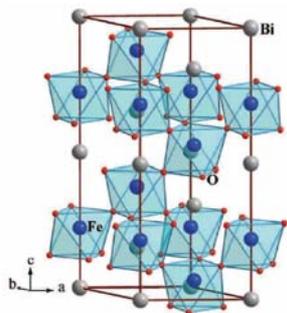


Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro



Síntese e caracterização de perovesquites do sistema BiFeO₃

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM
FÍSICA E QUÍMICA PARA O ENSINO

Teresa Maria Tranchete de Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, sob a orientação do Professor Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares.



Vila Real, 2007

Agradecimentos

Após o término deste trabalho gostaria de expressar o meu obrigado a todas as pessoas que apoiaram este trabalho, saliento algumas participações.

Em especial ao Professor Doutor Pedro Tavares, orientador desta tese de mestrado, pela oportunidade que me concedeu de enveredar neste novo percurso nesta área de investigação, trouxe um enriquecimento a nível pessoal e científico. Agradeço o conhecimento transmitido e todo o seu apoio.

Ao Professor Doutor José Ramiro Fernandes gostaria de agradecer o apoio ao ter permitido realizar as medidas da corrente de fuga no INESC Porto, e os conhecimentos transmitidos nomeadamente durante a interpretação dos resultados.

Ao Doutor Javier pelo apoio durante as medidas da corrente de fuga.

À minha colega Mariana do Centro de Química de Vila Real pelo bom ambiente de trabalho e pela colaboração.

Ao Eng^o Nuno Martins da Unidade de Microscopia Electrónica da UTAD pelas fotografias de SEM.

Ao Sr. Duarte pelo apoio prestado no laboratório de inorgânica da UTAD.

Um obrigado muito especial aos meus pais, irmã e ao Ricardo pela compreensão e apoio incondicional em todos os momentos deste trabalho.

À UTAD pelas condições disponibilizadas para a realização deste trabalho.

A todos os que, de uma forma directa ou indirecta, me apoiaram no decorrer dos trabalhos, o meu obrigado.

Resumo

Os materiais multiferróicos, como o caso do BiFeO_3 , são bastante promissores em termos tecnológicos, possuindo uma potencial aplicação em sensores, memórias não voláteis e actuadores.

A perovskite BiFeO_3 apresenta vantagens relativamente a outros compostos multiferróicos: elevada temperatura de Curie ($T_C=1100$ K); elevada temperatura de Néel ($T_N=640$ K); não contém chumbo na sua composição. No entanto a fase pura de BiFeO_3 é difícil de sintetizar, formando simultaneamente diversas fases secundárias como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Neste trabalho sintetizaram-se cerâmicos maciços de BiFeO_3 através do método sol-gel com combustão de ureia, partindo de uma mistura estequiométrica de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 . O pó obtido foi calcinado a diferentes temperaturas (300-840°C) e diferentes tempos (1-64 horas) para investigar quais as melhores condições de síntese do material.

O material obtido foi analisado por termogravimetria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difracção de raios X, microscopia electrónica de varrimento e microscopia electrónica de transmissão.

Investigaram-se também os efeitos da dopagem de lantânio na estrutura cristalina, utilizando composições do tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com $x \leq 0,30$.

A quantificação de fases foi obtida através do refinamento de Rietveld dos espectros de difracção de raios X das amostras, utilizando o programa PowderCell. Este processo revelou ser uma ferramenta útil na determinação dos parâmetros das estruturas cristalinas e na quantificação de fases, permitindo monitorizar a evolução das reacções de formação e decomposição das diversas fases.

Verificou-se que os tratamentos térmicos mais rápidos, com o máximo de 1 hora, minimizavam a formação de fases secundárias, tendo sido obtido um máximo da fase BiFeO_3 de 99% molar à temperatura de 600°C. Tratamentos térmicos mais prolongados a 600°C, quer em ar ou em árgon, levaram à decomposição da fase BiFeO_3 nas fases secundárias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. A interpretação desta decomposição de acordo com o modelo de Avrami-Erofeev sugere uma cinética a uma dimensão ($n=1$), compatível com

os estudos em SEM onde não foi possível detectar as fases secundárias mesmo quando estas estavam em maioria (tratamento térmico de 64 horas).

Para as amostras dopadas com lantânio, verificou-se que a estrutura cristalina do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ sofre uma alteração gradual de romboédrica ($R3c$ em $x=0$) para ortorrômbica ($Pnma$ em $x=0,30$).

A variação dos valores das correntes de fuga com o campo aplicado seguem os modelos de Poole-Frenkel e de Space Charge Limited. Os menores valores para a corrente de fuga verificaram-se nas amostras de BiFeO_3 a 700°C ($5 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ para um campo de 1 kV/cm) e de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$ a 800°C ($3 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ para um campo de 1 kV/cm).

Abstract

Multiferroic materials, such as BiFeO₃, have a promising technologic application in sensors, non volatile memory and actuators.

The perovskite BiFeO₃ doesn't have lead in its composition and exhibits high Curie temperature ($T_C=1100$ K) and high Néel temperature ($T_N=640$ K) which present advantages when compared with other multiferroic materials.

Phase pure BiFeO₃ compound is very difficult to achieve. Secondary phases like Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉ and Bi₂₅FeO₃₉ are reported to systematically appear.

We prepared several bulk samples of BiFeO₃ by the urea sol-gel combustion method, yielding brownish powders. These powders were calcinated at different temperatures (300-840°C) and times (1-64 hours) to investigate the best synthesis conditions of the material. The resulting materials were analysed by infrared spectroscopic, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmittion electron microscopy.

We also investigated the effects of the lanthanum substitution on the structure, Bi_{1-x}La_xFeO₃, for the composition range of $x \leq 0,30$.

In order to quantify the phases present we use the Rietveld refinement method and the software PowderCell, which was a powerful tool to determine the parameters of the crystalline structures and in phase quantification.

This study reveals that fast thermal treatments, with a maximum of one hour, minimize the appearance of secondary phases. We achieved 99% molar of BiFeO₃ phase with a thermal treatment of 600°C in air for one hour. Further treatments at 600°C, in air or in argon, yielded decomposition of BiFeO₃ into Bi₂Fe₄O₉ and Bi₂₅FeO₃₉ phases. Avrami plots of the decomposition process indicated a slope near one suggesting that the reaction follows a one dimensional process, which is in accordance with the EDS analysis made with scanning electron microscopy.

The substitution of lanthanum on Bi_{1-x}La_xFeO₃ changes the cristalline structure gradually from rhombohedral ($R3c$ at $x=0$) to orthrhombic ($Pnma$ at $x=0,30$).

The leakage current follows predominantly the Poole-Frenkel and Space Charge Limited conduction mechanism. The lowest density leakage current achieved was

5×10^{-11} A/cm² (to an applied field of 1 kV/cm) for BiFeO₃ at 700°C. For Bi_{0,9}La_{0,10}FeO₃ at 800°C, it was obtained 3×10^{-9} A/cm² (for an applied field of 1 kV/cm).

Lista de abreviaturas e símbolos

BFO	BiFeO ₃
BIT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
BLFO	Bi _{1-x} La _x FeO ₃
BT	BaTiO ₃
CSD	Deposição de solução química
DRAM	Memórias de acesso aleatório dinâmico
E_C	Campo coercivo
FRAM	Memórias de acesso aleatório ferroelétrico
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
H_C	Campo coercivo
J	Correntes de fuga
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k_B	Constante de Boltzmann
ME	Magnetoelétrico
M_r	Magnetização remanescente
MRAM	Memórias de acesso aleatório magnetoresistivo
M_s	Magnetização saturação
PF	Mecanismo de condução eléctrica de Poole-Frenkel
PLD	Pulsed laser deposition
P_r	Polarização remanescente
PRAM	Memórias de acesso aleatório de mudança de fase
P_s	Polarização de saturação
PT	PbTiO ₃
PZT	Pb(Zr, Ti)O ₃
SBT	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉
SCLC	Mecanismo de condução eléctrica space charge limited
SE	Mecanismo de condução eléctrica de Schottky
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SRAM	Memórias de acesso aleatório estático
T_C	Temperatura de Curie
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
ATG	Análise termogravimétrica
T_N	Temperatura de Néel
XRD	Difracção de raio X
ϵ	Permitividade dielétrica
χ	Susceptibilidade magnética

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iv
Lista de abreviaturas e símbolos.....	vi
Índice.....	vii
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Materiais multiferróicos.....	1
1.2. Ferromagnetismo.....	2
1.3. Ferroelectricidade.....	5
1.4. Efeito magnetoeléctrico.....	8
2. BiFeO ₃	9
2.1. Aplicações do BiFeO ₃	10
2.2. Estruturas cristalinas.....	11
2.3. Diagrama de fases do sistema Bi ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	13
2.4. Polarização do cerâmico BiFeO ₃	16
2.5. Métodos de síntese do BiFeO ₃	17
2.6. Filmes de BiFeO ₃	20
3. Sistema Bi _x La _{1-x} FeO ₃	23
3.1. Estrutura cristalina do Bi _{1-x} La _x FeO ₃	23
3.2. Corrente de fuga do Bi _{1-x} La _x FeO ₃	25
3.3. Ciclos de histerese.....	25
4. Objectivos do trabalho.....	27
5. Técnicas de caracterização.....	28
5.1. Análise termogravimétrica (ATG).....	28
Condições experimentais.....	29
5.2. Espectroscopia de infravermelho.....	29
Condições experimentais.....	31
5.3. Difracção de raio X (XRD).....	32
Condições experimentais.....	33
5.3.1. Refinamento de Rietveld.....	34
5.3.2. Cinética da reacção.....	40
5.4. Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	42
Condições experimentais.....	43
5.5. Microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	43
Condições experimentais.....	44
5.6. Medidas eléctricas: densidade de corrente de fuga.....	45
Condições experimentais.....	45
5.6.1. Mecanismos de condução.....	47
6. Sínteses.....	49
6.1. BiFeO ₃	49
6.2. Bi _{1-x} La _x FeO ₃	51
7. Análise e discussão dos resultados.....	52

7.1.	BiFeO ₃	52
7.1.1.	Efeito da temperatura de tratamento na formação da fase BiFeO ₃	52
7.1.2.	Efeito da temperatura do tratamento térmico	57
7.1.3.	Efeito do tempo do tratamento térmico	64
7.1.4.	Efeito de diferentes atmosferas.....	71
7.2.	Bi _{1-x} La _x FeO ₃	74
7.2.1.	Estruturas cristalinas do sistema Bi _{1-x} La _x FeO ₃	77
7.3.	Medidas eléctricas: densidade de corrente de fuga	91
7.3.1.	BLFO com tratamento térmico de 800°C	91
7.3.2.	BLFO com tratamento térmico de 700°C	94
	Conclusões	97
	Trabalho futuro.....	99
	Bibliografia.....	100

Índice de figuras

Figura 1.1 - Relação entre piezoelectricidade, magnetoelectricidade e magnetoelasticidade.	1
Figura 1.2 Alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos a) antiferromagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem 10^{-3} $\mu\text{B}/\text{átomo}$, b) ferrimagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem 1-5 $\mu\text{B}/\text{átomo}$, c) ferromagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem 1-5 $\mu\text{B}/\text{átomo}$ e d) paramagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem 10^{-3} $\mu\text{B}/\text{átomo}$	3
Figura 1.3 Ciclo de histerese M-H para materiais ferromagnéticos	4
Figura 1.4 Variação da susceptibilidade magnética de um material que ocorre na vizinhança da temperatura de Néel.....	5
Figura 1.5 Variação da permitividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie.....	5
Figura 1.6 Gráfico P-E para um material paraelétrico.....	6
Figura 1.7 Ciclo de histerese $P(E)$ de um material ferroelétrico.....	7
Figura 1.8 Representação da estrutura cúbica simples da perovskite ABO_3	8
Figura 2.1 Estrutura do $R3c$ de BiFeO_3	9
Figura 2.2 Estrutura romboédrica, $R3c$ do BiFeO_3 . Realce da coordenação octaédrica do ferro por iões de oxigénio.....	11
Figura 2.3 Representação da estrutura ortorrômbica, $Pnma$ do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	12
Figura 2.4 Estrutura cúbica, $I23$ do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	13
Figura 2.5 Diagramas de fase propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al.....	14
Figura 2.6 Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entre 600 e 1000°C.....	15
Figura 2.7 Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15
Figura 2.8 Direcção da polarização espontânea $[111]$ no BiFeO_3 romboédrico ($R3c$)... ..	16
Figura 2.9 Ciclo de histerese de polarização em função do campo eléctrico medido à frequência de 15kHz, num filme fino de BiFeO_3	20
Figura 2.10 Ciclo de histerese ferroelétrico P-E de BiFeO_3	21
Figura 2.11 Valores de polarização remanescente de filmes de BiFeO_3 , obtidos por diferentes autores.....	21
Figura 3.1 Corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado, para o cerâmico $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	25
Figura 3.2 Ciclos de histerese P-E obtidos para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ a) $x=0,20$ b) $x=0,30$, c) $x=0,40$ d) gráfico da polarização remanescente em função da composição de lantânio.....	26
Figura 5.1 Esquema de um instrumento de análise termogravimétrica.....	28
Figura 5.2 Fotografia do equipamento de análise termogravimétrica (ATG) utilizado.....	29
Figura 5.3 Esquema de funcionamento de um espectrómetro de FTIR	30
Figura 5.4 Modos de vibração das ligações.....	30
Figura 5.5 Fotografia do equipamento de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizado.....	31
Figura 5.6 Diagrama de transições electrónicas.....	32
Figura 5.7 Representação esquemática do funcionamento de um aparelho de difracção de raio X.....	33
Figura 5.8 Fotografia do equipamento de difracção de raio X utilizado.....	34
Figura 5.9 Quadro dos dados iniciais da estrutura, onde se colocou o grupo de simetria da estrutura (161 setting 1 $R3c$), os parâmetros de rede (em Å), os iões constituintes da estrutura, as posições atómicas (em coordenadas relativas), os factores de ocupação (SOF) e os factores térmicos (B).....	36

Figura 5.10 Quadro geral do refinamento no programa PowderCell	37
Figura 5.11 Quadro relativo ao perfil do pico no programa PowderCell	38
Figura 5.12 Quadro relativo aos parâmetros de rede no programa PowderCell.....	38
Figura 5.13 Quadro relativo às posições atômicas no programa PowderCell.....	39
Figura 5.14 Representação típica de Avrami-Erofeev.....	41
Figura 5.15 Fotografia do microscópio electrónico de varrimento da unidade de microscopia electrónica da UTAD.	43
Figura 5.16 Fotografia do microscópio electrónico de transmissão da unidade de microscopia electrónica da UTAD	45
Figura 5.17 Fotografias da montagem experimental. 1 – pontas de prova; 2 – suporte da amostra	46
Figura 5.18 Esquema da montagem experimental para a medição da corrente de fuga. 1 – pontas de prova; 2 – suporte da amostra; 3 – amostra; 4 – picoamperímetro.	47
Figura 6.1 Esquema do procedimento experimental seguido na síntese do BiFeO ₃	50
Figura 7.1 Fotografia da amostra em pó por calcinar com ref. 5.	52
Figura 7.2 Termograma e respectiva derivada da amostra com a referência 5.	53
Figura 7.3 Comparação do espectro de FTIR do pó da amostra por calcinar e calcinado entre 300 e 650°C.	53
Figura 7.4 Espectros de difracção de raio X, com monocromador secundário, da amostra ref.5 com tratamento térmico a diferentes temperaturas (300-600°) durante 1 hora.	54
Figura 7.5 Espectro de óxido de bismuto (Bi ₂ O ₃), base de dados PDF2 01-070-8243 (obtido com o programa X'Pert Highscore da PANalytical)	55
Figura 7.6 Espectro de óxido de bismuto e ferro (BiFeO ₃), base de dados PDF2 01-070- 5668	56
Figura 7.7 Refinamento do espectro da amostra de referência 5, com temperatura de calcinação de 600°C durante 1 hora.	57
Figura 7.8 Fotografias das amostras com tratamento térmico a diferentes temperaturas, durante 1 hora.	58
Figura 7.9 Espectros de XRD sem monocromador secundário do pó com referência 4 e tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (600-840°) durante 1 hora.	58
Figura 7.10 Refinamento do espectro da amostra de referência 4, com temperatura de calcinação de 600°C, durante 1 hora.	59
Figura 7.11 Variação da percentagem de fase com a temperatura do tratamento térmico. Entre 550 e 600°C utilizou-se a amostra com a ref ^a 5, para temperaturas iguais ou superiores a 600°C utilizou-se a amostra com a ref ^a 4.....	61
Figura 7.12 a) Dependência do tamanho das partículas e das deformações não uniformes da estrutura em função da temperatura do tratamento térmico; b) Volume e densidade das amostras em função da temperatura do tratamento térmico.....	61
Figura 7.13 Fotografias do microscópio electrónico de varrimento das amostras com diferentes tratamentos térmicos, entre 720 e 840°C, durante uma hora.	63
Figura 7.14 Pó de BiFeO ₃ com tratamento térmico de 600°C durante uma hora.....	64
Figura 7.15 Espectros de raio X do pó ref. 4 calcinado a 600°C com diferentes tempos de calcinação (1-64 horas) sem monocromador. São indicados os picos principais das fases Bi ₂ Fe ₄ O ₉ e Bi ₂₅ FeO ₃₉	65
Figura 7.16 Variação da percentagem de fases em função do tempo de tratamento térmico.....	66
Figura 7.17 Relação entre a percentagem de fases secundárias e a fase BiFeO ₃ , os símbolos correspondem a pontos experimentais e as linhas aos valores calculados a partir da equação 7.1.....	67

Figura 7.18 Refinamento do espectro da amostra BFO ref ^a 4 a 600°C durante 64 horas.	68
Figura 7.19 a) Dependência do tamanho da partícula e das deformações não uniformes da estrutura em função do tempo de tratamento térmico; b) Volume e densidade das amostras em função do tempo de tratamento térmico.	69
Figura 7.20 Imagem de SEM do pó com ref.4, calcinado a 600°C, durante 64 horas....	69
Figura 7.21 Representação do modelo de Avrami-Erofeev para as três fases detectadas, durante o tratamento térmico em ar.	70
Figura 7.22 Espectros de XRD das amostras tratadas numa atmosfera de argon a 600°C com diferentes tempos.	71
Figura 7.23 Espectros de XRD das amostras calcinadas a 600°C, durante 2 horas em diferentes atmosferas (ar e argon).	72
Figura 7.24 Variação da percentagem de fases em função do tempo de tratamento térmico numa atmosfera de argon.	72
Figura 7.25 Representação do modelo de Avrami-Erofeev para as três fases detectadas, durante o tratamento térmico em argon.	73
Figura 7.26 Fotografia das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ calcinadas durante uma hora, cobertas com tinta de prata (ver secção 5.6).	74
Figura 7.27 Fotografias obtidas no SEM para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ cuja temperatura do tratamento térmico foi de 700°C. a) para $x= 0,10$; b) para $x= 0,20$; c) para $x= 0,25$; d) para $x= 0,30$.	75
Figura 7.28 Fotografia obtida no SEM de uma região da amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$. A seta indica a zona pobre em ferro.	75
Figura 7.29 Fotografias obtidas no SEM para $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ cuja temperatura do tratamento térmico foi de 800°C durante uma hora.	76
Figura 7.30 Espectros de XRD das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com tratamento térmico de 600°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO_3 é colocado como referência.	77
Figura 7.31 Espectros de XRD do pó de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com tratamento térmico de 700°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO_3 é colocado como referência.	78
Figura 7.32 Pormenor dos espectros de XRD das amostras tratadas a 700°C, com a indexação dos picos da fase romboédrica, $R3c$.	79
Figura 7.33 Espectros de XRD do pó de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com tratamento térmico de 800°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO_3 é colocado como referência.	79
Figura 7.34 Pormenor dos espectros de XRD das amostras tratadas a 800°C, com a indexação dos picos da fase romboédrica, $R3c$.	80
Figura 7.35 Resultados do refinamento da amostra $\text{Bi}_{0,70}\text{La}_{0,30}\text{FeO}_3$ com tratamento térmico a 800°C por 1 hora, usando a estrutura ortorrômbica $Pnma$. Neste refinamento não foram introduzidas as fases secundárias.	82
Figura 7.36 Valores de R_{wp} no refinamento do BLFO com a estrutura romboédrica ($R3c$) em função do teor de lantânio, a diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C).	83
Figura 7.37 Valores de R_{wp} no refinamento do BLFO com a estrutura ortorrômbica ($Pnma$) em função da dopagem de lantânio, a diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C).	83
Figura 7.38 Refinamento da amostra de BLFO com $x=0,30$ a 600°C, com a estrutura ortorrômbica	84
Figura 7.39 Refinamento da amostra de BLFO 0,10 a 700°C com a estrutura romboédrica, ortorrômbica e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.	85
Figura 7.40 Percentagem de fase das amostras de BLFO com diferentes temperaturas dos tratamentos térmicos.	87

