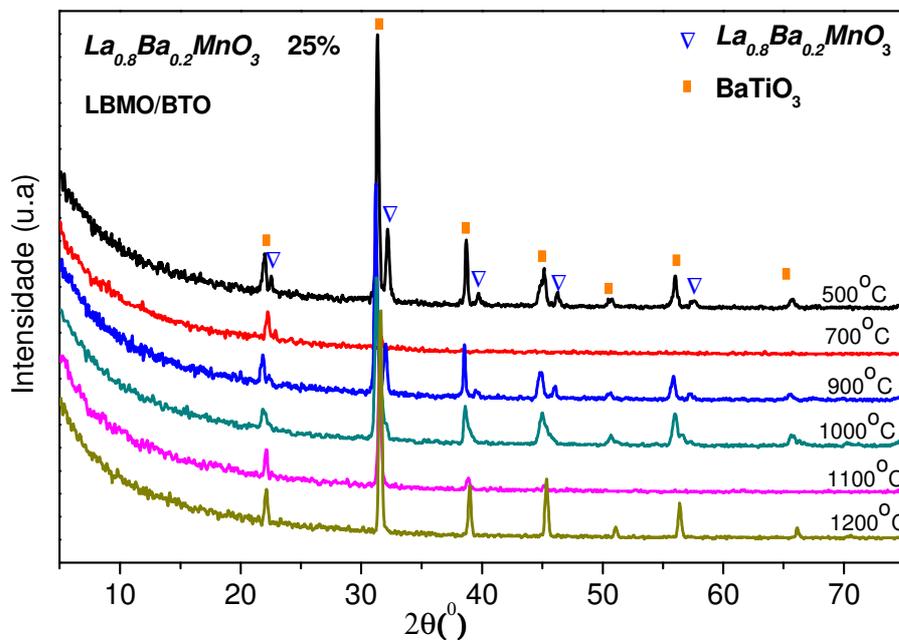


Figura 72-Difratograma de raios X do composto LBMO_08/BTO sinterizado a $500^\circ C$, $700^\circ C$, $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1100^\circ C$ e $1200^\circ C$ por 2 horas, na relação mássica (%) de 25:75.

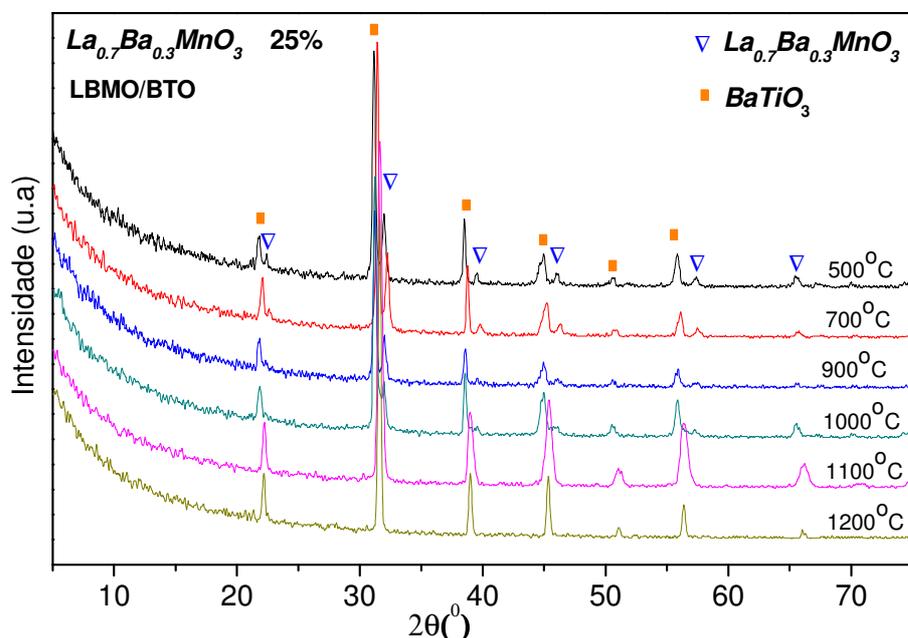


Figura 73- Difratoograma de raios X do composto LBMO_08/BTO sinterizado a 500°C, 700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por 2 horas, na relação mássica (%) de 25:75.