Figura 7.41 Parâmetros de rede (a , c), densidade e volume da fase BLFO romboédrica $R3c$	88
Figura 7.42 Parâmetros de rede (a , b , c), densidade e volume da fase BLFO ortorrômbica $Pnma$	89
Figura 7.43 Razão c/a para as amostras de BLFO a 800°C refinadas com a estrutura ortorrômbica em função do teor de lantânio.....	89
Figura 7.44 Resultados das medidas de densidade da corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado para amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, cuja temperatura do tratamento térmico foi de 800°C por 1 hora.	91
Figura 7.45 Efeito do teor de lantânio na densidade da corrente de fuga para as amostras tratadas a 800°C por 1 hora.....	92
Figura 7.46 a) Ajuste do modelo de Schottky aos dados experimentais; b) Ajuste do modelo de Poole-Frenkel aos dados experimentais; c) Ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais. Amostras tratadas a 800°C.....	93
Figura 7.47 Resultados das medidas de densidade da corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado para amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, cuja temperatura do tratamento térmico foi de 700°C por 1 hora.	94
Figura 7.49 a) Ajuste do modelo de Schottky aos dados experimentais; b) Ajuste do modelo de Poole-Frenkel aos dados experimentais; c) Ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais. Amostras tratadas a 700°C.....	96

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagens de memórias SRAM, SRAM, <i>Flash</i> , FRAM, MRAM e PRAM.	10
Tabela 2.2 Parâmetros de rede e posições atômicas do BiFeO_3 romboédrico <i>R3c</i> (161). SOF representa o factor de ocupação e <i>B</i> o factor térmico de Debye-Waller. Os valores desta tabela foram utilizados no programa PowderCell para simular a difracção de raios X desta fase.....	11
Tabela 2.3 Parâmetros de rede e posições atômicas do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ortorrômbico	12
Tabela 2.4 Parâmetros de rede e posições atômicas de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ cúbico	13
Tabela 2.5 Resumo de diferentes métodos de síntese de BiFeO_3	19
Tabela 2.6 Resumo de propriedades obtidas para filmes de BFO.....	22
Tabela 3.1 Diferentes propostas de estruturas do maciço $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	24
Tabela 7.1 Atribuições das principais bandas/picos presentes no espectro.....	54
Tabela 7.2 Percentagens volúmicas das fases das amostras com referência 5 e respectivos indicadores estatísticos do refinamento (resultados obtidos com monocromador secundário)	57
Tabela 7.3 Percentagem de fases e indicadores estatísticos do refinamento (sem monocromador secundário)	59
Tabela 7.4 Parâmetros de rede das amostras de BiFeO_3 com a ref ^a 4.	61
Tabela 7.5 Percentagem de fases (V/V) e indicadores estatísticos do refinamento das amostras tratadas a 600°C com diferentes tempos.....	66
Tabela 7.6 Percentagem molar das fases nas amostras tratadas a 600°C por diferentes tempos.....	67
Tabela 7.7 Parâmetros de rede da fase BiFeO_3 com tratamento térmico de 600°C e diferentes tempos de calcinação	68
Tabela 7.8 Percentagem de fases e indicadores estatísticos do refinamento das amostras tratadas numa atmosfera de argón a 600°C e com diferentes tempos.	71
Tabela 7.9 Parâmetros de célula e posições atômicas para a fase LaFeO_3 com a estrutura ortorrômbica <i>Pbnm</i> ⁸³	81
Tabela 7.10 Parâmetros de célula e posições atômicas optimizadas para a composição $\text{Bi}_{0,70}\text{La}_{0,30}\text{FeO}_3$ usando a estrutura ortorrômbica <i>Pnma</i>	81
Tabela 7.11 Percentagem de fases no refinamento com <i>R3c</i> , <i>Pnma</i> , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a 600°C.....	84
Tabela 7.12 Percentagem de fases no refinamento com <i>R3c</i> , <i>Pnma</i> , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a 700°C.....	85
Tabela 7.13 Percentagem de fases no refinamento com <i>R3c</i> , <i>Pnma</i> , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nas amostras cuja temperatura de tratamento foi 800°C.....	86

1. Introdução

1.1. Materiais multiferróicos

Os materiais multiferróicos exibem pelo menos duas das propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas, suscitando grande interesse os que apresentam simultaneamente propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas.

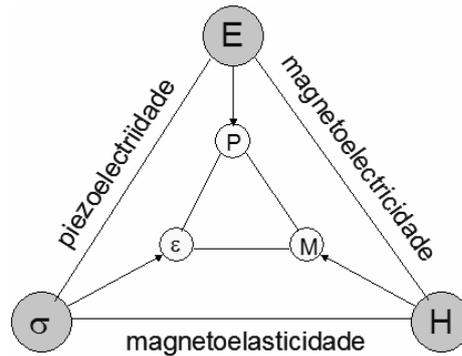


Figura 1.1 - Relação entre piezoelectricidade, magnetoelasticidade e magnetoelasticidade.

O estudo destes materiais iniciou-se em 1960 na União Soviética, mas desde 2001-2003 tem surgido um novo interesse nestes materiais. Este ressurgimento está relacionado com três factores: desenvolvimento da técnica de produção de filmes finos de óxidos cerâmicos; descoberta de novos sistemas multiferróicos; aplicações promissoras (memórias com elementos em múltiplos estados e em actuadores).^{1, 2}

Podem ser distinguidos, pelo menos, quatro classes dos multiferróicos: compostos com estrutura de uma perovskite ABO₃ (ex. BiFeO₃); compostos com estrutura hexagonal (ex. RMnO₃, R= Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); boracites M₃B₇O₁₃X e fluorites (ex. BaMF₄, M = Mn, Fe, Co, and Ni).^{3,4,5}

Os materiais multiferróicos apresentam condicionalismos estruturais que determinam a possibilidade de combinar simultaneamente num sistema as propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas tornando mais difícil a sua compreensão, quer em termos de mecanismos de acoplamento, ordenamento, intensidade e propriedades de simetria.

O critério para a ocorrência de magnetismo é bastante diferente do que causa a ferroelectricidade. Enquanto o principal requisito para as propriedades ferromagnéticas é a existência de momento angular resultante, o que pode surgir quer da componente da

orbital do momento angular, quer da componente de *spin* (se há um número desigual de electrões com *spin* para cima e para baixo), a existência de propriedades ferroeléctricas é mais complexa, podendo ter origem numa estrutura distorcida de uma fase que perde o centro de simetria, dando origem a uma polarização eléctrica.²

Para que os materiais se comportem simultaneamente como ferroeléctricos e ferromagnéticos os átomos responsáveis pela estrutura não centrosimétrica, e que permitem a existência de um momento dipolar eléctrico, tendem a ser diferentes dos portadores do momento magnético. Nas perovskites, a ferroelectricidade pode ser conseguida através da actividade estereoquímica do par de electrões não compartilhado (*lone pairs*) no catião maior (posição A da perovskite) mantendo magnético o pequeno catião B. Os pares de electrões não compartilhados são dois electrões de valência que poderiam participar na ligação química usando orbitais híbridas sp, geralmente sp² e sp³, mas que nestes sistemas não participam, dando origem a uma elevada polarizabilidade do ião.^{1,3} Do ponto de vista microscópico, a orientação dos pares de electrões não compartilhados pode criar dipolos locais que levam à ferroelectricidade.¹ Considera-se ser este o mecanismo responsável pela ferroelectricidade no BiFeO₃ e no BiMnO₃.⁶

No entanto, as características que originam um material multiferróico não estão completamente esclarecidas, sabendo-se que envolve vários factores sendo de grande importância a ocupação dos electrões *d* no metal de transição.⁷

Fiebig *et al*³ referem outros mecanismos possíveis, mas diferentes, e que estarão na base do multiferroísmo para as boracites (M₃B₇O₁₃X), soluções sólidas como PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃, o YMnO₃ e TbMnO₃.

1.2.Ferromagnetismo

Nos materiais magnéticos, a indução magnética, *B*, pode ser calculada através da equação (1.1), onde *M* é a magnetização e *H* o campo magnético.

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.1)$$

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos constituintes ou iões têm momentos dipolares magnéticos alinhados de modo oposto e com igual intensidade (figura 1.2 a).

Os materiais ferrimagnéticos são semelhantes aos antiferromagnéticos pois os momentos dipolares são opostos, no entanto, alguns momentos dipolares são maiores do que outros, pelo que o material tem um momento magnético global, como se mostra na figura 1.2 b.

Nos materiais ferromagnéticos, os dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direcção e sentido, sendo paralelos uns aos outros, como se pode ver na figura 1.2 c. Nestes materiais a magnetização não varia de forma linear com o campo magnético.

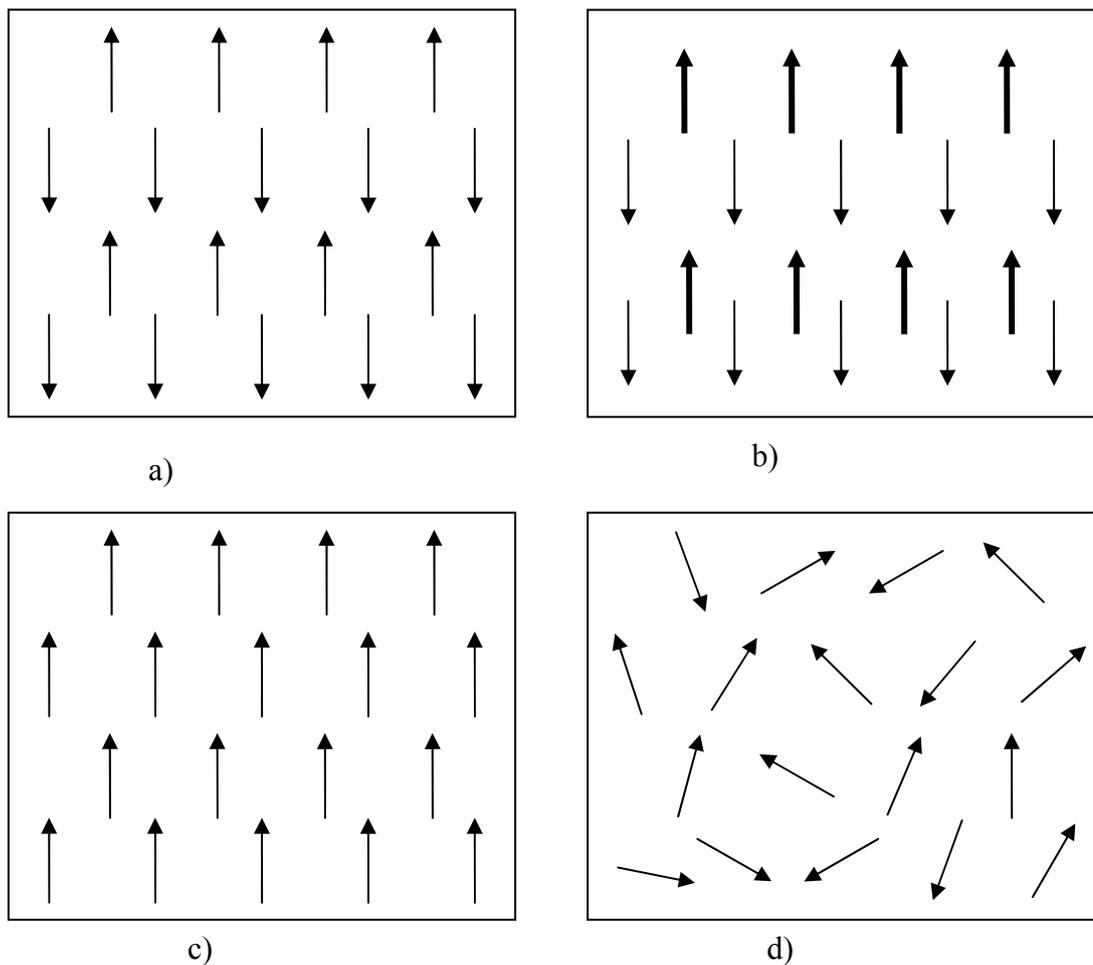


Figura 1.2 Alinhamento dos dipolos magnéticos nos matérias magnéticos a) antiferromagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem 10^{-3} $\mu\text{B}/\text{átomo}$, b) ferrimagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem 1-5 $\mu\text{B}/\text{átomo}$, c) ferromagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem 1-5 $\mu\text{B}/\text{átomo}$ e d) paramagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem 10^{-3} $\mu\text{B}/\text{átomo}$ (adaptado ⁷)

Para avaliar a aplicação dos materiais ferromagnéticos, é frequente analisar as características apresentadas pela sua curva de histerese (figura 1.3).

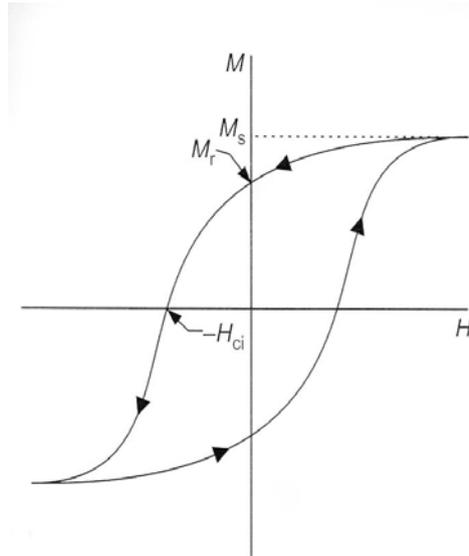


Figura 1.3 Ciclo de histerese M-H para materiais ferromagnéticos ⁸

À medida que a intensidade do campo magnético aumenta, a magnetização também aumenta, desde zero até atingir a magnetização de saturação (M_s). Quando, a partir deste estado, se reduz o campo magnético até zero, a magnetização do material não regressa a zero, permanecendo com um valor designado por magnetização remanescente (M_r). O campo magnético necessário para anular a magnetização é designado como sendo o campo magnético coercivo (H_c).

Para os materiais antiferromagnéticos, os valores da susceptibilidade magnética, $\chi_m = M / H$, aumentam até à temperatura de Néel, T_N , após a qual o material se torna paramagnético. A susceptibilidade magnética é calculada a partir da equação 1.2, em que C é a constante de Curie e T_N a temperatura de Néel. ⁸

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N} \quad (1.2)$$

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura dos materiais antiferromagnéticos segue aproximadamente o comportamento descrito na figura 1.4.

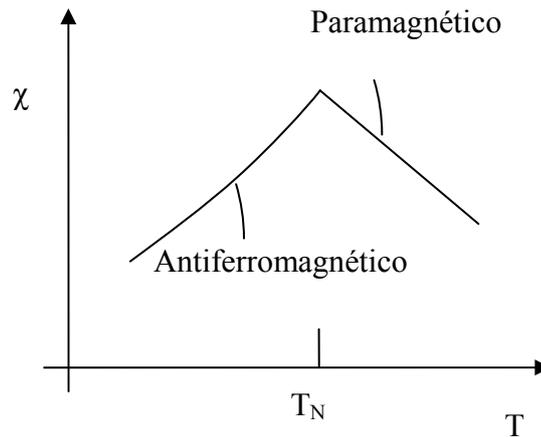


Figura 1.4 Variação da susceptibilidade magnética de um material que ocorre na vizinhança da temperatura de Néel.⁹

1.3.Ferroelectricidade

Um material ferroelétrico é aquele que passa por uma transição de fase a uma alta temperatura, na qual se comporta como um vulgar dielétrico (o campo eléctrico aplicado induz uma polarização eléctrica, que passa a zero quando o campo é removido). Para uma temperatura mais baixa tem uma polarização espontânea, cuja direcção pode ser alterada pela aplicação de um campo.⁷

Nos materiais ferroelétricos os valores de permissividade dielétrica podem variar de forma significativa com a temperatura, como pode ser observado na figura 1.5.¹⁰

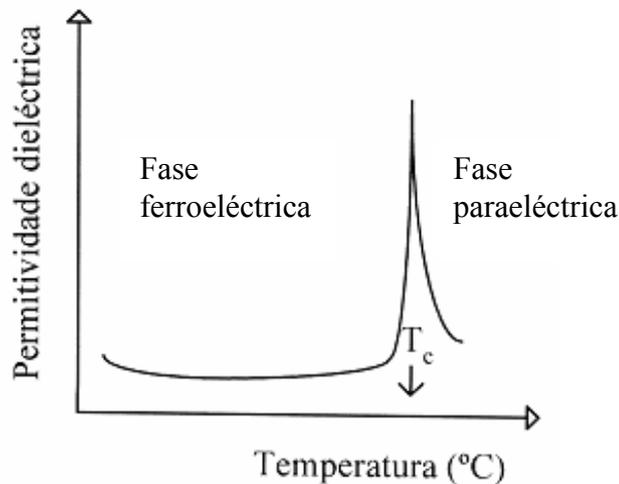


Figura 1.5 Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie.¹¹

A temperatura da transição de fase é designada por ponto ou temperatura de Curie, T_c . A permissividade atinge um máximo na temperatura de Curie, após o qual a

permissividade diminui com o aumento da temperatura de acordo com a lei de Curie-Weiss, equação 1.3, em que A é a constante do material e θ_c a temperatura perto do ponto de Curie. Acima da temperatura de Curie T_c , os materiais ferroelétricos convencionais tornam-se paraelétricos (ver figura 1.6).¹¹

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - \theta_c} \quad (1.3)$$

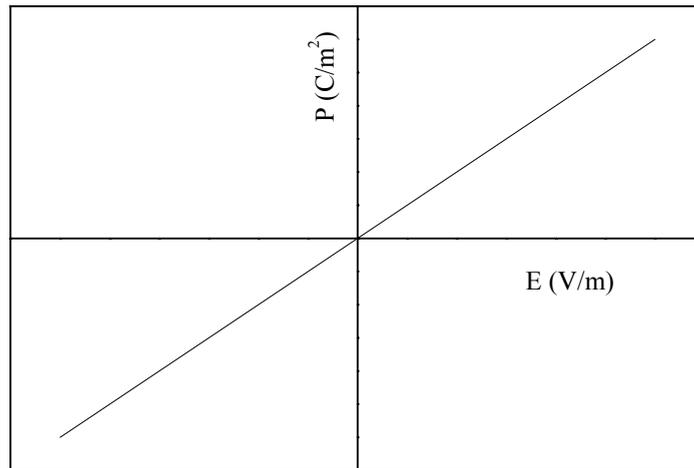


Figura 1.6 Gráfico P-E para um material paraelétrico.

A caracterização das propriedades ferroelétricas dos materiais é realizada através da excitação desse material com um campo elétrico, e medida a carga acumulada entre os eléctrodos do dispositivo.

Quando se aplica um campo elétrico (E) a um material ferroelétrico, a polarização eléctrica (P) descreve uma histerese. O ciclo de histerese de um material ferroelétrico tem tipicamente a forma representada na figura 1.7 (semelhante ao ciclo de histerese $M(H)$, figura 1.3) e tem como características P_r (polarização remanescente), P_s (polarização de saturação) e E_c (campo eléctrico coercivo).

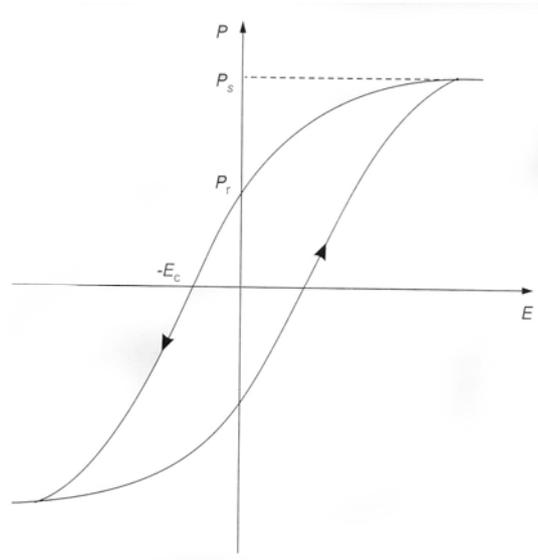


Figura 1.7 Ciclo de histerese $P(E)$ de um material ferroelétrico. ⁸

A polarização remanescente é a consequência dos domínios que, uma vez orientados, não podem voltar ao seu estado inicial (orientação ao acaso) sem que se forneça uma certa quantidade de energia ao sistema. ^{11, 12}

Quando se inverte o campo eléctrico, a polarização, após ultrapassar o valor zero, muda de sentido e tende a saturar em sentido oposto, ficando definido o ciclo de histerese.

Um ciclo de histerese ideal é simétrico. O campo coercivo, a polarização remanescente e a forma do ciclo podem ser afectados por diversos factores que incluem a espessura do filme, a presença de defeitos carregados electricamente, tensões mecânicas, condições de fabrico e tratamentos térmicos.

Entre os vários materiais ferroelétricos, o grupo mais importante é o das perovskites. A estrutura da perovskite pode ser representada por uma composição do tipo ABO_3 , em que A é um metal divalente ou trivalente e B é um metal trivalente ou tetravalente. A célula unitária é cúbica simples como mostra a figura 1.8, em que os iões A se acomodam nos vértices, os iões B ocupam o centro do cubo e os iões de oxigénio ocupam o centro das faces, coordenando octaetricamente o ião B.

Abaixo da temperatura de Curie, existe uma distorção da simetria para uma fase com uma simetria inferior, acompanhada por um desvio do centro do catião pequeno, B. A polarização espontânea é devida em grande parte ao momento dipolar eléctrico que é gerada neste desvio.

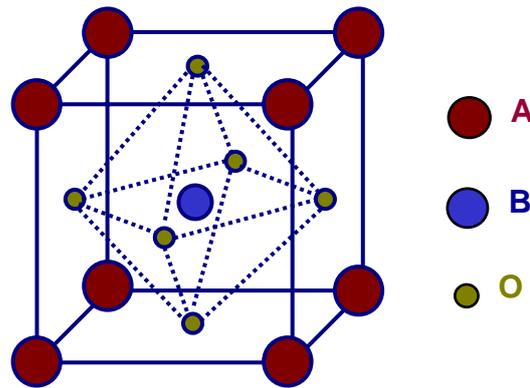


Figura 1.8 Representação da estrutura cúbica simples da perovskite ABO₃.¹³

A estabilidade desta estrutura é determinada pelo raio relativo dos iões A e B. A equação 1.4 apresenta o factor de tolerância, t , que indica os limites de estabilidade da estrutura da perovskite, onde r_A , r_B e r_O são os raios iónicos dos catiões A e B e do anião oxigénio respectivamente. A estrutura da perovskite é estável com t entre 0,75 e 1.¹³

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.4)$$

1.4.Efeito magnetoeléctrico

A interacção entre o subsistema eléctrico e o magnético leva ao efeito magnetoeléctrico (ME), no qual a magnetização pode ser induzida por um campo eléctrico e a polarização eléctrica induzida por um campo magnético.^{4,14,15} A utilização do efeito magnetoeléctrico permite novas aplicações como dispositivos de memória.⁴

Nos últimos anos este campo tem sido objecto de vários estudos devido à observação de uma elevada polarização ferroeléctrica no multiferróico BiFeO₃ e a descoberta de uma nova classe de multiferróicos (ex: YMnO₃) que exibem um elevado efeito magnetoeléctrico.^{4,16}

2. BiFeO₃

Existem poucos materiais multiferróicos sintetizados em laboratório, sendo o BiFeO₃ um dos raros exemplos. Apresenta propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas, tornando possível a sua potencial aplicação em memórias e sensores.¹⁷ Evidencia uma elevada temperatura de Curie ($T_C=1100\text{K}$) e exibe uma elevada temperatura de Néel ($T_N=640\text{K}$) quando comparado com outros materiais multiferróicos, YMnO₃, BiMnO₃, Ni₃B₇O₁₃I e Pb₂(CoW)O₆ que têm baixas temperaturas de Néel, limitando assim a sua aplicação a temperatura criogénicas.¹⁶

O BiFeO₃ é ainda um material promissor porque não contém chumbo na sua composição, tal como SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) e Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT), apresentando no entanto melhores propriedades ferroelétricas do que estes últimos.¹⁸

A estrutura da fase ferroelétrica do BiFeO₃ é uma perovskite com simetria romboédrica distorcida, cujo grupo espacial é o $R3c$, ver figura 2.1.

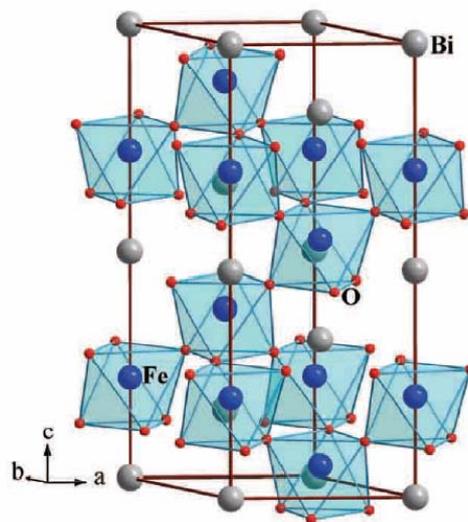


Figura 2.1 Estrutura do $R3c$ de BiFeO₃.¹⁹

O BiFeO₃ foi descoberto em 1960 mas falhou no impacto da indústria electrónica devido a problemas de correntes de fuga, não permitindo obter bons ciclos de histerese. Este facto deve-se à dificuldade em restringir as fases secundárias²⁰ e na existência de lacunas de oxigénio, resultando em elevadas correntes de fuga. Sem conseguir resolver este problema, a sua aplicação industrial não será viável.

2.1. Aplicações do BiFeO₃

Devido ao acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, os multiferróicos, como é o caso do BiFeO₃, proporcionam um conjunto de novas aplicações que incluem memória com múltiplos estados (nas quais os dados são gravados na polarização eléctrica e magnética), sensores^{5,20,21} e novos dispositivos de memória que podem utilizar campos eléctricos e/ou magnéticos para operações de leitura ou escrita.

Existem vários tipos de dispositivos de memória usados na tecnologia de informação. Os mais comuns são memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM), memórias de acesso aleatório estático (SRAM) e memória *flash*. Cada dispositivo tem as suas vantagens e desvantagens, apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Vantagens e desvantagens de memórias SRAM, SRAM, *Flash*, FRAM, MRAM e PRAM²².

Memórias	Vantagens	Desvantagens
DRAM	- velocidade moderada; - densidade comparada a outras memórias	- é necessário o “refreshment” num intervalo de milisegundos para preservar a informação armazenada
SRAM	- dispositivos mais rápidos	- necessita de um grande tamanho de célula - a informação guardada é eliminada se não houver energia externa
<i>Flash</i>	- memória não volátil com alta densidade - resistência de escrita limitada	- baixa velocidade de escrita
FRAM MRAM PRAM	- não voláteis - velocidade rápida - sem limite de resistência.	- elevado custo

As memórias de acesso aleatório ferroelétrica (FRAM)²³ e as memórias de acesso aleatório magnetoresistivo (MRAM) distinguem-se das memórias RAM por serem não voláteis, permitindo o armazenamento de informação mesmo quando a corrente é desligada, tendo assim interessantes aplicações.²

Os multiferróicos surgem como uma alternativa às memórias convencionais que combinam as melhores qualidades das memórias FRAM e MRAM: velocidade de escrita rápida e com baixo consumo e operação de leitura magnética e não destrutiva.

Os multiferróicos podem permitir uma nova geração de dispositivos de memória que podem ser escritos electricamente e lidos magneticamente.²⁴

O BiFeO₃, como material multiferrítico, é por isso bastante promissor, podendo proporcionar uma alternativa para memórias num futuro próximo.

2.2. Estruturas cristalinas

A estrutura do BiFeO₃ foi determinada em 1960 por Michel *et al*, sendo uma perovskite distorcida de simetria romboédrica, cujo grupo espacial é *R3c*¹⁴.

O ião Fe³⁺ no BiFeO₃ tem uma configuração *d*⁵ e, como tal, não é um ião com distorção *Jahn-Teller*.

Os valores dos parâmetros e as posições atómicas, em coordenadas relativas à célula unitária, da estrutura romboédrica (*R3c*) do BiFeO₃ (grupo espacial: 161) são apresentados na tabela 2.2²⁵. Na figura 2.2 representa-se essa estrutura.

Tabela 2.2 Parâmetros de rede e posições atómicas do BiFeO₃ romboédrico *R3c* (161). SOF representa o factor de ocupação e *B* o factor térmico de *Debye-Waller*. Os valores desta tabela foram utilizados no programa PowderCell²⁶ para simular a difracção de raios X desta fase.

Parâmetros da célula (Å ou °)	Posições atómicas (coordenadas relativas)	SOF	<i>B</i> (Å ²)
<i>a</i> =5,5780 <i>c</i> =13,8715	Bi(6 <i>a</i>): 0,00; 0,00; 1,000	1,00	1,020
<i>α</i> =90 <i>β</i> =90 <i>γ</i> =120	Fe(6 <i>a</i>): 0,00; 0,00; 0,2208	1,00	0,760
	O(18 <i>b</i>): 0,4452; 0,0176; 0,9520	1,00	0,890

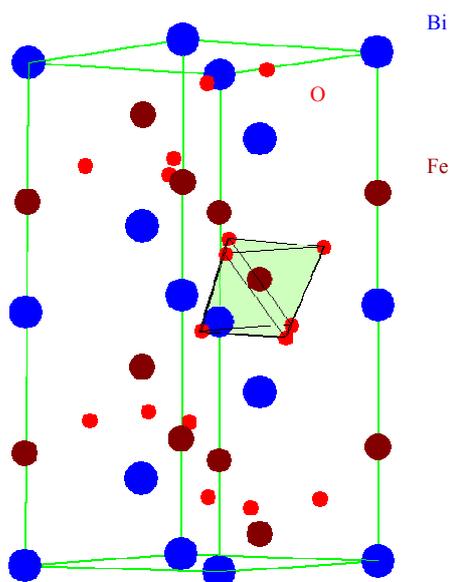


Figura 2.2 Estrutura romboédrica, *R3c* do BiFeO₃. Realce da coordenação octaédrica do ferro por íons de oxigênio.

As fases secundárias que ocorrem mais frequentemente durante as sínteses do BiFeO₃ são a fase Bi₂Fe₄O₉ e a Bi₂₅FeO₃₉.^[1]

A tabela 2.3 apresenta os parâmetros e as posições atômicas da estrutura ortorrômbica (*Pnma*) do Bi₂Fe₄O₉ (grupo espacial: 55). Na figura 2.3 representa-se essa estrutura.

Tabela 2.3 Parâmetros de rede e posições atômicas do Bi₂Fe₄O₉ ortorrômbico

Parâmetros da célula (A ou °)	Posições atômicas (coordenadas relativas)	SOF	B(Å ²)
$a=7,9612$ $b=8,4519$ $c=6,0032$	Bi(4g): 0,1761; 0,1734; 0,0000	1,00	0,410
$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$	Fe(4f): 0,0000; 0,5000; 0,7422	1,00	0,400
	Fe*(4h): 0,3515; 0,3364; 0,5000	1,00	0,400
	O1(2b): 0,0000; 0,0000; 0,5000	1,00	1,900
	O2(8i): 0,3650; 0,2060; 0,2400	1,00	0,600
	O3(4h): 0,1330; 0,4050; 0,5000	1,00	0,400
	O4(4g): 0,1530; 0,4290; 0,0000	1,00	0,400

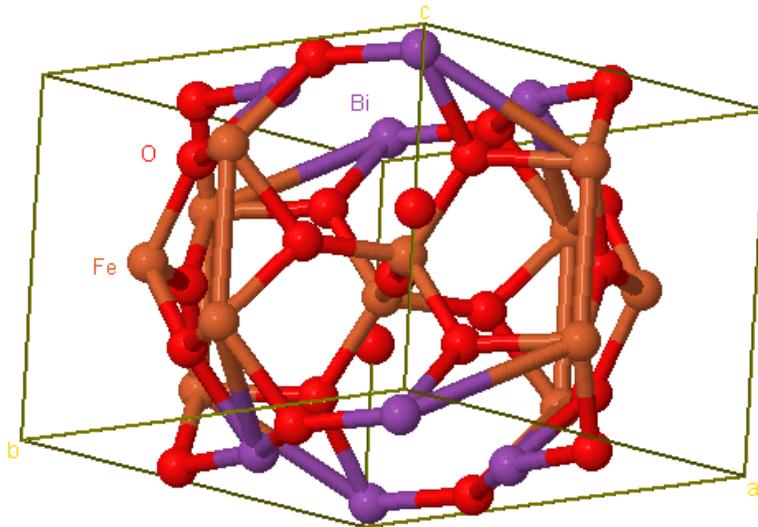


Figura 2.3 Representação da estrutura ortorrômbica, *Pnma* do Bi₂Fe₄O₉ (desenho obtido através de uma aplicação Java no site <http://icsd.ill.fr/icsd/index.php>)

^[1] A fase Bi₂₅FeO₄₀ é referida por diversos autores²⁰ C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, and Z. Meng, Journal of crystal growth **291**, 135 (2006)²⁷ M. C. Li, J. Driscoll, L. H. Liu, and L. C. Zhao, Materials science and engineering A **438-440**, 346 (2006)²⁸ K. S. Nalwa, A. Garg, and A. Upadhyaya, Materials Letters **in press** (2007)., tendo neste estudo sido utilizada a designação Bi₂₅FeO₃₉, mencionando na secção 7.1.3 a razão para esta alteração.

A tabela 2.4 apresenta os parâmetros e as posições atômicas da estrutura cúbica (*I23*) do Bi₂₅FeO₃₉ (grupo espacial: 197).²⁵ Na figura 2.4 representa-se esta estrutura.

Tabela 2.4 Parâmetros de rede e posições atômicas de Bi₂₅FeO₃₉ cúbico

Parâmetros da célula (A ou °)	Posições atômicas (coordenadas relativas)	SOF	B(Å ²)
$a=10,1718$	Bi1(24f): 0,1763; 0,3179; 0,0139	1,000	1,130
$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=90$	Bi2(2a): 0,0000; 0,0000; 0,0000	0,500	1,250
	Fe(2a): 0,0000; 0,0000; 0,0000	0,500	0,250
	O1(24f): 0,1349; 0,2515; 0,4859	1,000	1,110
	O2(8c): 0,1900; 0,1900; 0,1900	1,000	1,070
	O3(8c): 0,8929; 0,8929; 0,8929	0,870	1,390

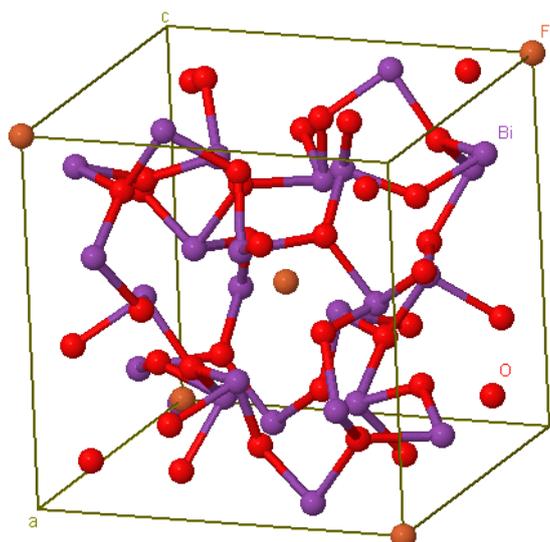


Figura 2.4 Estrutura cúbica, *I23* do Bi₂₅FeO₃₉

2.3. Diagrama de fases do sistema Bi₂O₃-Fe₂O₃

Os produtos cerâmicos exigem um controlo restrito da sua composição química e microestrutura. Existe um grande número de técnicas de preparação de pós, diferenciados pelas características dos pós produzidos, parâmetros, rendimento e custo de produção.²⁹ Para a elaboração de diagramas de fase as características dos materiais cerâmicos produzidos poderão ser importantes. Muitas vezes se levantam questões sobre as temperaturas de decomposição, fusão e transformações alotrópicas, fruto das diferentes técnicas de produção do material. Igualmente é conhecido que a estabilidade

dos materiais é diferente dependendo se estes estão na forma monocristalina, policristalina ou filme fino.

Koizumi *et al* e Speranskaya *et al*³⁰ propuseram diagramas de fase para o sistema de Fe_2O_3 - Bi_2O_3 sendo visíveis algumas diferenças, ver figura 2.5 a e b.

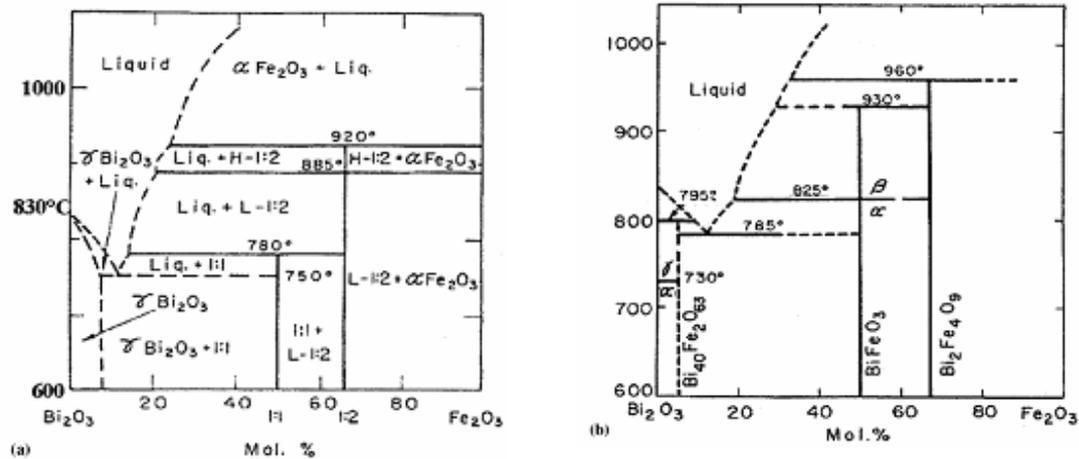


Figura 2.5 Diagramas de fase propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al³⁰

Koizumi e Speranskaya obtiveram temperaturas de decomposição peritética diferentes para o BiFeO_3 , Koizumi a 780°C e Speranskaya a 930°C. O ponto eutético no estudo de Koizumi é a 750°C enquanto que no estudo de Speranskaya é a 785°C.

Maitre *et al*³⁰ indicam a existência da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ contradizendo Koizumi e corrigindo Speranskaya que apresenta uma fase de estequiometria $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$. Neste estudo o ponto eutético foi determinado com maior precisão a 792°C, onde coexistem a fase líquida, BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Foi determinada uma transformação alotrópica da fase BiFeO_3 $\alpha \leftrightarrow \beta$, a 826°C, envolvendo uma transformação da fase α , $R3c$, para a fase β , $R3m$. A 934°C, o BiFeO_3 tem um ponto de fusão incongruente, decompondo-se em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e líquido.

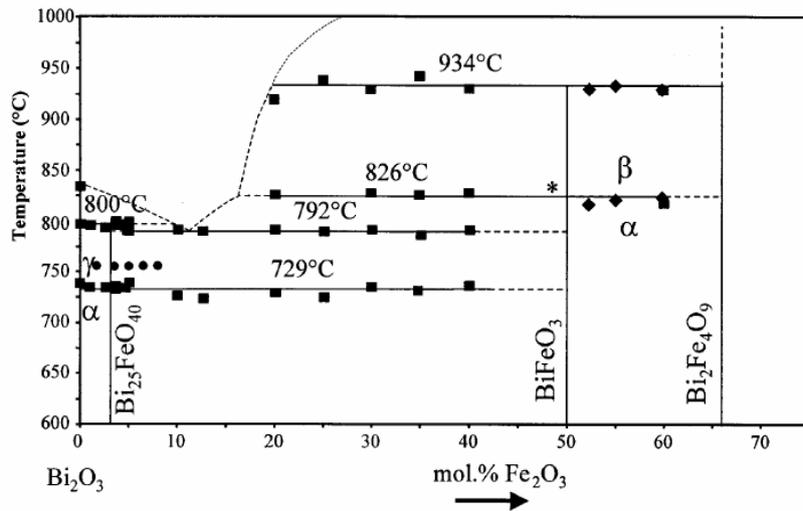


Figura 2.6 Diagrama de fases do sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 entre 600 e 1000°C. ³⁰

Morozov et al ³¹ sugere outro diagrama de fases para este sistema, apresentado na figura 2.7. Neste diagrama não são mencionadas transformações alotrópicas do BiFeO_3 , verificando-se a fusão incongruente a 830°C. O ponto eutético verifica-se a $745 \pm 5^\circ\text{C}$.

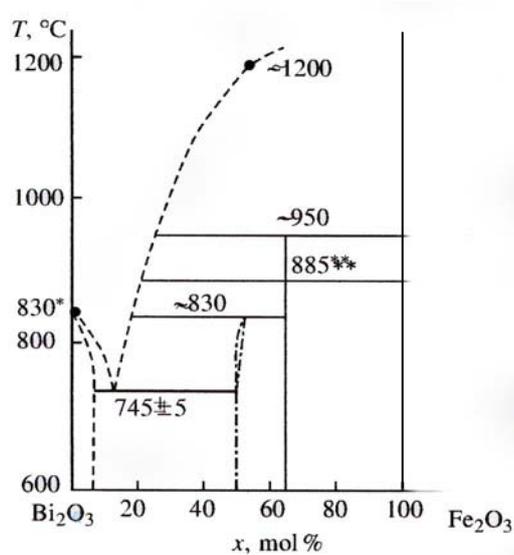


Figura 2.7 Diagrama de fases do sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 . ³¹

2.4. Polarização do cerâmico BiFeO_3

Uma vez que o BiFeO_3 tem uma transição de fase paraeléctrica para ferroeléctrica a uma temperatura elevada, cerca de 820°C , alguns autores sugerem que poderá exibir uma polarização espontânea elevada¹⁸.