A análise das imagens obtidas por FEG na temperatura de 500 °C por 2 horas para as amostras com porcentagem em massa BTO(75%), LBMO_08 (25%) e BTO(75%), LBMO_07 (25%) são apresentada na Figura 74. O aumento em massa da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e refletida em uma diminuição de porosidade, comparado com a Figura 71. Pode se observar uma diferença na Figura 74, correspondentes aos tamanhos de partículas da manganita dopada com bário, onde as partículas de menor tamanho (lado esquerdo) são os correspondentes à $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$, e de maior tamanho (lado direito) $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, isto era esperado devido aos resultados mostrados anteriormente.

Seguindo na mesma porcentagem em massa e incrementado a temperatura a 1000 °C por 2 horas, as imagens obtidas por FEG (Figura 75), mostram para o composto LBMO_08/BTO (lado esquerdo) uma distribuição de partículas mais homogênea que comparada com o composto LBMO_07/BTO (lado direito).

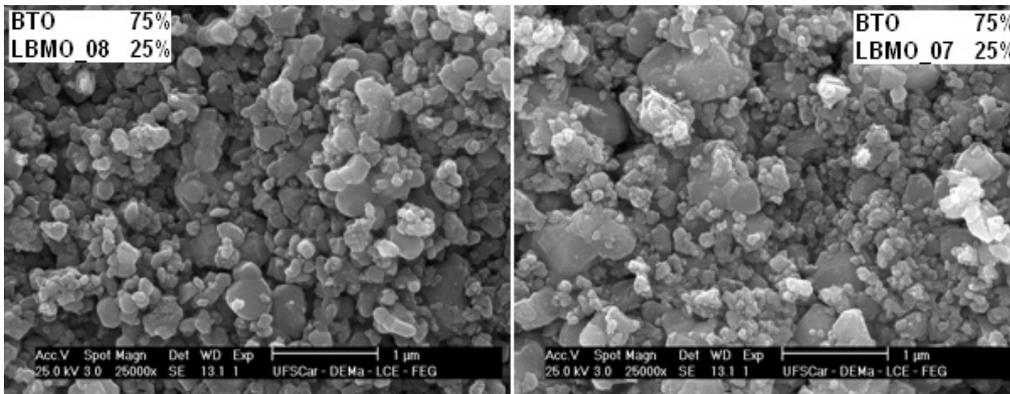


Figura 74- Imagem obtida por FEG do compósito misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 500 °C por 2 horas.

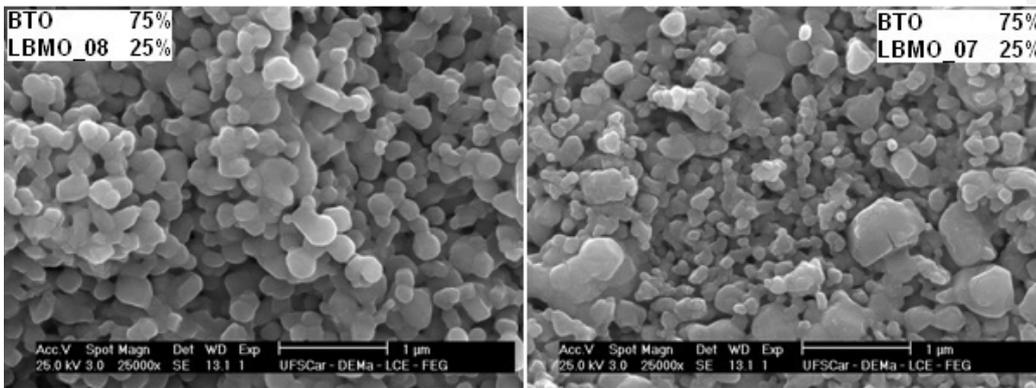


Figura 75- Imagem obtida por FEG do compósito misturado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 1000 °C por 2 horas.