Alguns estudos teóricos prevêem, para o cristal de BiFeO_3 , valores de polarização entre 90 e $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direcção $[111]$ ¹⁴.

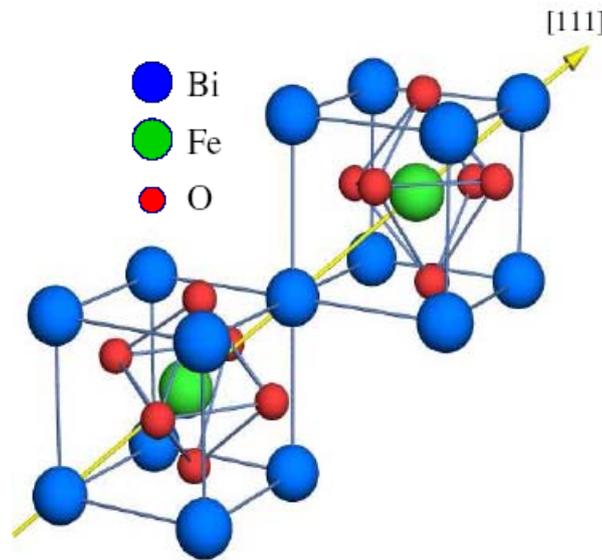


Figura 2.8 Direcção da polarização espontânea $[111]$ no BiFeO_3 romboédrico ($R3c$).

No entanto o cerâmico de BiFeO_3 apresenta um valor de polarização espontânea, cerca de $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a 77K , o que é mais baixo que o esperado para materiais ferroeléctricos com elevada temperatura de Curie (por exemplo, o titanato de chumbo, cuja T_C é de aproximadamente 763K , tem uma polarização espontânea de 80 a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)¹⁶.

Das refere que a polarização espontânea e a baixa magnetização à temperatura ambiente são devidas às elevadas correntes de fuga³², sendo esta atribuída à presença de iões Fe^{2+} e também a lacunas de oxigénio existentes na amostra³³.

2.5. Métodos de síntese do BiFeO₃

A síntese de BiFeO₃ tem sido alvo de diversos estudos, pois a cinética de formação leva ao desenvolvimento de BiFeO₃ como fase principal, bem como de Bi₂₅FeO₃₉ e de Bi₂Fe₄O₉ como fases secundárias. A tarefa torna-se um desafio devido ao estreito intervalo de temperatura, no qual o BiFeO₃ estabiliza.

Kumar sintetizou através da técnica do estado sólido, tendo sido necessário adicionar ácido nítrico diluído para eliminar as fases secundárias.³⁴ Neste método, o óxido de bismuto e o óxido de ferro reagem a temperaturas entre 800°C e 830°C e são removidas as fases secundárias como Bi₂O₃ e Bi₂Fe₄O₉ com adição de ácido nítrico diluído, dando origem a pós mais grosseiros e com fraca reprodutibilidade.

Wang^{35,36}, Pradhan³⁷ e Yuan³⁸ sintetizaram o BiFeO₃ através da técnica do estado sólido mas com um método de processamento térmico rápido (RTA), no qual a taxa de aquecimento é de 100°C/s recorrendo a altas temperaturas de calcinação (850 a 880°C) durante 300 a 450 s. Na tabela 2.5 são apresentadas as fases secundárias obtidas.

O método hidrotérmico foi utilizado por Chen²⁰, consistindo na junção equimolar de nitrato de ferro hexahidratados e nitrato de bismuto pentahidratado e posterior adição de KOH. A mistura foi posteriormente dispersa com ultrasons e transferida para um autoclave. A partir deste método foi obtido BiFeO₃ com uma temperatura de calcinação de 200°C durante 6 horas, utilizando para o efeito uma concentração de KOH de 4M. Para temperaturas inferiores a 200°C ou para concentrações de KOH superiores a 4 M verifica-se a existência de fases secundárias, como a Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₄₀.

No método precipitação/coprecipitação, as soluções de nitrato de bismuto e nitrato de ferro são precipitadas com hidróxido de amónio, sendo utilizadas temperaturas entre 550-750°C para obter BiFeO₃ puro³⁹.

Ghosh obteve nanopartículas (a 600°C) de BiFeO₃ utilizando como precursor o oxalato de ferro²¹. No entanto, apesar do autor o não referir, no difractograma de raios X a 600°C, é visível a existência em pequena percentagem de uma fase secundária, possivelmente óxido de bismuto. O mesmo autor sintetizou nanopartículas a 400°C através de um processo que consiste na adição de ácido tartárico e na posterior

evaporação da solução, sendo visível na curva termogravimétrica uma perda de massa de 0.45% após 400°C ³⁹.

O método sol-gel é outro método de preparação para BiFeO₃ puro, o qual foi utilizado por Kim ⁴⁰. Os reagentes utilizados foram o nitrato de bismuto pentahidratado e o nitrato de ferro nonahidratado. O nitrato de bismuto foi dissolvido à temperatura ambiente em 2-metoxietanol e ácido acético. O pó obtido foi calcinado a 600°C em ar. Kim et al não conseguiram eliminar todas as fases secundárias, como Bi₂Fe₄O₉ e Bi₃₆Fe₂₄O₅₇, pela adição de ácido nítrico diluído. O pó calcinado em azoto apresenta uma menor percentagem de fases secundárias nomeadamente, Bi₂O₃, que desaparece quando é adicionado ácido nítrico diluído.

Nos diversos métodos para preparar amostras cerâmicas existem algumas desvantagens como a fraca sinterização, o tamanho da partícula e forma não uniformes, fraca reprodutibilidade, formação de várias fases e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes a altas temperaturas. Comparativamente o método de sol-gel tem potenciais vantagens permitindo uma mistura homogénea numa escala atómica e a formação, a partir do gel, de filmes e fibras de importância tecnológica. Este método requer temperaturas de processamento mais baixas e menores tempos de calcinação, uma elevada pureza dos materiais, elevado controlo da estequiometria, tamanho e forma das partículas⁴¹.

Dado que a formação de lacunas de oxigénio e iões Fe²⁺ originam elevadas correntes de fuga, alguns autores referem que a formação destas pode ser suprimida através de arrefecimento rápido, processo habitualmente designado por *quenching*⁴².

A tabela 2.5 apresenta um resumo dos métodos de síntese do BiFeO₃, sendo apresentadas as fases secundárias e a temperatura de calcinação.

Tabela 2.5 Resumo de diferentes métodos de síntese de BiFeO₃

Método de síntese	Temperatura de calcinação	Fase pura	Fases secundárias	Ref.
Estado sólido	800-830°C	Necessária adição de ácido nítrico para eliminar fases secundárias	Bi ₂ Fe _{2,75}	³⁴
Síntese por estado sólido com processamento térmico rápido	600-880°C (RTA)	Fase pura a 880°C muito resistiva, sendo possível observar à temperatura ambiente o ciclo de histerese.	Com temperaturas entre 600°C e 880°C existem fases secundárias como Bi ₃₆ Fe ₂ O ₅₇ .	^{35,36}
Síntese com processamento térmico rápido	850-880°C (RTA)	Fase pura a 880°C.	A 850°C existem fases secundárias como Bi ₃₆ Fe ₂ O ₅₇ .	³⁷
Síntese com processamento térmico rápido	855°C (RTA)	Fase pura de BiFeO ₃ com pó de Bi ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ de 1µm e tempos de sinterização de 5 min.	Fases secundárias com partículas de maior tamanho e maior tempo de sinterização: Bi ₄₆ Fe ₂ O ₇₂ , Bi _{3,43} Fe _{0,57} O ₆ , entre outras.	³⁸
Hidrotérmico	160-220°C	Fase pura de BFO com concentração de KOH de 4M e temperatura de calcinação acima de 200°C.	Quando a concentração de KOH é diferente de 4 M ou se diminuirmos a temperatura de calcinação aparecem as fases secundárias, Bi ₂ Fe ₄ O ₉ e Bi ₂₅ FeO ₄₀ .	²⁰
Precursor de oxalato de ferro	600°C	_____	Visível no difractograma de raio X picos não correspondentes à fase BiFeO ₃	²¹
Adição de ácido tartárico Evaporação da solução a 400°C	300-600°C	Formação da fase pura a 400°C.	_____	³⁹
Sol-gel	600°C (numa atmosfera de azoto)	_____	Diminuição das fases secundárias (Bi ₃₆ Fe ₂₄ O ₅₇ e Bi ₂ Fe ₄ O ₉) com a adição de ácido nítrico	⁴⁰

2.6. Filmes de BiFeO₃

Os filmes finos são muito importantes na tecnologia moderna, tendo um papel chave nos componentes dos dispositivos electrónicos.

Ao longo dos últimos anos os filmes finos de BiFeO₃ têm sido fabricados através de diversas técnicas, tais como: deposição a partir de soluções químicas (*chemical solution deposition* CSD), *spin-coated* e deposição por laser pulsado (PLD).

Os filmes de BiFeO₃ exibem polarização comparável ao popular sistema ferroeléctrico de Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT), apresentando-se assim como uma alternativa viável pois não apresentam chumbo na sua composição, o que é preferível em termos ambientais.

Recentemente, diversos autores^{16,43-46} têm referido valores elevados de polarização ferroeléctrica para filmes finos de BiFeO₃. Em filmes de 200 nm depositados por PLD sobre substratos de SrTiO₃ (100) revestidos por um eléctrodo de SrRuO₃, Wang *et al* observaram o ciclo de histerese apresentado na figura 2.9, com polarizações remanescentes entre 50-60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Aqueles autores argumentam que este valor elevado tem origem na estrutura tetragonal (*P4mm*) que os filmes de BiFeO₃ depositados sobre SrTiO₃ (100) exibem. Os cálculos teóricos por eles efectuados prevêm uma polarização espontânea máxima de apenas 6,61 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a estrutura romboédrica (*R3c*), mas de 63,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para a estrutura tetragonal, justificando assim os elevados valores obtidos nos filmes¹⁶. No entanto estas medidas foram efectuadas por técnicas que empregam a microscopia de força atómica pelo que deverão representar o comportamento de apenas uma partícula e não do filme como um todo.

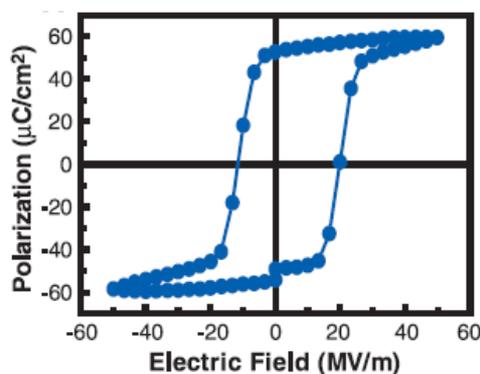


Figura 2.9 Ciclo de histerese de polarização em função do campo eléctrico medido à frequência de 15kHz, num filme fino de BiFeO₃¹⁶.

Yun et al ⁴⁶ depositou filmes de BiFeO₃, através da técnica de PLD, num substrato de Pt/TiO₂/SiO₂ obtendo valores de polarização remanescente de cerca de 150 μC/cm².

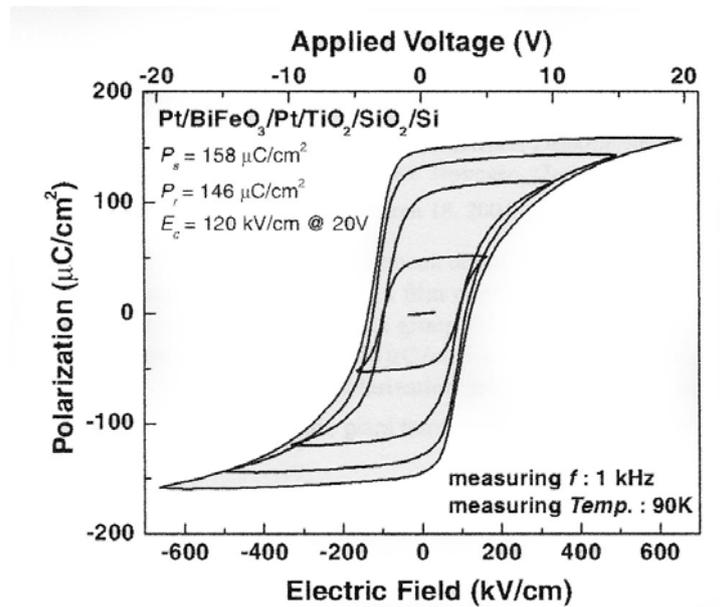


Figura 2.10 Ciclo de histerese ferroelétrica P-E de BiFeO₃⁴⁶

Outros valores de polarização remanescente obtidos para filmes de BiFeO₃ por diferentes autores estão apresentados na figura 2.11.

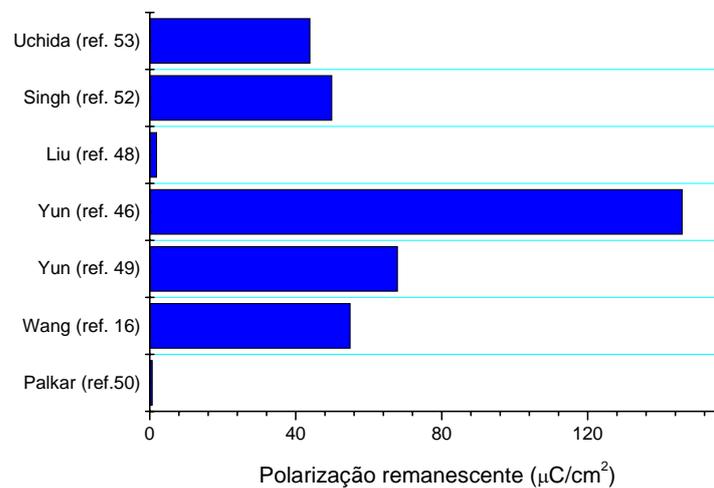


Figura 2.11 Valores de polarização remanescente de filmes de BiFeO₃, obtidos por diferentes autores.

Outros autores produziram filmes finos de BiFeO₃ através de diferentes técnicas de deposição e recorrendo a diferentes substratos. Na tabela 2.6 apresentam-se alguns exemplos.

Tabela 2.6 Resumo de propriedades obtidas para filmes de BFO

Técnica de deposição	Substrato	Propriedades ferroelétricas	Propriedades magnéticas	Ref.
<i>Spin-coated</i>	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(100)	_____	M _s =6,1 emu/cm ³ para um campo magnético máximo de 10 kÖe	⁴⁷
<i>Spin-coated</i>	(ITO)/glass	P _r =2,0 µC/cm ² para um campo de 108kV/cm a 500°C	_____	⁴⁸
Laser pulsado (PLD)	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si	2P _r =136µC/cm ² e um campo coercivo (2E _c) de 109kV/cm	2M _s =6emu/cm ³ e um campo coercivo (2H _c) de 200 Öe	⁴⁹
Laser pulsado (PLD)	Si com SrTiO ₃ e SrRuO ₃	P _r ~55 µC/cm ²	M _s =150emu/cm ³ e um campo coercivo de 200 Öe	¹⁶
Laser pulsado (PLD)	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	P _s =2,2 µC/cm ² e P _r =0,83 µC/cm ² com uma voltagem de 7V à temperatura ambiente	_____	⁵⁰
Laser pulsado (PLD)	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	P _s =158 µC/cm ² e P _r =146 µC/cm ² com uma voltagem máxima de 20V a 90K	_____	⁵¹
<i>Chemical solution deposition</i>	SrRuO ₃ (SRO)/SrTiO ₃ (STO)	P _r =50 µC/cm ² a 80K	_____	⁵²
<i>Chemical solution deposition</i>	Pt(111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)	P _r =44 µC/cm ² para filmes de Bi _{0,95} La _{0,05} FeO ₃ (10K)	_____	¹⁸

3. Sistema Bi_xLa_{1-x}FeO₃

Um dos problemas do BFO referido por diversos autores é a baixa resistividade da amostra à temperatura ambiente, tornando difícil a observação do ciclo de histerese.

Alguns autores apresentam como alternativas a substituição do ião Bi³⁺ por alguns cátions de terra raras (La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ e Dy³⁺), para reduzir a condução e eliminar as lacunas de oxigênio que actuam como portadores de condução no cristal, degradando as propriedades ferroelétricas^{53,54}.

Esta alternativa já foi bem sucedida em alguns materiais como titanato de bismuto e estrôncio, (SrBi₂Ta₂O₉; SBT) titanato de bismuto (Bi₄Ti₃O₁₂; BIT) assim como em ferroelétricos com chumbo: o titanato de chumbo (PbTiO₃; PT) e o titanato zirconato de chumbo (Pb(Zr, Ti)O₃; PZT)^{18,55-57}.

Mathe e os seus colaboradores sintetizaram amostras policristalinas de uma fase de Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ através do método de reacção de estado sólido⁵⁸. Nos estudos de difracção de raios X, verificaram que para $x = 1; 0,8; 0,6$ e $0,4$ a estrutura cristalina era ortorrômbica, no entanto para $x = 0,2$, o material cristalizava numa estrutura triclinica.

Palkar et al sintetizou Bi_{0,9-x}Tb_xLa_{0,1}FeO₃ e verificou que com o aumento de Tb, a estrutura manteve-se inalterada, levando a uma diminuição do volume da célula unitária⁵⁹. O material mostra a coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas, possui uma elevada constante dielétrica e exhibe efeito magnetoelétrico à temperatura ambiente.

Jiang *et al* consideram que o sistema Bi_{1-x}La_xFeO₃ (BLFO) permite uma melhoria das propriedades ferroelétricas e magnéticas⁶⁰.

Das refere que a dopagem de lantânio elimina as fases secundárias presentes no BiFeO₃, aumentando as propriedades multiferróicas³².

3.1. Estrutura cristalina do Bi_{1-x}La_xFeO₃

Não é consensual a estrutura do BLFO conforme se pode constatar na tabela 3.1. Zhang observou uma mudança de estrutura com a dopagem de $x=0,30$ de lantânio, tendo esta mudança excelentes efeitos nas propriedades multiferróicas⁶¹. Zaleskii apresenta uma estrutura romboédrica até uma dopagem de lantânio de $x=0,20$, a partir da qual

considera uma estrutura ortorrômbica⁶². Gabbasova sugere uma estrutura triclinica para dopagem de lantânio entre 0,06 e 0,24⁵⁴. Yuan sugere uma estrutura pseudotetragonal para dopagens entre 0,20 e 0,25⁶³.

Alguns autores referem que a estrutura romboédrica se vai alterando para ortorrômbica (C222) com o aumento da dopagem de lantânio⁶⁰. Zhang compara a estrutura de BLFO de $x=0,30$ e $0,40$ com a estrutura ortorrômbica de LaFeO₃^{61,64}.

Tabela 3.1 Diferentes propostas de estruturas do maciço Bi_{1-x}La_xFeO₃

<i>x</i>	Estrutura proposta	Parâmetros de rede (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> em Å e α em graus)	Referência
0	Romboédrica, <i>R3c</i>	$a=3,963$; $\alpha=89,43$	Zalesskii et al ⁶²
0,1	Romboédrica, <i>R3c</i>	$a=3,959$; $\alpha=89,50$	
0,2	Ortorrômbica, <i>C222</i>	$a=5,598$; $b=5,617$; $c=3,904$	
0,61	Ortorrômbica, <i>C222</i>	$a=5,544$; $b=5,576$; $c=7,863$	
0,9	Ortorrômbica, <i>Pnma</i>	$a=5,543$; $b=5,564$; $c=7,856$	
1,0	Ortorrômbica, <i>Pnma</i>	$a=5,549$; $b=5,564$; $c=7,859$	
0	Hexagonal	$a=5,6206$; $c=13,6924$	Das et al ³²
0,05	Hexagonal	$a=5,6011$; $c=13,6472$	
0,10	Hexagonal	$a=5,6019$; $c=13,6429$	
0,15	Hexagonal	$a=5,5942$; $c=13,6386$	
0,20	Hexagonal	$a=5,5879$; $c=13,6066$	
0,05 - 0,2	Romboédrica		Zhang et al ⁶¹
0,3 - 0,4	Ortorrômbica idêntica a LaFeO ₃		
0 - 0,15	Romboédrica		Jiang et al ⁶⁰
0,2	Ortorrômbica, <i>C222</i>		
0,15	Triclinica, <i>P1</i>	$a=3,977$; $b=3,979$; $c=3,975$ $\alpha=90,338$; $\beta=90,296$; $\gamma=89,626$	Yuan ⁶⁵
0 - 0,06	Romboédrica, <i>R3c</i>		Gabbasova ⁵⁴
0,06 - 0,24	Triclinica, <i>P1</i>		
0,24 - 0,40	Ortorrômbica, <i>C222</i>		
0,40 - 0,55	Ortorrômbica, <i>C222</i>		
0,55 - 0,70	Ortorrômbica, <i>Pbn2</i>		
0	Romboédrica, <i>R3c</i>	$a=3,942$; $\alpha=89,43$	Yuan ⁶³
0,05, 0,10 e 0,15	Triclinica, <i>P1</i>	$a=3,978$; $\alpha \approx \beta > 90,3$; $\gamma < 89,6$	
0,2 e 0,25	Pseudotetragonal	$a \approx b > c$; $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$	

3.2. Corrente de fuga do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

Na literatura consultada, há poucas referências aos valores da densidade de corrente de fuga obtidos para amostras maciças. Diversos autores consideram que a presença de iões Fe^{2+} , as lacunas de bismuto e as lacunas de oxigénio são as principais responsáveis pelas elevadas densidades de corrente de fuga do BiFeO_3 ^{35,33}. Yuan compara as lacunas de oxigénio com as de bismuto destacando as de oxigénio pois têm um menor raio, tendo assim maior mobilidade⁶³. A incorporação de lacunas de oxigénio no BiFeO_3 leva à formação de iões Fe^{2+14} .

Em amostras dopadas com neodímio, Yuan obteve valores da densidade de corrente de fuga menores que 30 mA/m^2 para um campo aplicado de 145 kV/cm (figura 3.1)⁶⁶. Este autor refere que o modelo de *Poole-Frenkel* (secção 5.6) é o que melhor interpreta os dados experimentais.

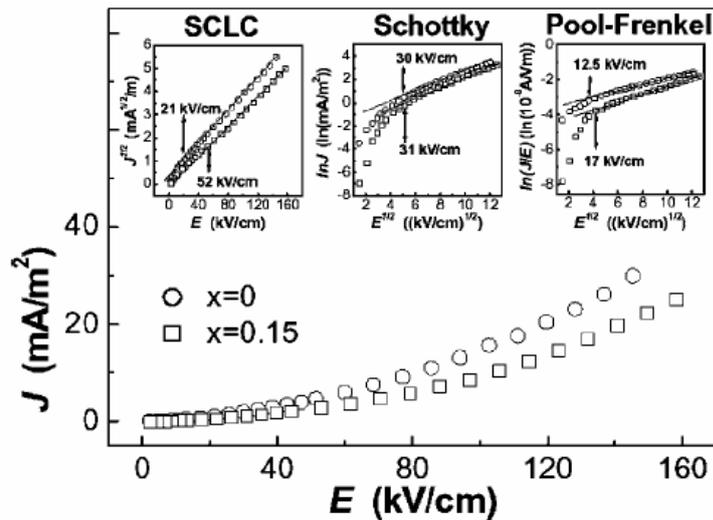


Figura 3.1 Corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado, para o cerâmico $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.⁶⁶

3.3. Ciclos de histerese

Zhang obteve para BLFO os ciclos de histerese apresentados na figura 3.2, verificando-se que para a dopagem de 0,20 e 0,30 os ciclos estão saturados⁶⁴. Para a dopagem de 0,40 a medição da ferroelectricidade torna-se difícil devido à baixa resistividade das amostras.

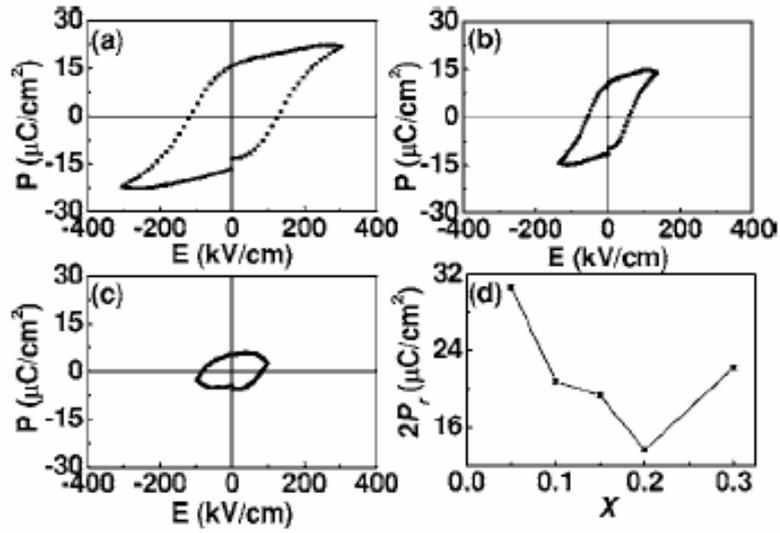


Figura 3.2 Ciclos de histerese P-E obtidos para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ a) $x=0,20$ b) $x=0,30$, c) $x=0,40$ d) gráfico da polarização remanescente em função da composição de lantânio. ^{61,64}

4. Objectivos do trabalho

O sistema BiFeO₃ tem sido alvo de diversos estudos desde a sua descoberta em 1960, no âmbito da estrutura, propriedades eléctricas e magnéticas.

O BiFeO₃ puro é difícil de obter, como foi referido no ponto 2.5, pois a cinética de formação para além de levar ao desenvolvimento de BiFeO₃ como fase principal, origina outras fases secundárias, nomeadamente Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉.

Neste trabalho pretende-se obter BiFeO₃ através do método de síntese sol-gel com combustão de ureia, investigando quais os tratamentos térmicos que maximizam a obtenção da fase BiFeO₃. Pretende-se ainda investigar os condicionalismos cinéticos e termodinâmicos de formação da fase BiFeO₃, estudando a influência das seguintes variáveis na formação de fases secundárias:

- temperatura do tratamento térmico;
- tempo do tratamento térmico;
- atmosfera (ar ou argon).

Para determinar a temperatura de calcinação recorrer-se-á à análise termogravimétrica (ATG) e à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para caracterizar o material obtido após a calcinação ou após os diversos tratamentos térmicos recorrer-se-á à difracção de raio X (XRD), à microscopia electrónica de varrimento (SEM/EDS) e à microscopia electrónica de transmissão (TEM). Para a identificação e a quantificação das fases presentes nas amostras, utilizar-se-á o refinamento de Rietveld, com o auxílio do programa PowderCell.

Para a caracterização eléctrica, serão efectuadas medidas da corrente de fuga.

Para tentar diminuir a quantidade de fases secundárias e eventualmente diminuir também as correntes de fuga, o BiFeO₃ será dopado com lantânio na posição do Bi. Com esta substituição analisar-se-á ainda as alterações introduzidas na estrutura cristalina e nos mecanismos de condução presentes.

Finalmente, as correlações a obter entre as características estruturais e as propriedades medidas serão de grande importância na optimização das composições a utilizar no futuro fabrico de filmes finos.

5. Técnicas de caracterização

5.1. Análise termogravimétrica (ATG)

Na análise termogravimétrica (ATG) regista-se a variação do peso dos materiais em função da temperatura. As medidas fornecem informações básicas sobre a estabilidade de uma substância, sobre a sua composição e eventual decomposição.

A ATG é uma das técnicas térmicas mais usada quer em materiais inorgânicos, quer em orgânicos ou polímeros.

Para além da variação do peso, alguns aparelhos também registam a diferença de temperatura entre a amostra e uma ou mais referências (análise térmica diferencial – ATD), ou o fluxo de calor para a amostra, comparando com a de referência (Varrimento calorimétrico diferencial – DSC). Esta última técnica é utilizada para determinar a energia libertada ou absorvida durante as reacções químicas que ocorrem no processo de aquecimento.

As curvas de ATG são registadas com o auxílio de uma termobalança, uma combinação de uma balança electrónica com um forno, associados a um programador de temperatura e um termopar, conforme o esquema da figura 5.1.

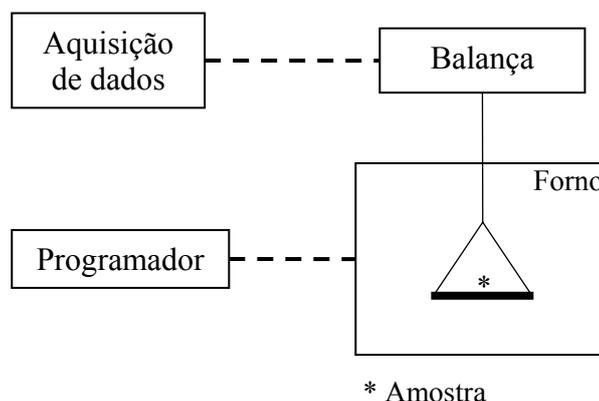


Figura 5.1 Esquema de um instrumento de análise termogravimétrica

No aparelho de ATG coloca-se a amostra, que está suspensa num braço de uma balança, no forno. A alteração da massa da amostra é registada enquanto a amostra é mantida numa sequência de aquecimento programada ou a uma temperatura fixa.

As medidas são efectuadas tipicamente em amostras com alguns miligramas.

Condições experimentais

Os ensaios experimentais foram realizados com o aparelho de ATG, modelo Q 50 da *TA Instruments*, apresentado na figura 5.2, localizado no Centro de Química de Vila Real.

As experiências foram realizadas numa atmosfera de azoto N45, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto até 800°C.



Figura 5.2 Fotografia do equipamento de análise termogravimétrica (ATG) utilizado.

5.2. Espectroscopia de infravermelho

Existem várias técnicas espectroscópicas mas todas se baseiam no princípio de que em determinadas condições os materiais são capazes de absorver ou emitir energia. Esta energia pode tomar diversas formas, normalmente sob a forma de radiação electromagnética mas também sob a forma de ondas sonoras, entre outras. Os resultados experimentais consistem num gráfico da intensidade da absorção ou emissão (eixo dos y) em função da energia ou comprimento de onda (eixo dos xx) habitualmente designado por espectro.⁹ A espectroscopia de infravermelho mais habitual utiliza a região do infravermelho médio (400 a 4000 cm⁻¹) do espectro electromagnético.

Os componentes básicos de um espectrómetro de FTIR são apresentados no esquema da figura 5.3.

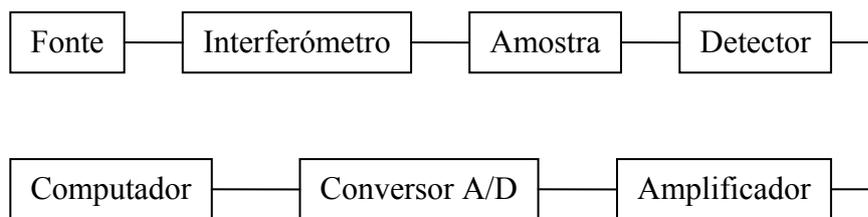
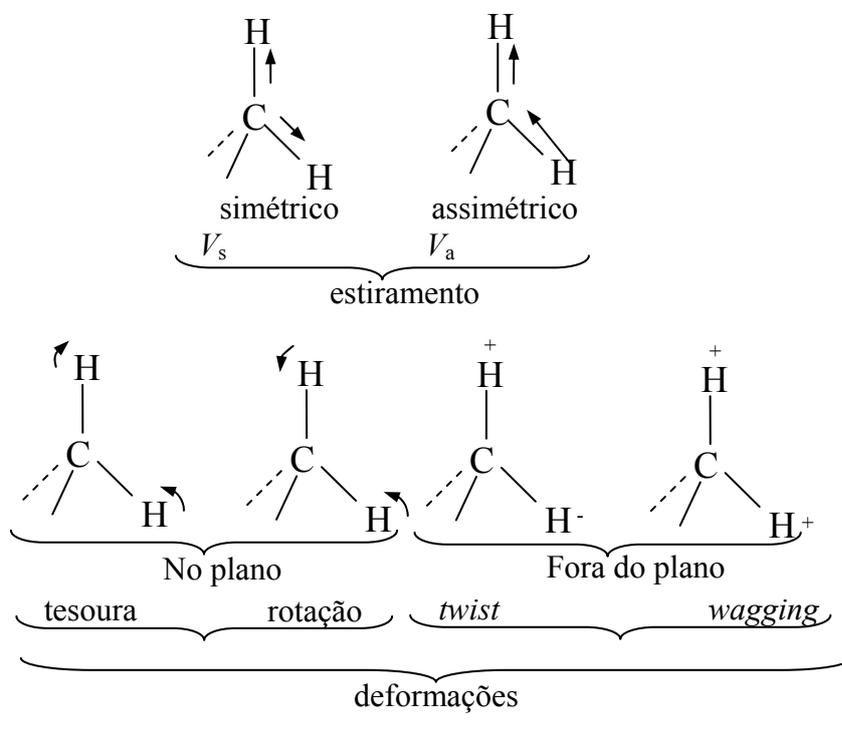


Figura 5.3 Esquema de funcionamento de um espectrômetro de FTIR

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no facto das ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas. A energia associada por exemplo, à vibração dos átomos nas moléculas pode ser alterada por absorção ou emissão de radiação infravermelha (IV).

Os átomos nos sólidos vibram a frequências entre 10^{12} e 10^{13} Hz. Os modos de vibração, envolvendo pares ou grupos de átomos ligados, podem ser excitados para estados de energia superior por absorção de frequências apropriadas.

As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento (*stretching*) simétrico, estiramento assimétrico, tesoura (*scissoring*), rotação (*rocking*), *wagging* e *twisting*.⁶⁷



+ vibrações para a frente do plano

- vibrações para a trás do plano

Figura 5.4 Modos de vibração das ligações.

O espectro de infravermelho de sólidos é geralmente complexo possuindo um grande número de picos, cada um correspondendo a uma particular transição vibracional. A frequência da vibração, isto é a posição das bandas de IV no espectro, depende da natureza da ligação.

O espectro de IV é usado para a identificação de grupos funcionais específicos, especialmente em moléculas orgânicas. Em sólidos inorgânicos as ligações covalentes como grupos hidroxil, moléculas de água presas e oxaniões – carbonatos, nitratos, sulfatos, etc. – dão origem a picos intensos de IV.

Picos na região entre 3000 a 3500 cm⁻¹ são normalmente característicos de grupos OH. A frequência máxima dos picos depende da força da ligação O-H.

Condições experimentais

Neste trabalho foi seleccionada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para avaliar possíveis alterações na estrutura química, em amostras com tratamentos térmicos a diferentes temperaturas.

Os espectros foram obtidos num espectrómetro de infravermelho Unicam Research Series, ver figura 5.5, entre 4000 e 500 cm⁻¹, com passo de 2 cm⁻¹ e realizados 64 varrimentos. Para o tratamento dos dados recorreu-se ao programa Winfirst.

Para preparar as pastilhas, foram adicionados 2 mg de pó de BiFeO₃ a 170 mg de KBr (Fluka), sendo esta mistura moída durante cerca de 5 minutos. Esta mistura foi colocada num molde ($\phi=13$ mm) e aplicada uma pressão de 5 toneladas durante 10 minutos e de 10 toneladas durante cerca de 5 minutos.



Figura 5.5 Fotografia do equipamento de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizado.

5.3. Difracção de raio X (XRD)

A produção de raios X ocorre quando os átomos de um elemento são bombardeados por electrões com energia cinética suficientemente elevada, ionizando os electrões interiores (electrões K).⁶⁸

O preenchimento de uma lacuna electrónica numa orbital é conseguido, com a transferência de um electrão duma orbital mais exterior (de maior energia). A lacuna criada será, preenchida por um electrão da orbital seguinte e assim sucessivamente, até que o átomo regresse ao seu estado normal. Nestas transições electrónicas a conservação de energia é assegurada através da emissão de radiação X de energia correspondente. As transições designadas por α (entre orbitais adjacentes) têm uma maior probabilidade de ocorrência, pelo que as correspondentes linhas são mais intensas que as transições β , e estas mais intensas que as γ , etc.⁶⁹

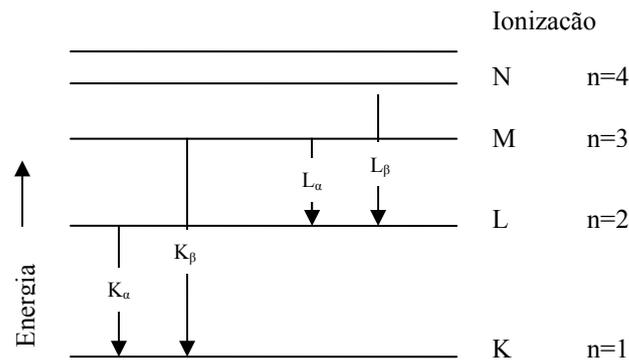


Figura 5.6 Diagrama de transições electrónicas.⁶⁹

A técnica de difracção de raios X pode ser utilizada para a identificação das fases presentes, análise qualitativa e quantitativa das fases, determinação dos parâmetros da célula unitária, parâmetros de soluções sólidas, medida do tamanho da partícula e deformações não uniformes.^{68,70,71}

Os raios X utilizados para estudos de materiais por difracção possuem comprimento de onda entre 0,05 e 0,25 nm, sendo a ampola de cátodo de cobre a mais utilizada, originando um comprimento de onda de 0,15418 nm designado por Cu K_α. Na realidade, a transição K_α é constituída por dois comprimentos de onda devido aos dois estados de spin possíveis para o electrão 2p: K_{α1} com $\lambda=0,154051$ nm e K_{α2} com $\lambda=0,154433$ nm.

Para a determinação de estruturas cristalinas por difracção de raios X utiliza-se um difractómetro de raios X (representado esquematicamente na figura 5.7), que permite determinar o ângulo e a intensidade do feixe difractado.

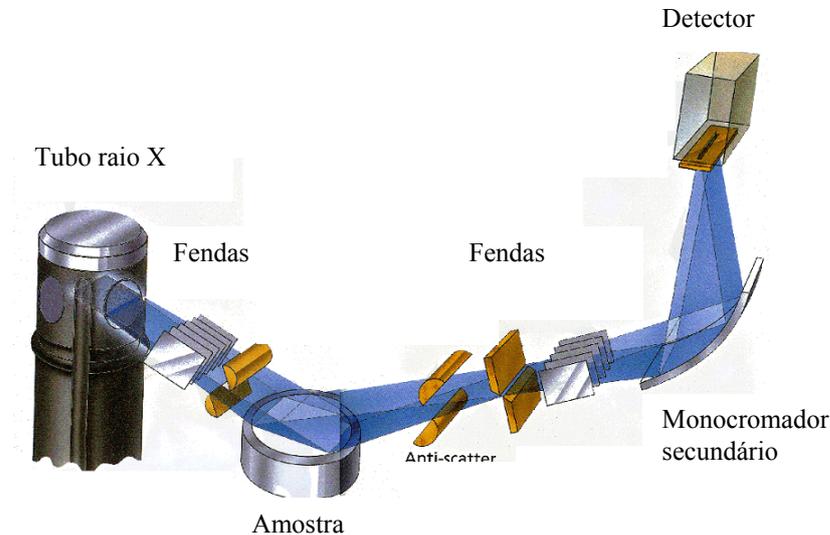


Figura 5.7 Representação esquemática do funcionamento de um aparelho de difracção de raio X. ⁷²

Para identificação das diversas fases presentes comparam-se os picos presentes num difractograma com as tabelas existentes na base de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), ou da literatura. ^{13,73}

Condições experimentais

Os pós foram caracterizados utilizando um difractómetro de raios X da PANalytical modelo X'Pert Pro com detector X'celerator e monocromador secundário^[2], utilizando radiação Cu K α . (ver figura 5.8)

As medidas de XRD foram realizadas à temperatura ambiente (~ 22°C) sendo a tensão de aceleração e a corrente no filamento de 50 kV e 40 mA respectivamente. O passo utilizado foi de 0,017° e usou-se 100s/passos no modo contínuo. O intervalo angular (2 θ) em que foram feitas todas as medidas foi de 10°–95°, escolhido após uma pesquisa na literatura sobre a posição dos picos do BiFeO₃ e de eventuais fases secundárias.

Este tempo de aquisição de 100s/passos só foi possível devido ao detector X'celerator utilizado, que possui 128 detectores a adquirir simultaneamente uma largura

^[2] Nota: As primeiras determinações foram efectuadas sem monocromador secundário, em virtude deste ter sido apenas instalado posteriormente.

angular de 2,122°. Nas condições utilizadas o tempo total de aquisição era de aproximadamente 70 minutos, enquanto que para um detector convencional seria de 138 horas.

A calibração e alinhamento foram efectuados usando o silício policristalino como padrão externo (amostra fornecida pelo fabricante).



Figura 5.8 Fotografia do equipamento de difracção de raio X utilizado.