As imagens obtidas por FEG dos compósitos laminados LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO são apresentados na Figura 76, os compósitos foram sinterizados a [blank] por 2 horas. Na interface do compósito laminado pode se observar um acoplamento entre as partículas de LBMO e BTO. Neste processo são apresentados alguns problemas devido à percolação entre grãos.

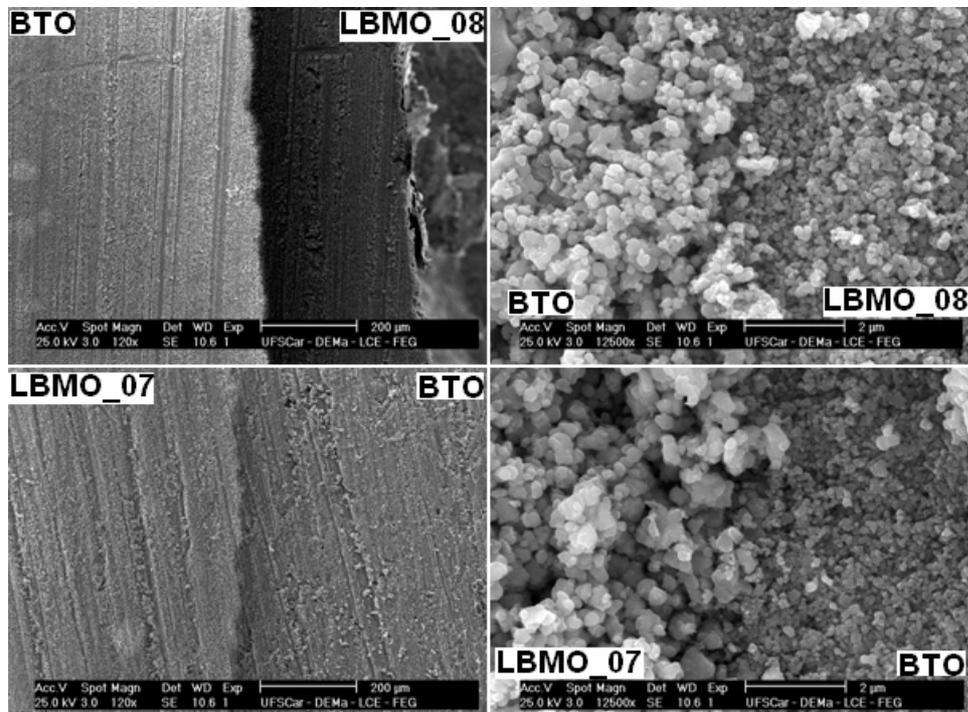


Figura 76- Imagem obtida por FEG do compósito laminado LBMO_08/BTO e LBMO_07/BTO, que foi sinterizado em 1000 °C por 2 horas.

CAPITULO 3- CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Devido aos diferentes parâmetros utilizados no preparo e tratamento térmico das amostras, dividimos esta seção em três partes:

3.1- AMOSTRAS DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM BÁRIO

- Observamos por meio dos difratogramas que os reagentes utilizados no processo de sínteses influenciam na formação da fase de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, com estrutura tipo perovskita. Apresentando o reagente de carbonato de bário a melhor resposta na formação de fase, nas condições tratadas.
- Para as amostras preparadas de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ foi encontrado que a estrutura perovskita é cúbica.
- O análise da influencia dos pHs revelam mediante os difratogramas, um deslocamento no sentido de maior ângulo, levando a uma distorção na estrutura perovskita. Assim nota-se um aumento no tamanho de cristalito para as amostras sem fases adicionais, ou seja, pH=0 e pH=5.
- Os picos correspondentes a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ apresentavam um ligeiro deslocamento, com respeito a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$, para ângulos superiores, levando a rede comprimir a medida que aumenta com a concentração de bário.
- O aumento da dopagem dos íons de bário, influencia na largura a meia altura (FWHM), sendo para a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ igual a 0.3749 e para a $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ igual a 0.2573. Assim mesmo nos permite dizer considerando a fórmula de Scherrer que o incremento do tamanho de cristalito indica um aumento do tamanho da partícula.
- As imagens obtidas por microscopia eletrônica revelam para as amostras de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ a existência de que a porosidade é uniforme em toda a mostra além de se observar grãos relativamente homogêneos, em cada amostra.

- O tamanho de partícula das amostras com diferentes pH igual a 4 e 6 apresentam maior porosidade que pode ser devido ao material que não reagiu.
- Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e as imagens obtidas por microscopia eletrônica indicam que foi formada a fase desejada em as amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0 e pH igual a 5.
- Os resultados do comportamento magnético para as amostras com diferentes pHs, indicam uma forte influência de pH, apesar de que FWHM das amostras não varia consideravelmente.
- A medida que a concentração de pH aumenta, a temperatura de transição desloca-se para temperaturas inferiores.
- A medida que a concentração dos íons de bário aumenta a temperatura de transição desloca-se a temperaturas superiores.
- No caso de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ o comportamento é ferromagnético e os valores de T_C são deslocados para temperaturas superiores a medida que o tamanho de grãos diminui.
- As medidas de resistividade como função de temperatura mostram comportamentos diferentes para $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$.
- As amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com tamanho de grãos diferentes mostraram comportamento magnético e elétrico similares.
- As curvas de resistividade para as amostras de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ não apresentam uma variação considerável da resistividade sob campo aplicado. Isto pode ser devido ao baixo campo magnético aplicado 37 Oe.
- O aumento dos valores da resistividade para $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ quando T diminui pode ser devido a um efeito de ordenamento de cargas.
- Nossos resultados dos comportamentos da magnetização e resistividade deferem consideravelmente da literatura pára as amostras de a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$.
- Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e os análises obtidos por MEV e FEG indicam que foi formada a fase

desejada nas amostras de a $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ com pH igual a 0 e 5.

3.2- AMOSTRAS DE TITANATO DE BÁRIO

- Através do estudo de pré-calcinação pode-se observar a aparição de fases adicionais no difratograma de raios X dos pós de titanato de bário amorfo, que é influenciada pelos aditivos de (TiO_2 e $BaCO_3$).
- Identificamos presença de fases adicionais em temperaturas de $700\text{ }^{\circ}C$ e $800\text{ }^{\circ}C$ ($BaCO_3$), mesmo que a medida de dilatométrica não se tinha presença de possíveis reações nessa temperatura.
- Identificamos a formação de fase do $BaTiO_3$, foi encontrado que a estrutura perovskita é cúbica na temperatura de $1000\text{ }^{\circ}C$ por dois horas.
- A análise dos difratogramas do $BaTiO_3$ nas temperaturas entre $1000\text{ }^{\circ}C$ a $1300\text{ }^{\circ}C$ revela um deslocamento dos picos para ângulos superiores e uma diminuição da largura a meia altura (FWHM) de 0.2282 a 0.2205. Considerando a fórmula de Scherrer o tamanho de cristalito aumenta.
- O aumento de tamanho de cristalito indica o aumento do tamanho de partícula.
- As imagens obtidas por microscopia eletrônica revelam que a distribuição de grãos é heterogênea e aumenta quando a temperatura aumenta levando a uma menor porosidade na amostra.
- Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas e análise obtida por FEG indicam que foi formada a fase desejada das amostras de $BaTiO_3$.

3.3- AMOSTRAS COMPÓSITAS

- Os resultados discutidos acima da manganita de lantânio dopada com bário e o titanato de bário contribuíram nas amostras compósitas.