5.3.1. Refinamento de Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica utilizada para a determinação da estrutura cristalina e análise quantitativa de fases, através dos espectros de difracção (de raios X ou de neutrões).

Este método é baseado na comparação do espectro de difracção de raios X obtido, com um espectro calculado a partir dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Utilizando o método dos pós, são usuais duas situações: *i*) obtido o espectro de difracção de um material puro é possível efectuar o refinamento da respectiva estrutura cristalina, isto é a obtenção do grupo de simetria, dos parâmetros de rede e, eventualmente (situação típica na difracção de neutrões) as posições atómicas e os factores térmicos^[3]; *ii*) conhecida a estrutura cristalina das fases presentes na amostra, é possível quantificar as fases, refinando simultaneamente os parâmetros das respectivas estruturas, e obter o tamanho do grão.

^[3] Na maior parte das situações tal só é possível com a utilização de monocristais, utilizando difractómetros ditos de monocristal.

A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada pela equação 5.1, em que $W_i = 1/y_i$; y_i = intensidade observada no i -ésimo passo; y_{ci} = intensidade calculada no i -ésimo passo.

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (5.1)$$

5.3.1.1. Indicadores estatísticos

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos utilizados durante o processo de cálculo e após o término deste, para verificar se o refinamento está a decorrer de modo satisfatório.

De seguida, apresentam-se alguns indicadores estatísticos utilizados neste método para estimar a qualidade do ajuste, onde y_i é a intensidade para cada ponto de padrão de difracção, N é o número de observações e P o número de parâmetros ajustados.⁷⁴

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (5.2)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

O R_{wp} é o parâmetro mais significativo do ponto de vista matemático, sendo um dos índices que melhor reflecte o progresso do refinamento.⁷⁴

O programa utilizado para o refinamento de estruturas foi o PowderCell.²⁶ Neste programa, para cada fase é necessário fornecer informação sobre os parâmetros de rede, o tipo de estrutura, as posições atómicas, os factores de ocupação e os factores térmicos (figura 5.9).

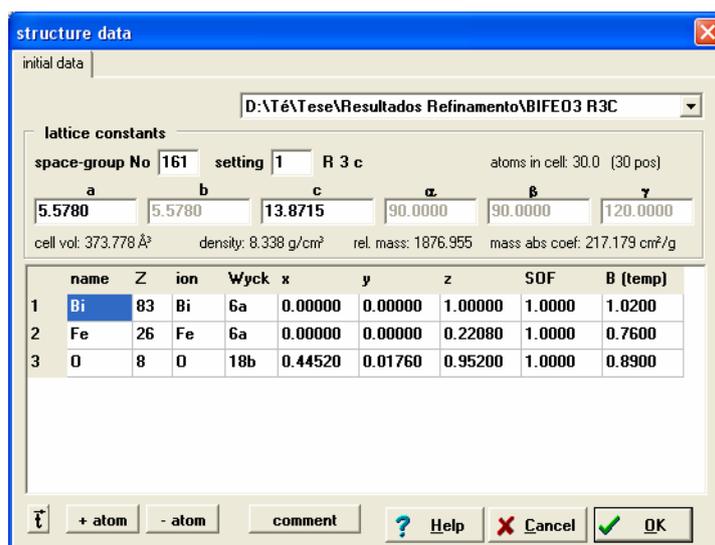


Figura 5.9 Quadro dos dados iniciais da estrutura, onde se colocou o grupo de simetria da estrutura (161 setting 1 *R3c*), os parâmetros de rede (em Å), os iões constituintes da estrutura, as posições atómicas (em coordenadas relativas), os factores de ocupação (SOF) e os factores térmicos (*B*).

Para alguns sistemas houve uma dificuldade adicional pois a literatura disponível não contemplava as posições atómicas, apenas a informação quanto aos parâmetros de rede e o tipo de estrutura.

5.3.1.2. Principais parâmetros do refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, são optimizados os diversos parâmetros da estrutura (ou estruturas) minimizando os desvios entre o espectro simulado e espectro obtido experimentalmente. O espectro simulado resulta da soma ponderada dos espectros de cada fase introduzida, tendo em conta a percentagem volumétrica de cada fase, através de um parâmetro designado por *scale factor*.

Este programa permite a visualização simultânea do espectro experimental e do espectro simulado, ao mesmo tempo que fornece os valores de R_p , R_{wp} e R_{exp} . Em virtude do elevado número de parâmetros envolvidos na optimização, estes devem ser libertados gradualmente, partindo dos mais relevantes (figura 5.10). Nesta figura observa-se como mais importantes o factor de escala e o polinómio da linha de base.

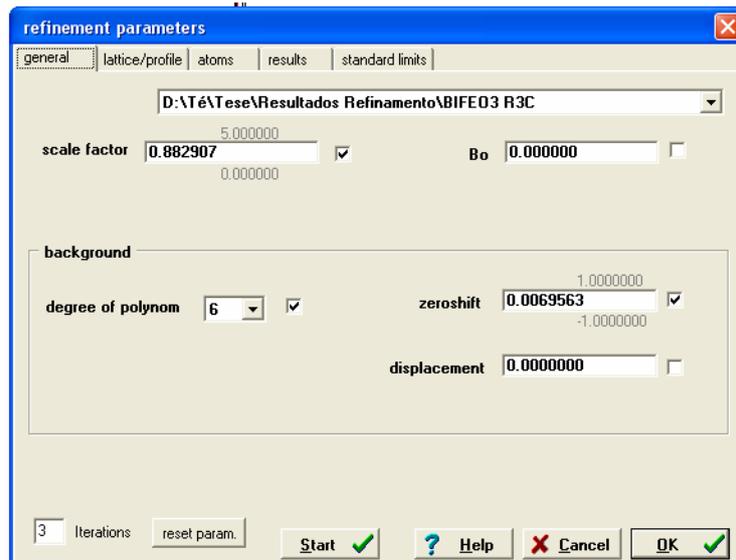


Figura 5.10 Quadro geral do refinamento no programa PowderCell

Relativamente ao perfil dos picos existe um conjunto de funções analíticas onde se modelam os efeitos relacionados com o perfil. Algumas equações analíticas propostas para corrigir estes efeitos são a Gaussiana, a Lorentziana e a Pseudo-Voigt. Os picos de difracção foram ajustados a uma função Pseudo-Voigt1 (equação 5.5), sendo esta uma opção no programa PowderCell (figura 5.11). Esta função consiste numa combinação das funções Gaussiana ($\mu = 0$) e Lorentziana ($\mu=1$). A variável μ traduz um factor de forma da curva. As outras variáveis são a largura a meia altura, w , a área do pico, A , o centro do pico, x_c , e o deslocamento na origem, y_o

$$y = y_o + A \left\{ \mu \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2 \right] \right\} \quad (5.5)$$

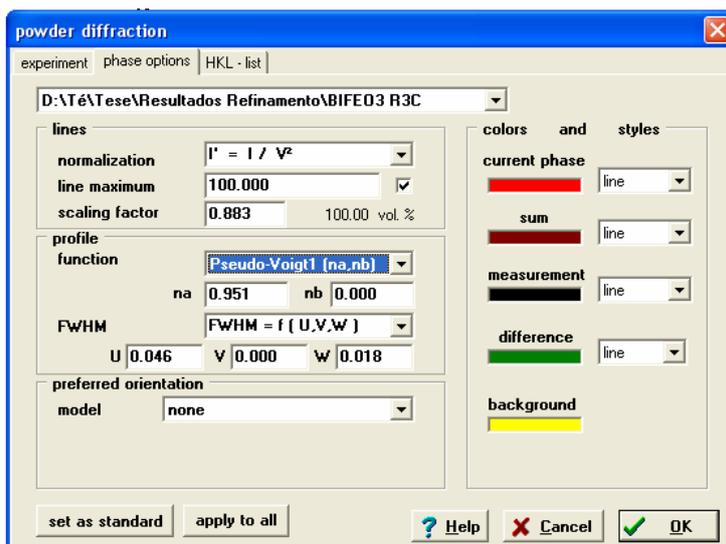


Figura 5.11 Quadro relativo ao perfil do pico no programa PowderCell

No quadro da figura 5.12 os parâmetros a variar são os parâmetros da célula a , b e c , bem como os parâmetros U , V e W que estão relacionados com a largura a meia altura (FWHM) dos picos através da equação 5.6.

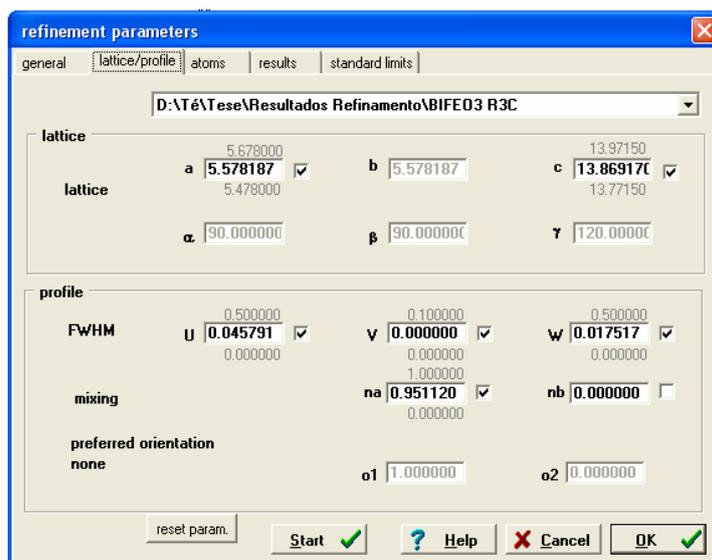


Figura 5.12 Quadro relativo aos parâmetros de rede no programa PowderCell

Estes parâmetros têm em conta a resolução do aparelho e os efeitos de alargamento provocados pela amostra, nomeadamente o tamanho do grão e as deformações não uniformes.

$$FWHW^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (5.6)$$

O parâmetro V é específico de cada aparelho, sendo neste trabalho igual a zero para todos os espectros obtidos.

No último quadro (figura 5.13) aparecem os parâmetros das posições atômicas, factor de temperatura e factor de ocupação. Estes valores apenas foram refinados para a amostra de Bi_{0,70}La_{0,30}FeO₃ com a estrutura ortorrômbica *Pnma*.

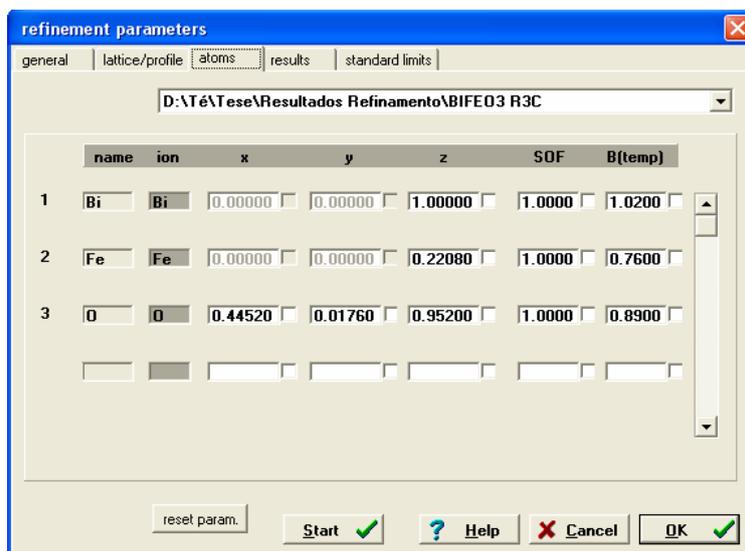


Figura 5.13 Quadro relativo às posições atômicas no programa PowderCell

No refinamento das diferentes amostras foi feita sempre a mesma sequência de passos. Os primeiros ciclos consistiram no ajuste da linha de base e dos factores de escala. Em segundo lugar foram ajustados os parâmetros de rede. Por último foram refinados os parâmetros relativos ao perfil dos picos. Durante o refinamento foram observadas as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, procurando detectar problemas de ajustes da linha de base e irregularidades do perfil de pico. No final foi efectuada a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento.

5.3.1.3. Tamanho de grão e deformações não uniformes

O alargamento do pico de difracção é uma combinação de duas contribuições: o tamanho de grão e as deformações não uniformes. As deformações não uniformes representam uma medida da distribuição dos valores dos parâmetros de rede num material cristalino, quantificando, assim, a heterogeneidade estrutural. Muitas vezes resultam da existência de diferentes fases num material, com uma fase a condicionar a

estrutura de outra. Um exemplo importante deste efeito verifica-se em filmes finos que crescem sobre substratos.

Na equação 5.7, o primeiro termo traduz o alargamento de Debye-Scherrer, provocado pelo tamanho de grão, e o segundo termo o alargamento devido às deformações não uniformes. Nesta equação λ é o comprimento de onda dos raios X, β a largura a meia altura (em rad), θ o ângulo de Bragg, D_p o tamanho do grão e ε_i as deformações não uniformes.

$$\beta^2 = \left(\frac{0,94\lambda}{D_p \cos \theta} \right)^2 + (2\varepsilon_i \tan \theta)^2 \quad (5.7)$$

Para o valor de β pode ser utilizada a largura a meia altura do pico da amostra, após ajuste a uma função pseudo-Voigt, no entanto é recomendada a utilização da largura integral (razão entre a área do pico e a intensidade máxima).¹³ O valor experimental de β deve ser corrigido através da equação 5.8, onde β_i é a largura a meia altura do pico de um monocristal de referência (largura instrumental), cujo tamanho da partícula é consideravelmente maior do que 200 nm.⁷⁵ Para β_i^2 (no programa PowderCell) foi utilizado o valor de 0,008.

$$\beta = \beta_0^2 - \beta_i^2 \quad (5.8)$$

Uma vez que durante o refinamento, o programa PowderCell otimiza os parâmetros U , V e W , obtendo a largura a meia altura pela equação 5.6, o cálculo do tamanho de grão (D_p) e das deformações não uniformes (ε_i) é igualmente efectuado.

5.3.2. Cinética da reacção

5.3.2.1. Equação de Avrami-Erofeev

Obtida a quantificação de cada fase no processo de refinamento (valor de α na equação 5.9) a análise da cinética de formação/decomposição de cada fase é efectuada recorrendo ao modelo de Avrami-Erofeev.

A equação de Avrami-Erofeev (equação 5.9) é frequentemente usada para análise cinética das curvas de formação/decomposição da fase em função do tempo, em

processos como a decomposição térmica em sólidos, transformações de fase e reacções de estado sólido.

$$\alpha = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (5.9)$$

O factor n está relacionado com o mecanismo de transformação e contém informações sobre a natureza da nucleação e a dimensão do crescimento do núcleo no cristal. A constante k traduz-se numa medida quantitativa da velocidade a que a reacção decorre. Os valores de n e k podem ser determinados através por linearização da equação 5.9 obtendo a equação 5.10.⁹

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \ln k + n \ln t \quad (5.10)$$

Assim, o gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ vs $\ln t$ poderá ser uma linha recta cujo declive é n , sendo o valor de k calculado através da intercepção com o eixo dos yy .

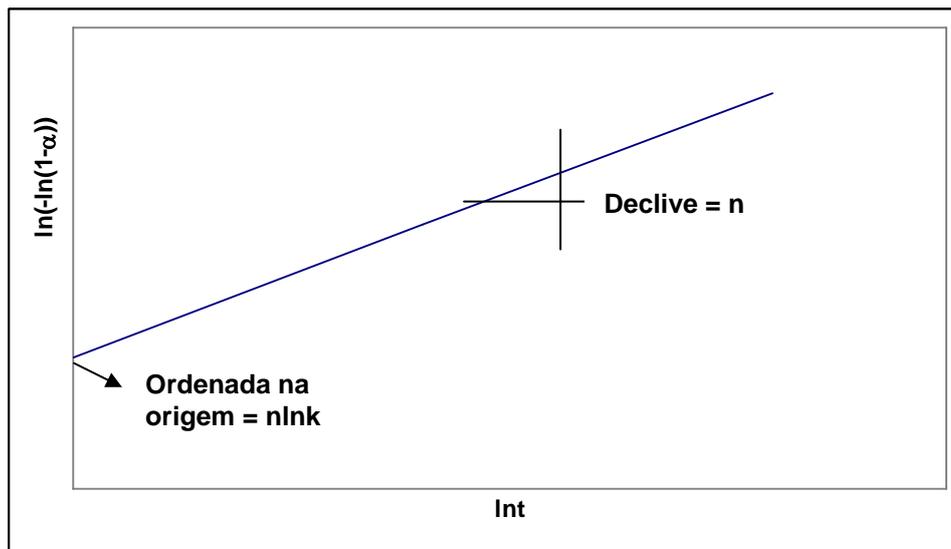


Figura 5.14 Representação típica de Avrami-Erofeev

No mecanismo de crescimento, n é uma função da geometria do crescimento. Para $n \approx 3$ é sugerido um crescimento tridimensional (esferas e hemiesferas), quando $n \approx 2$ indica um crescimento a duas dimensões (discos e cilindros) e $n \approx 1$ indica um crescimento linear.

5.4. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

O microscópio electrónico de varrimento (SEM), figura 5.15, é um aparelho que faz incidir um feixe de electrões num ponto da superfície da amostra, recolhendo num detector os electrões emitidos pelo material. O detector mais utilizado é o Everhart-Thornley que faz a recolha simultânea dos electrões secundários e dos retrodispersados.⁷¹

O microscópio electrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos, numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (µm).

No caso de amostras isolantes, é necessário proceder previamente à deposição de uma camada condutora de carbono ou Au/Pd.

O microscópio electrónico de varrimento é constituído por um canhão de electrões que produz um feixe de electrões numa coluna sob vácuo com pressões inferiores a 10⁻⁴ mbar^[4]. A energia de um electrão do feixe incidente pode ser de algumas centenas de eV a 30 keV. O feixe de electrões é focado e dirigido de modo a incidir numa pequena superfície da amostra. Existe um conjunto de bobinas deflectoras que permite, através da aplicação de campos eléctricos, o varrimento do feixe na superfície da amostra. Quanto mais lento for o varrimento, melhor será a qualidade da imagem. À medida que os electrões incidem na amostra, várias interacções podem ocorrer, resultando na emissão de electrões da sua superfície. Uma parte desses electrões emitidos é recolhida pelos detectores. O sinal electrónico produzido origina uma imagem que pode ser visualizada no ecrã do computador.

A determinação semi-quantitativa da composição dos filmes é efectuada pelo espectrómetro de dispersão de energia de raios X (EDS) acoplado ao SEM.¹³ A técnica utiliza raios X que são emitidos pela amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, com o objectivo de caracterizar a composição elementar do volume de amostra analisado. Podem ser analisadas porções ou fases de uma amostra com um diâmetro mínimo de 1 µm. O volume de interacção analisado depende da energia dos electrões incidentes.

^[4] Este valor refere-se a equipamentos com filamentos de tungsténio. O valor de pressão máxima depende do tipo de filamento utilizado, podendo ser de 10⁻¹⁰ mbar para um FEG.

As transições electrónicas provocam a emissão de fótons de raios X, que podem ser recolhidas por um detector próprio. Como a distribuição de comprimentos de onda de raios X é característica de cada elemento, esse sinal pode ser utilizado para identificar a composição do material num ponto, ou mesmo fazer um mapeamento que contém a distribuição espacial dos elementos na área varrida⁷⁶.

Condições experimentais

A morfologia do pó foi estudada usando um SEM da FEI modelo Quanta 400 e detector Everhart-Thornley. Para a análise química utilizou-se um detector EDS da EDAX.

A metodologia seguida foi a visualização da superfície de fractura, enquanto que os pós foram dispersos numa fita de carbono.

A pressão utilizada foi inferior a 10^{-5} mbar e a energia do feixe incidente foi de 25 ou de 30 keV.

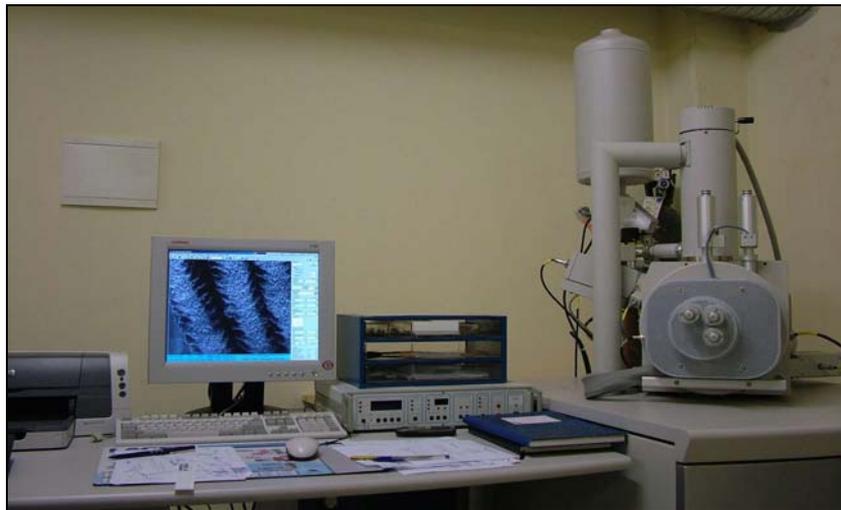


Figura 5.15 Fotografia do microscópio electrónico de varrimento da unidade de microscopia electrónica da UTAD.