- As análises dos difratogramas de raios X mostraram que as rotas adotadas para o compósito misturado foram eficazes na obtenção das composições LBMO_07/BTO e LBMO_08/BTO.
- Na análise de difratogramas dos pós misturados de LBMO_07/BTO e LBMO_08/BTO, as proporções mássicas (%) 10:90 sinterizadas a diferentes temperaturas se observa o aparecimento de fases de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $BaTiO_3$ no compósito LBMO_07/BTO e também da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $BaTiO_3$ no compósito LBMO_08/BTO, sendo os picos de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ menor que o $BaTiO_3$. Em temperaturas de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C observam-se uma possível coalizão entre os picos da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e o $BaTiO_3$ e também de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $BaTiO_3$.
- Na análise de difratogramas dos pós misturados de LBMO_07/BTO e LBMO_08/BTO, as proporções mássicas (%) 10:90 sinterizadas a diferentes temperaturas se observa o aparecimento de fases de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $BaTiO_3$ no compósito LBMO_07/BTO e também da $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $BaTiO_3$ no compósito LBMO_08/BTO, sendo os picos de $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ mais evidentes e de maior intensidade que nas proporções de 10:90, mas, menor que o $BaTiO_3$. Em temperaturas de 1100 °C e 1200 °C observam-se uma possível coalizão entre os picos da $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e o $BaTiO_3$ e também de $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ e $BaTiO_3$.
- As micrografias dos pós misturados LBMO_07/BTO e LBMO_08/BTO apresentam-se na forma de aglomerados, com tamanhos de partículas inferiores a 150 nm e bastante homogênea.
- O tempo, temperatura e a taxa de aquecimento influenciam na obtenção do compósito, após da etapa de mistura.
- Nas micrografias dos laminados $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3/BaTiO_3/La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ e $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3/BaTiO_3/La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ pode se observar uma difusão pelo contorno de grão, assim as fases independentes apresentam uma distribuição homogênea de grãos.

Em resumo, neste trabalho se analisou as condições de crescimento de grãos tanto da manganita como do titanato de bário, para a obtenção de compósitos multiferróicos analisando os diferentes parâmetros de preparação no sentido de achar uma condição ótima para o compósito.

Para a formação da fase manganita observamos que os melhores resultados foram obtidos mantendo a pH da solução a zero, e posteriormente calcinadas a 900°C por 6 horas. Já para o titanato de bário as condições que apresentaram melhor resultado foram 1000°C por 2 horas.

É importante realçar aqui que as condições ótimas para a preparação da manganita e do titanato de bário em separado não são necessariamente, as condições ótimas para a síntese do compósito LBMO/BTO. De fato, para o processamento do compósito devemos achar um compromisso entre os diversos parâmetros que sirvam bem, tanto para a manganita, quanto para o compósito entre si. Este ponto não foi totalmente explorado na presente dissertação já que para chegar a uma avaliação final da quantidade do compósito é necessário fazer as medidas do acoplamento magnetoelétrico. Este estudo deve ter continuidade em nosso projeto de doutoramento, onde pretendemos analisar mais detalhadamente os compósitos com relação a sua propriedade elétricas e magnética e particular relacionando o acoplamento magnetoelétrico com a microestrutura do material.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Valasek, J. *Phys. Rev.* 15, 537-538 (1920).
- [2] Mathur, N. D. *Nature* 394, 39-43 (1998).
- [3] David L Foxs and J F Scott, *J. Phys. C*, 10, L329-L331 (1977).
- [4] Rado G. T, e Folen V. J, *Phys. Rev. Lett.* 7, 310-311 (1961).
- [5] Eerenstein W., Mathur N. D. And J. F. Scott, *Nature* 442,1038 (2006).
- [6] Manfred Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R123–R152
- [7] Cheong S. and Mostovoy M, *Nature*, 6, 13-20 (2007).
- [8] Ryu, J., Vasquez Carazo, A., Uchino, K. & Kim, H.-E. Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 4948–4951 (2001).
- [9] Jungho Ryu, Shashank Priya, Kenji Uchino and Hyoun-Ee Kim, *Journal of Electroceramics*, 8, 107-119 (2002).
- [10] Van Run, A. M. J. G., Terrell, D. R. & Scholing, J. H. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. *J. Mater. Sci.* 9, 1710-1714 (1974).
- [11] Cai N, Zhai J, Nan C W, Lin Y and Shi Z, *Phys. Rev. B* 68 224103(2003).
- [12] Giap V. Duonga,b,_, R. Groessingera, M. Schoenharta, D. Bueno-Basques, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316, 390–393 (2007).
- [13] Y. Tokura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, 1145–1150, (2007)
- [14] Lauren Zener, *Phys. Rev.* 82, 403-405 (1951).
- [15] Mott N.F. and Davies E. A, (Clarendon Oxford 1979).
- [16] Jin S, Tiefel T.H, McCormack M, Fastnacht R. A, Ramesh R. and Chen L. H, *Science* 264, 413-415 (1994).
- [17] Clausoen K. N, Hayes W, Keen D. A, Kusters R. M, McGreevy R. L. and Singleton J. J. *Phys. Condens. Matter.* 1, 2721 (1989).
- [18] Anderson P. W. and Hasegawa H, *Phys. Rev.* 100, 2 (1955).
- [19] Gennes P. E, *Phys. Rev.* 118, 1 (1960).
- [20] Wollan, E. O., and Koehler, W. C., 1955, *Phys. Rev.*, 100, 545.
- [21] J. M. D. Coey, M. Viret, *Advances in Physics*, 1999, Vol. 48, No. 2, 167-293.
- [22] Jhon B. Goodenough, *Physical Review*, *Physical Review*, Vol. 100, No. 2, 1955.
- [23] C. H. Chen and S-W. Cheong, Vol. 76, No. 21 *Physical Review Letters* 20, 1996.
- [24] K. N. Clausen, W. Hayes, D. A. Keen, R M Kusters, R. L. McGreevy and J Singleton *J. Phys. Condens. Matter* 1, 2721-2726, (1989).
- [25] R. Von Helmolt , j. Wecker K. Samwer, K. Barner, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 151 (1995) 411-416.
- [26] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, e S. -W. Cheong, *Nature* 399, 560 (1999).
- [27] A. Lanzara, N. L. Saini, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P. G. Radaelli, e

- S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **81**, 878, (1998).
- [28] Hwang H. Y, Cheong S. W, Radaelli P. G, Marezio M. and Batlogg B, Phys. Rev. Lett. 75, 914 (1995).
- [29] Funtcuberta J, Martinez B, Seffar A, Pinol S, Garcia Muños J. L, Obradors X, Phys. Rev. Lett. 76, 1122 (1996).
- [30] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, Adriana Moreo, Physics Reports 344 (2001) 1-153.
- [31] Hawley M. E, Adams R. P, Arendt P. N, Brosha E. L, Garzon F. H, Houlton R. J, Hundley M. F, Heffner R. H, Jia Q. X. and Neumeier J. J, J. Cryst. Growth 174, 455 (1997).
- [32] Fua Yonglai, Appl. Phys. Lett. 77, 1 (2000).
- [33] Rivadulla Fernández J. F, Tese de Doutorado, Universidad de Santiago de Compostela, disponível on line < <http://biblioteca.universia.net>> (2001).
- [34] A. M. Haghiri-Gosnet e J. P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
- [35] L. E. Gontchar, A.E. Nikiforov, S.E. Popov; J. Mag. Mag. Mater., 223 175 (1991).
- [36] N. W. Aschroft and N. D. Mermin; Solid State Physics, (1976) C. Kittel; Introduction to Solid State Physics, 7^oedition (1996).
- [37] H.L. Ju and Hyunchul Sohn, Solid State Communications, Vol. 102, No. 6, pp. 463-466, (1997).
- [38] Kwan Chi Kao, "Dielectric Phenomena in Solids", 3^oedition (2004).
- [39] Herbert J.M., Electrocomponent Science Monographs, pag. 103, Vol. 3, Gordon and Breach Science publishers.
- [40] Sunar M, Hyder S. J, Yilbas B. S, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 190, 6257-6270 (2001).
- [41] Jiashi Yang, An Introduction To The Theory Of Piezoelectricity, Vol. 9, pag. 11, Springer Science 2005.
- [42] Shepard Roberts, Phys. Rev. 71, 12 (1947).
- [43] PHILLIPS, J. R. Piezoelectric Technology Primer. CTS Wireless Components: New Mexico, 1997.
- [44] Dragan Damjanovic, Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 1267–1324.
- [45] Jordan, T.L.; Ounaies, Z. Piezoelectric Ceramics Characterization. Hampton: ICASE - NASA Langley Research Center, 2001.
- [46] Button, V. L. S. N. Efeitos da Polarização Não-Uniforme de Cerâmicas Piezoelétricas no Campo de Transdutores de Ultra-som. Campinas, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia Biomédica (DEB), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- [47] Jordan, T.L.; Ounaies, Z. Piezoelectric Ceramics Characterization. Hampton: ICASE - NASA Langley Research Center, (2001).
- [48] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Decker, New York, 2000.
- [49] Pechini M. P, U. S. Patent, no 3.330.697 (1967).