5.5. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

Um microscópio electrónico de transmissão é constituído por um canhão de electrões, um sistema condensador, uma lente objectiva que fornece uma primeira ampliação do objecto e um sistema que forma a imagem final e a projecta.

A imagem produzida pelo feixe de electrões não é visível pelo olho humano, logo terá de ser traduzida em radiações visíveis resultantes do impacto dos electrões num

ecrã fluorescente. Quando é necessário registar imagens de interesse, o ecrã fluorescente levanta para permitir o registo de imagens numa película fotográfica.

É necessário um sistema de vácuo que permita pressões inferiores a 10^{-6} mbar, para que se produza o feixe de electrões e estes possam percorrer toda a coluna sem serem detidos pelas moléculas de ar⁷⁷.

Num microscópio electrónico de transmissão existe no cimo da coluna, um filamento de tungsténio, (podendo também ser de LaB₆, no qual a pressão necessária será inferior à do tungsténio) que, ao ser aquecido, produz um feixe de electrões. Pode ainda ser utilizado um filamento de efeito de campo FEG, para o qual as pressões necessárias são inferiores a 10^{-10} mbar.

O feixe de electrões é acelerado através de uma diferença de potencial elevada (geralmente de 75 a 120 kV, podendo ser até 300 kV ou até 1MV) em direcção à parte inferior da coluna. Para condensar o feixe de electrões utilizam-se bobinas electromagnéticas. Este feixe atravessa uma pequena amostra com secção muito fina colocada no porta-amostras. Quando os electrões atravessam a amostra, alguns são absorvidos e outros são dispersos, mudando a sua direcção. São as diferenças nos arranjos dos átomos dos cristais que originam a dispersão dos electrões. Após o feixe de electrões ter atravessado a amostra é focado com uma bobina objectiva e, posteriormente, ampliado e projectado num ecrã fluorescente.⁷⁷

Uma amostra observada no microscópio electrónico de transmissão terá de ser muito fina, utilizando-se diferentes técnicas de preparação, consoante a natureza da amostra.

Condições experimentais

Existem vários métodos de preparação de amostras cerâmicas para TEM. O método utilizado foi a dispersão, em etanol, do pó numa grelha de cobre de 400 mesh revestida por Formvar.

O equipamento utilizado foi o modelo LEO 906, ver figura 5.16, com uma energia de feixe máxima de 120 keV.



Figura 5.16 Fotografia do microscópio electrónico de transmissão da unidade de microscopia electrónica da UTAD

5.6. Medidas eléctricas: densidade de corrente de fuga

A corrente de fuga é um importante parâmetro num dispositivo de memória. Um dos maiores problemas dos cerâmicos ou filmes de BiFeO₃ produzidos foram as suas elevadas correntes de fuga, tornando difícil a sua utilização.

Foi realizado o estudo da variação da corrente de fuga com o campo eléctrico para melhor compreender este problema e encontrar soluções que o minimizem.

A densidade de corrente de fuga (J) é dada pela razão entre a corrente eléctrica medida (I) e a área do eléctrodo ($A_{electrodo}$) e o campo eléctrico (E) é dado pela razão entre a tensão aplicada ($V_{aplicada}$) e a espessura da amostra (e).

$$J = \frac{I}{A_{electrodo}} \quad (5.11)$$

$$E = \frac{V_{aplicada}}{e} \quad (5.12)$$

Condições experimentais

As medidas de corrente de fuga foram realizadas no laboratório do INESC - Porto.

As pastilhas foram cobertas com tinta de prata (Acheson electrodag 1415M) nos dois lados e colocadas no forno a 100°C durante uma hora, para melhorar o contacto.

Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO₃

Para medir a corrente de fuga foi utilizado um picoamperímetro programável Keithley 487, com uma fonte de tensão interna, até 500 V.

As amostras foram polarizadas durante 5 minutos pela aplicação de 10^5 V/m e, após uma espera de 10 minutos, foi aplicado um campo eléctrico DC com incrementos de 2,5V, sendo a corrente de fuga medida no final de cada patamar. A corrente de fuga só foi registada 30 segundos após a aplicação do campo eléctrico para evitar a contribuição da corrente de relaxação.

Para controlo e registo dos dados recorreu-se ao programa Labview.

Os campos aplicados foram baixos, uma vez que a tensão máxima aplicada pelo equipamento utilizado foi de 500V.

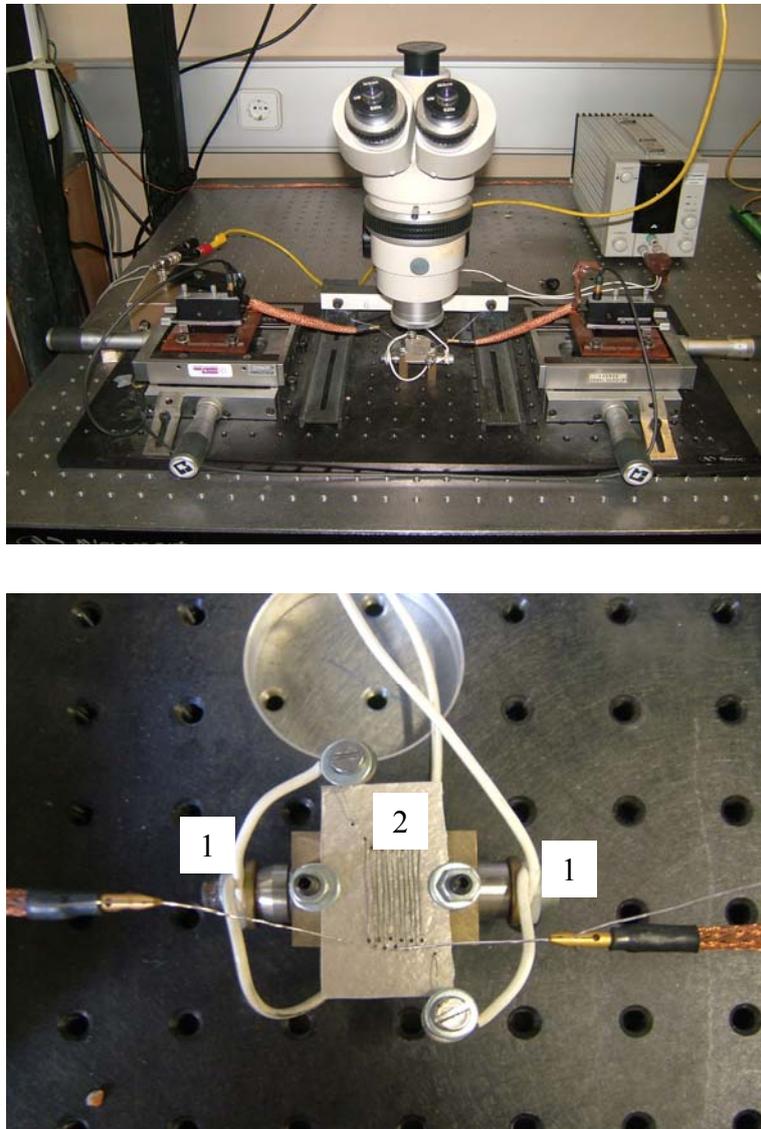


Figura 5.17 Fotografias da montagem experimental. 1 – pontas de prova; 2 – suporte da amostra

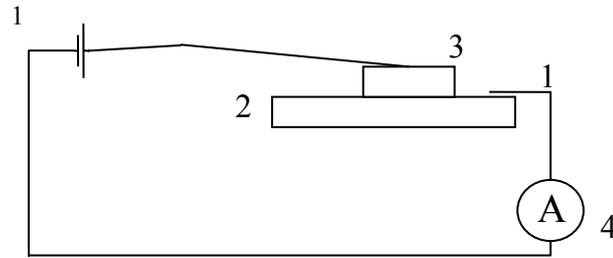


Figura 5.18 Esquema da montagem experimental para a medição da corrente de fuga. 1 – pontas de prova; 2 – suporte da amostra; 3 – amostra; 4 – picoamperímetro.

5.6.1. Mecanismos de condução

Para compreender o mecanismo responsável pela condução, foram estudados alguns modelos usualmente utilizados para descrever o transporte dos portadores nos materiais ferroelétricos e foi realizado o ajuste dos parâmetros dos modelos aos dados experimentais. Os modelos aplicados foram os de Schottky (SE), de Poole-Frenkel (PF) e de *Space Charged Limited Conduction* (SCLC).

5.6.1.1. Modelo de Schottky (SE)

Numa interface metal-isolador (ou semiconductor), a emissão termiônica é a principal responsável pelo transporte dos portadores⁷⁸. Geralmente, o processo de condução SE é um processo de condutividade limitado pelo eléctrodo, que depende em grande parte da barreira entre o metal e o isolador e tem tendência para ocorrer em isoladores com poucos defeitos.⁷⁹

A densidade de corrente é dada pela equação 5.13, onde A é a constante de Richardson, ϕ_b a altura da barreira, E o campo eléctrico, ϵ_i a permitividade dieléctrica, k_B a constante de Boltzmann e q a carga eléctrica.⁷⁸

$$J = A T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_b - \sqrt{qE / 4\pi\epsilon_i})}{k_B T} \right] \quad (5.13)$$

Para este mecanismo de condução é característica uma relação linear entre $\ln J$ e $E^{1/2}$.

5.6.1.2. Modelo de Poole-Frenkel (PF)

O mecanismo de Poole-Frenkel está associado à excitação térmica dos electrões devido a um aumento de campo eléctrico aplicado⁷⁸.

Na presença de defeitos, que actuam como armadilhas, os portadores de carga são capturados mas, com o aumento de campo eléctrico há uma redução do hiato energético permitindo assim aumentar os portadores de carga na banda de condução.

O efeito PF é um processo de condução limitado pelo volume, que depende essencialmente da contribuição do número de electrões que existem no material.⁷⁹

A densidade de corrente para o mecanismo de Poole-Frenkel pode ser relacionada através da equação 5.14⁷⁸.

$$J \sim E \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE / \pi \epsilon_i})}{k_B T} \right] \quad (5.14)$$

Para o mecanismo de condução de Poole-Frenkel é característica uma relação linear entre $\ln (J/E)$ e $E^{1/2}$.

5.6.1.3. Modelo de space charge limited (SCLC)

O mecanismo previsto pelo modelo SCLC é regido por portadores parcialmente presos no maciço que são injectados na banda de condução⁸⁰. O aumentando do campo eléctrico provoca um aumento significativo da injeção de portadores de carga e, devido à presença de lacunas, há uma alteração nos níveis de energia, o que facilita a libertação de portadores de carga, conduzindo assim a um aumento da corrente de fuga.

A equação 5.15 traduz a relação entre a corrente de fuga e o campo aplicado, onde μ é a mobilidade dos portadores, ϵ a permitividade dieléctrica e θ_f a fracção de portadores livre injectados⁸¹.

$$J = \frac{9 \theta_f \epsilon_i \mu E^2}{8d} \quad (5.15)$$

Para este mecanismo de condução é característica uma relação linear entre J e E^2 .

6. Sínteses

6.1. BiFeO₃

O óxido de bismuto e ferro foi sintetizado através da técnica sol-gel com combustão de ureia.⁴¹

Dissolveram-se quantidades estequiométricas de Bi₂O₃ (Cerac, 99,9% puro) e Fe₂O₃ (Cerac, 99,95% puro) em ácido nítrico diluído e misturaram-se num goblé. Foi adicionado ureia à solução sob constante agitação. A quantidade de ureia adicionada obedeceu a uma razão de 3 entre a concentração de ureia e a concentração dos metais, equação 6.1.⁸²

$$\frac{[ureia]}{[Bi]+[Fe]} = 3 \quad (6.1)$$

Obteve-se um pH de 5,2, através da adição de NH₃ (aq) diluído a 50%, tendo ocorrido alguma precipitação, devido à formação de oxo-sais de bismuto.

Posteriormente esta solução foi aquecida, numa placa de aquecimento, para evaporar a água e decompor a ureia. Esta decomposição promove o aumento do pH até valores próximos de 10, originando uma dissolução completa dos oxo-sais formados, tornando a solução límpida. A solução continuou a ser aquecida, ocorrendo uma ignição moderada, com fumos castanhos. No final da combustão obteve-se um pó fino castanho.

Na figura 6.1 está representado um esquema do procedimento experimental realizado.

O pó obtido foi sujeito a diferentes tratamentos térmicos numa atmosfera de ar ou argon. Todas as amostras foram arrefecidas rapidamente (*quenching*), sendo retiradas do forno e colocadas em contacto com um metal.

Na primeira série o pó foi sujeito a diferentes temperaturas de tratamento, entre 300°C e 840°C, por tempos iguais (1 hora).

Na segunda série o pó resultante da combustão foi tratado a 600°C durante uma hora, sendo posteriormente moído num almofariz, colocado num molde de 13 mm de diâmetro e prensado a 1 ton. Seguidamente foi tratado termicamente a 600°C por tempos crescentes, de 1 a 64 horas.

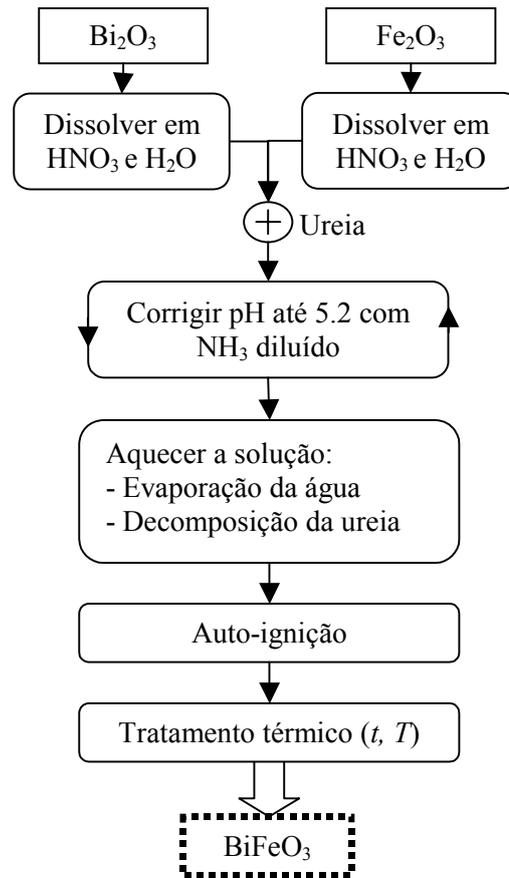


Figura 6.1 Esquema do procedimento experimental seguido na síntese do BiFeO_3 .

Nestas etapas pretendeu-se estudar a influência de factores cinéticos e termodinâmicos no aparecimento das fases secundárias.

Numa terceira série, o pó foi tratado numa atmosfera de argón para estudar o efeito de diferentes atmosferas no aparecimento de fases secundárias. Em primeiro lugar o pó sofreu um tratamento térmico em ar a 600°C . Após prensagem, as amostras foram sujeitas a tratamentos térmicos com tempos crescentes, de 2 a 16 horas, em argón. Foi utilizado um forno tubular vedado que permitia um fluxo constante de argón (N45) a 1 bar.

Após alguns ensaios preliminares (referências 1 a 3) as amostras de BiFeO_3 utilizadas neste trabalho foram sintetizadas por duas vezes (referência 4 e referência 5). No material com a referência 4 foram realizados estudos sobre o efeito do tempo no aparecimento de fases secundárias e o efeito de maiores temperaturas de tratamentos

térmicos (600 a 840°C) na formação da fase BiFeO₃. O material com a referência 5 foi utilizado para o estudo da influência das menores temperaturas (300 a 600°C) na formação da fase BiFeO₃.

6.2. Bi_{1-x}La_xFeO₃

Numa quarta série foram sintetizadas amostras de Bi_{1-x}La_xFeO₃ dopadas com diferentes percentagens de lantânio ($x \leq 0,30$), com o objectivo de avaliar a existência de mudanças da estrutura cristalina. Avaliou-se também o efeito da temperatura de calcinação nas diferentes amostras de Bi_{1-x}La_xFeO₃.

As amostras de Bi_{1-x}La_xFeO₃ foram preparadas pelo método sol-gel com combustão de ureia como descrito na secção 6.1, partindo agora dos reagentes Bi₂O₃, Fe(NO₃)₃.9H₂O (Fluka, 97%) e La₂O₃ (Cerac 99,999%)

As composições realizadas foram $x=0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$.

7. Análise e discussão dos resultados

7.1. BiFeO₃

7.1.1. Efeito da temperatura de tratamento na formação da fase BiFeO₃

Após a combustão, o pó obtido através do procedimento esquematizado na figura 6.1, possui uma coloração castanha (ver figura 7.1). Este pó foi submetido a análise termogravimétrica (ATG) e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o objectivo de compreender qual o efeito da temperatura na calcinação da amostra, isto é decomposição de resíduos de ureia, decomposição dos nitratos e temperatura mínima de obtenção da fase BiFeO₃.



Figura 7.1 Fotografia da amostra em pó por calcinar com ref. 5.

Nas figuras 7.2 e 7.3 apresentam-se o termograma ATG e os espectros de infravermelho das amostras com a referência 5, calcinadas a diferentes temperaturas.

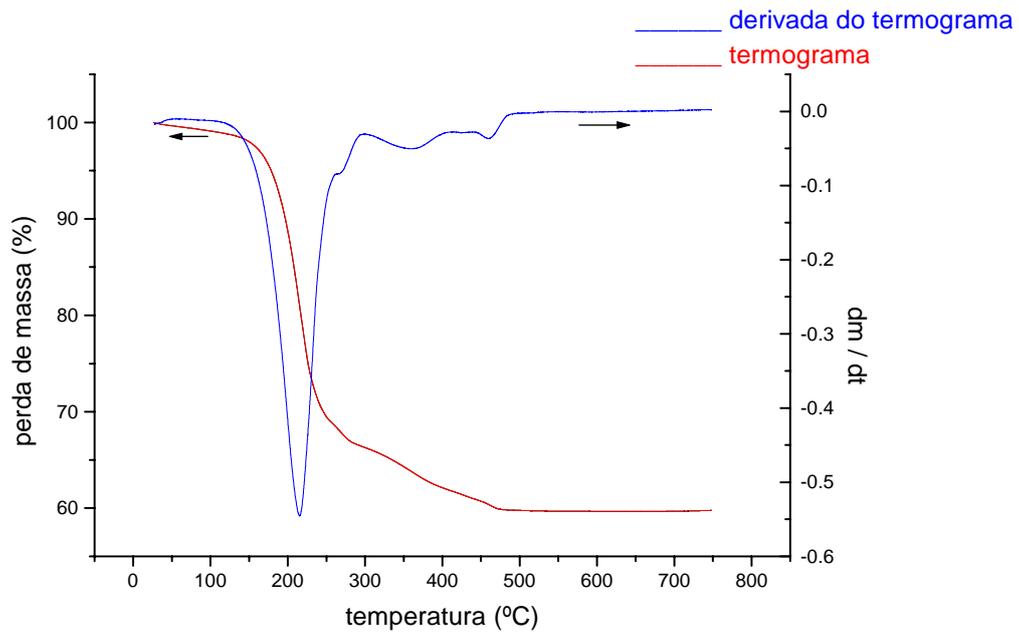


Figura 7.2 Termograma e respectiva derivada da amostra com a referência 5.

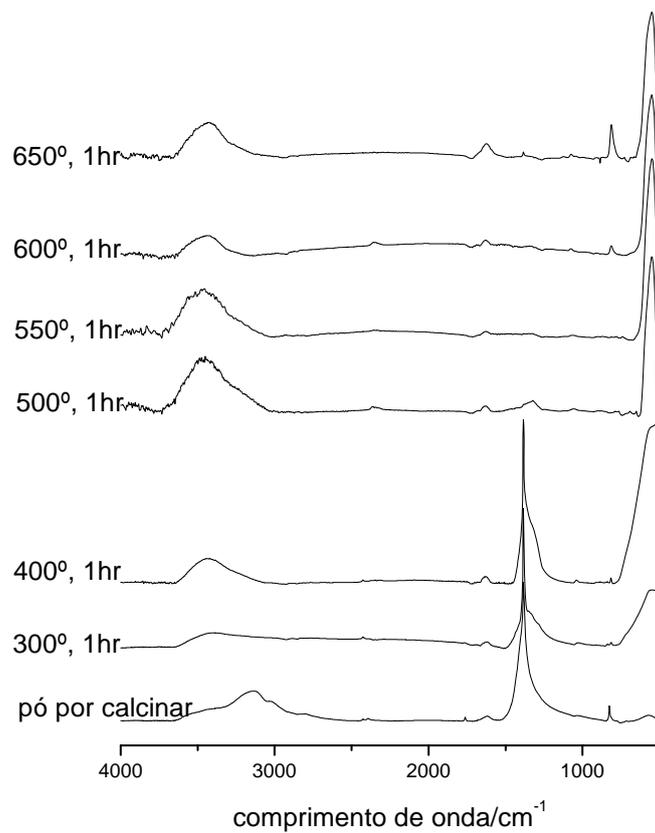


Figura 7.3 Comparação do espectro de FTIR do pó da amostra por calcinar e calcinado entre 300 e 650°C.