- [50] Sumio Sakka, Processing, Characterization and Applications, Volume editor: Hiromitsu Kozuka Kansai University Suita, Osaka, Japan, 2005.
- [51] Angelo Fernando Padilha, Francisco Ambrozio Filho, Técnicas de Análise Estrutural, Editora Hemus, Edição (2004).
- [52] The powder method in x-ray crystallography, Leonid V. Azaroff, Martin J. Buerger, McGraw-Hill (New York), (1968).
- [53] L. S. Birks and H. Friedman, Particle Size From X-Ray Line Broadening, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C. Vol. 17, August, 1946.
- [54] Rizwan Wahab, S.G. Ansari, Young Soon Kim, Minwu Song, Hyung-Shik Shin, Applied Surface Science 255, 4891–4896, (2009).
- [55] The scherrer formula for X-ray particle size determination, Physical Review, Vol. 56, (1939).
- [56] B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, C. Shivakumara, Solid State Communications 136, 427-432, (2005).
- [57] G. Subhash, S. Nemat-Nasser, Journal Of Materials Science 28, 5949-5952, (1993).
- [58] http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_sistema_si.pdf
- [54] Carte C. Barry, Norton M. Grant, CERAMIC MATERIALS: Science and Engineering, M. Grant. 2007, Hardcover.
- [59] Tesis “Crescimento Em Grãos Anômalos De Titanato De Bario”, Haroldo Lhou Hasegawa, (2004).
- [60] R.V. Demin, L.I. Koroleva, R.V. Privezentsev, N.A. Kozlovskaya, Physics Letters A 325, 426–429, (2004)
- [61] N. Zhang, et al., J. Phys.: C Matter 9, 4281 (1997).
- [62] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, S. G. Stepin, H. Szymczak, and C. E. Botez, Physics of the Solid State, Vol. 50, No. 5, pp. 886–893 (2008).
- [63] L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla and M A. López-Quintela, J. Appl. Phys. 86, 3881, (1996).
- [64] Yonglai Fu, Applied Physics Letters, Vol. 77 No13, 2000.
- [65] P. Durán, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Solid State Ionics 141-142, 529-539, (2001).
- [66] V. Vinothini, Paramanand Singh, M. Balasubramanian, Ceramics International 32, 99–103, (2006).
- [67] Woo-Seok Cho, J Phys. Chem. Solids Vol. 59. No. 5. pp. 659-666. 1998
- [68] Ikihura, Y., Physics for Ceramic Materials, v.2 Tokyo, Journal of Industries Association of Japan, (1999).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)