Na tabela 7.1 apresentam-se as atribuições propostas para as bandas mais significativas da figura 7.3.⁵⁴

Tabela 7.1 Atribuições das principais bandas/picos presentes no espectro.^{20, 21}

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição proposta para a banda
551	$\nu(\text{Fe-O})$
1384	$\nu(\text{NO}_3^-)$
3135	$\nu(\text{NH})$
3000-3600	$\nu(\text{O-H})$

Os espectros de raios X apresentados na figura 7.4 permitiram um estudo da formação da fase BiFeO_3 com a temperatura do tratamento térmico, tendo sido estudadas temperaturas de 300 a 600°C.

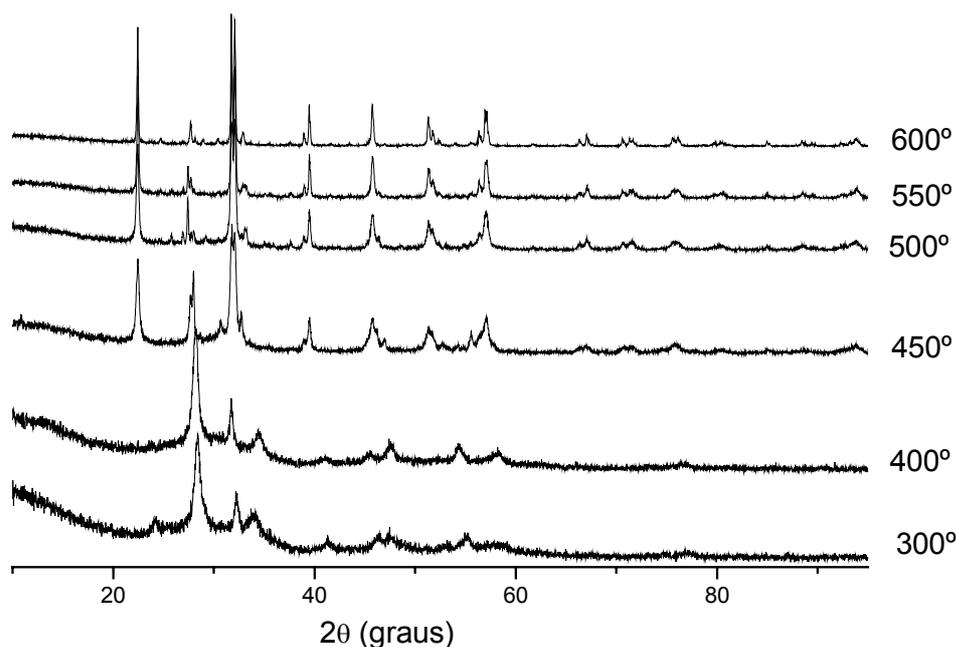


Figura 7.4 Espectros de difracção de raios X, com monocromador secundário, da amostra ref.5 com tratamento térmico a diferentes temperaturas (300-600°) durante 1 hora.

Observa-se, no termograma da figura 7.2, uma primeira perda de massa (cerca de 30%), entre 100°C e 300°C, que se deve essencialmente à eliminação da água e à decomposição da ureia.

Existe uma segunda perda de massa entre 300°C e 500°C que está relacionada com a decomposição de nitratos, como se pode confirmar através da análise do espectro de infravermelho, ver figura 7.3. Destaca-se a presença do pico a 1384 cm⁻¹, referente ao “stretching” (NO₃⁻), que desaparece a 500°C indicando a remoção de nitratos.

No difractograma da figura 7.4 observa-se a presença de óxido de bismuto (Bi₂O₃ – PDF2 01-070-8243) entre 300°C e 400°C, cujo espectro de referência está apresentado na figura 7.5.

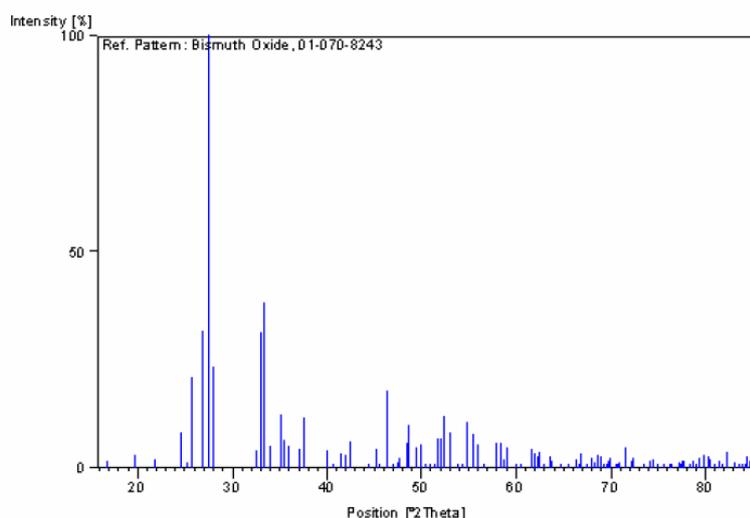


Figura 7.5 Espectro de óxido de bismuto (Bi₂O₃), base de dados PDF2 01-070-8243 (obtido com o programa X’Pert Highscore da PANalytical)

Os espectros de IV apresentam, a temperatura superiores a 400°C, uma grande absorção do pico entre 400-600 cm⁻¹ que é atribuído à vibração do estiramento (*stretching*) e deformação (*bending*) da ligação Fe-O, sendo esta uma característica dos grupos octaédricos FeO₆ nos compostos com estrutura de perovskite. Chen refere que a formação da perovskite pode ser confirmada pela presença da banda metal-oxigénio²⁰.

O pico a 551 cm⁻¹ começa a forma-se a 300°C e está completamente formado a 500°C, o que indica que, a esta temperatura, a perovskite já está formada.

Através da análise do gráfico do termograma (figura 7.2), identifica-se que a partir de 500°C até 750°C, não há mais perda de massa, devido à completa formação da perovskite, confirmando os resultados dos espectros de FTIR. Estes resultados são também corroborados pela análise dos espectros de raio X (ver figura 7.4).

O difractograma da amostra calcinada a 450°C (ver figura 7.4) apresenta já a fase BiFeO₃, visível pelo aparecimento dos picos característicos a cerca de 31.7° e 32°. Estes são os picos de maior intensidade do espectro de BiFeO₃ (*R3c*) de referência, ficha PDF2 01-070-5668, apresentado na figura 7.6.

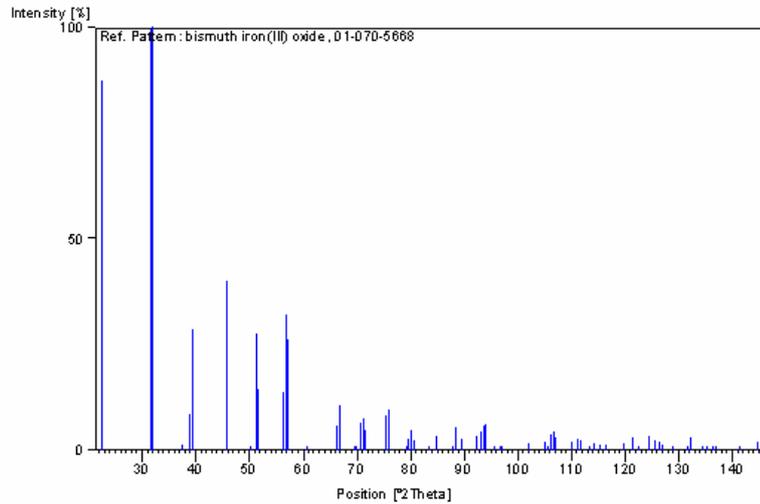


Figura 7.6 Espectro de óxido de bismuto e ferro (BiFeO₃), base de dados PDF2 01-070-5668

É ainda importante notar que o espectro de infravermelho (figura 7.3) foi sempre normalizado pelo pico de maior intensidade, ou seja, até 400°C foi normalizado pelo pico correspondente aos nitratos mas, após a temperatura de 400°C, foi normalizado pelo pico da ligação Fe-O entre 400 e 600 cm⁻¹, o que pode explicar o facto de as bandas correspondentes à vibração O-H se tornarem mais notórias nos espectros de maiores temperaturas.

A 600°C existe a fase cristalina BiFeO₃ (PDF2 01-070-5668) juntamente com as fases secundárias Bi₂₅FeO₃₉ (Bi₂₅FeO₄₀ - PDF2 01-078-1543) e Bi₂Fe₄O₉ (PDF2 01-078-1543).

Foi realizada a quantificação de fases recorrendo ao programa PowderCell, apresentando-se os resultados na tabela 7.2. Não são apresentados os valores do refinamento das amostras cuja temperatura de calcinação foi inferior a 550°C pois estes não foram aceitáveis.

Os dados utilizados para o refinamento estão nas tabelas 2.2, 2.3 e 2.4.

Tabela 7.2 Percentagens volúmicas das fases das amostras com referência 5 e respectivos indicadores estatísticos do refinamento (resultados obtidos com monocromador secundário)

T (°C)	BiFeO_3 (%V/V)	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (% V/V)	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (% V/V)	R_p (%)	R_{wp} (%)
550	86,4	0	13,6	12,95	19,21
600	81,5	8,3	10,2	8,81	12,65

Na figura 7.7 apresenta-se, como exemplo, o resultado do refinamento efectuado ao espectro de raios X da amostra calcinada a 600°C durante 1 hora. O espectro experimental é apresentado a preto, a fase BiFeO_3 a vermelho, a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ a azul e a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a verde. O gráfico inferior representa as diferenças entre as intensidades experimentais e as calculadas. Neste refinamento foram utilizados os dados estruturais das tabela 2.2, 2.3 e 2.4. Para além dos valores quantitativos de R_p e de R_{wp} (tabela 7.2) verifica-se visualmente um excelente ajuste entre o espectro simulado e o experimental.

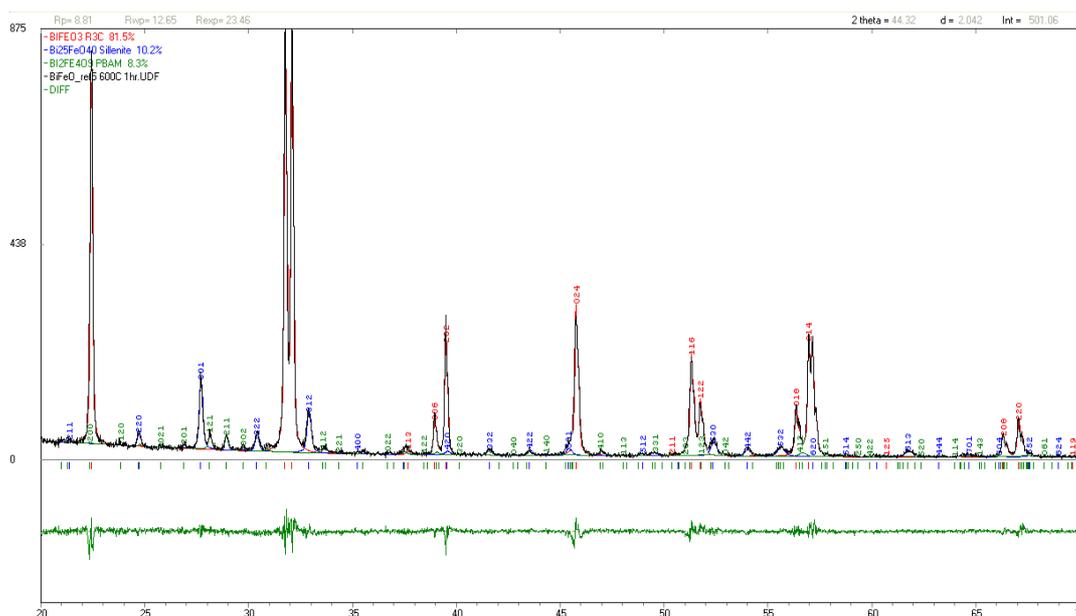


Figura 7.7 Refinamento do espectro da amostra de referência 5, com temperatura de calcinação de 600°C durante 1 hora.

7.1.2. Efeito da temperatura do tratamento térmico

Nesta série foi estudado o comportamento da amostra a temperaturas superiores a 600°C. O pó obtido foi sujeito a diferentes tratamentos térmicos (600-840°C) por uma hora. Com a temperatura de calcinação de 600°C a amostra apresenta uma cor castanha

clara, à medida que aumentamos a temperatura de calcinação, vai ficando castanho-escuro. A partir de 780°C as amostras passam a apresentar uma cor cinzenta.



Figura 7.8 Fotografias das amostras com tratamento térmico a diferentes temperaturas, durante 1 hora.

As amostras obtidas foram caracterizadas através de difração de raios X, SEM e TEM.

Os espectros de XRD estão representados na figura 7.9, sendo apresentados os picos característicos das fases secundárias Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉.

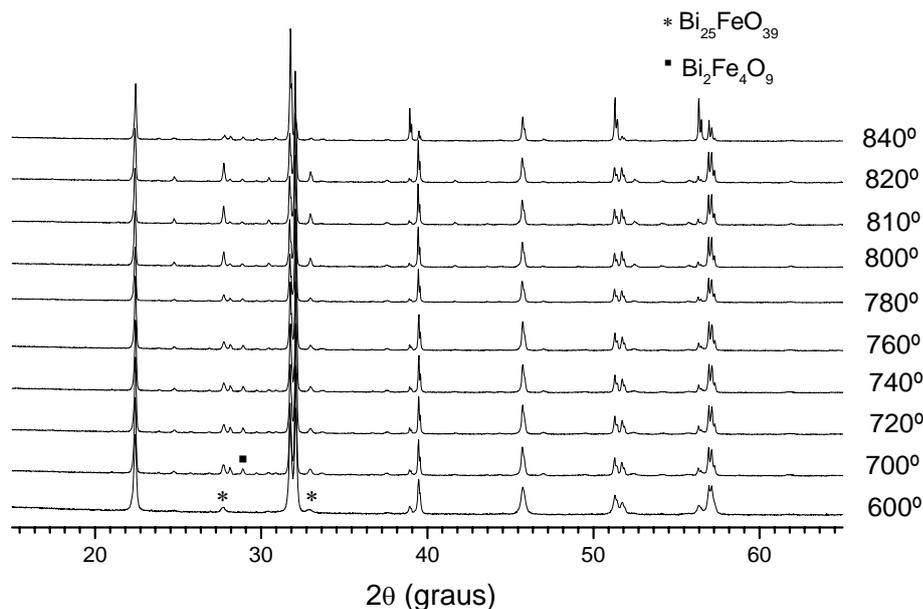


Figura 7.9 Espectros de XRD sem monocromador secundário⁵ do pó com referência 4 e tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (600-840°) durante 1 hora.

A partir da análise dos espectros de raio X (figura 7.9), conclui-se que a principal fase obtida é BiFeO₃. Verifica-se ainda que existem picos característicos das fases

⁵ Quando foi realizado este trabalho o equipamento ainda não dispunha de monocromador secundário.

Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉, que vão aumentando de intensidade à medida que se aumenta a temperatura do tratamento térmico.

A 840°C verificam-se diferenças mais substanciais, principalmente na intensidade de alguns picos, comparativamente com outras temperaturas.

A figura 7.10 representa o refinamento do espectro de difração de raio X da amostra de BiFeO₃ referência 4, cuja temperatura de calcinação foi de 600°C durante 1 hora. O valor de R_{wp} é de 3% revelando um bom ajuste aos dados experimentais.

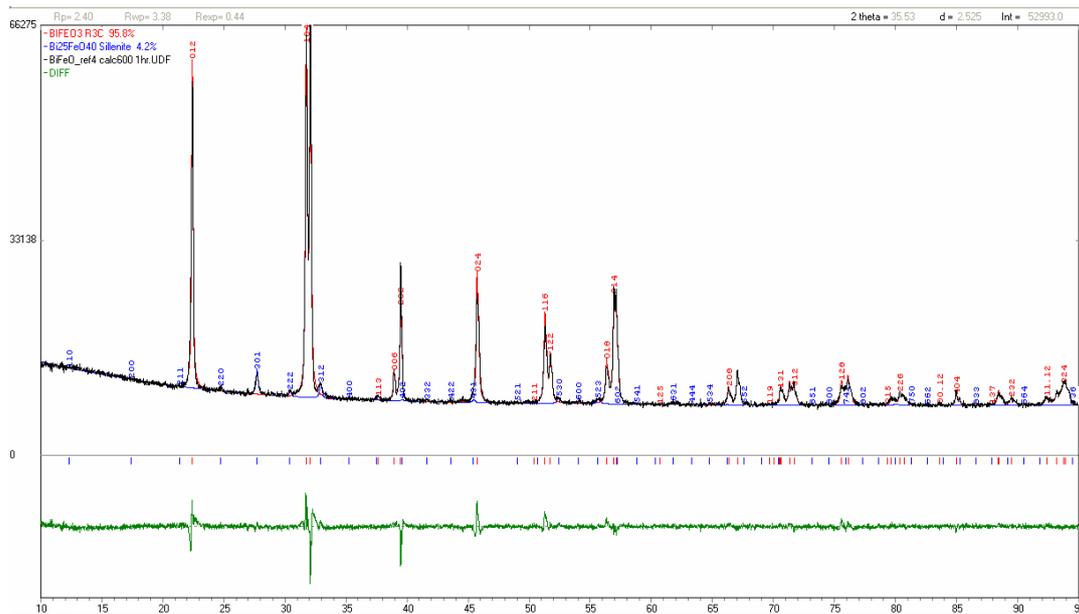


Figura 7.10 Refinamento do espectro da amostra de referência 4, com temperatura de calcinação de 600°C, durante 1 hora.

Comparando o espectro de raio X da amostra de BiFeO₃ calcinada a 600°C pelo método de combustão com o espectro de raio X de uma amostra de BFO sintetizada à mesma temperatura com o método de processamento rápido,³⁶ verifica-se para o método de combustão um menor número de picos relativos às fases secundárias.

Para obter fase pura de BiFeO₃ através do método de processamento térmico rápido são necessárias maiores temperaturas de calcinação.

A quantificação das fases (tabela 7.3) foi realizada no programa PowderCell, recorrendo ao método de Rietveld (ver secção 5.3.1).

O R_{wp} não ultrapassou o valor 19%, chegando a ter algumas amostras com valor inferior a 4%.

Tabela 7.3 Percentagem de fases e indicadores estatísticos do refinamento (sem monocromador secundário)

T (°C)	BiFeO₃ (%V/V)	%Bi₂Fe₄O₉ (%V/V)	%Bi₂₅FeO₃₉ (%V/V)	R_p (%)	R_{wp} (%)
600	95,8	0	4,2	2,40	3,39
700	82,26	11,55	6,19	2,94	5,17
720	79,18	14,46	6,36	3,52	6,18
740	77,91	15,74	6,35	3,72	6,68
760	81,01	13,06	5,93	3,63	6,71
780	81,98	12,06	5,96	4,69	8,8
800	82,4	7,16	10,44	4,83	9,61
810	82,35	6,63	11,02	5,47	10,25
820	81,57	7,81	10,62	5,39	10,21
840	73,53	22,68	3,8	8,78	18,8

O refinamento dos difractogramas de raio X a partir de 800°C revela que há um ajuste menos satisfatório aos dados experimentais, consequência das diferenças entre as intensidades dos picos experimentais e teóricas.

Alguns autores sugerem uma transformação alotrópica a 826°C de *R3c* para *R3m*³⁰, tendo sido realizado o refinamento no PowderCell com esta estrutura. No entanto os resultados obtidos não se ajustaram aos espectros experimentais.

De acordo com estes resultados experimentais a temperatura do tratamento térmico que conduz a uma maior percentagem da fase BiFeO₃ é 600°C. Os resultados indicam que se pode obter, à temperatura de 600°C, 95,8% (v/v) da fase BiFeO₃. Com o aumento de temperatura, a fase BiFeO₃ diminui em favor das fases Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉ (figura 7.11).

A partir de 840°C verifica-se uma diminuição da fase rica em bismuto, provavelmente devido à evaporação do bismuto.

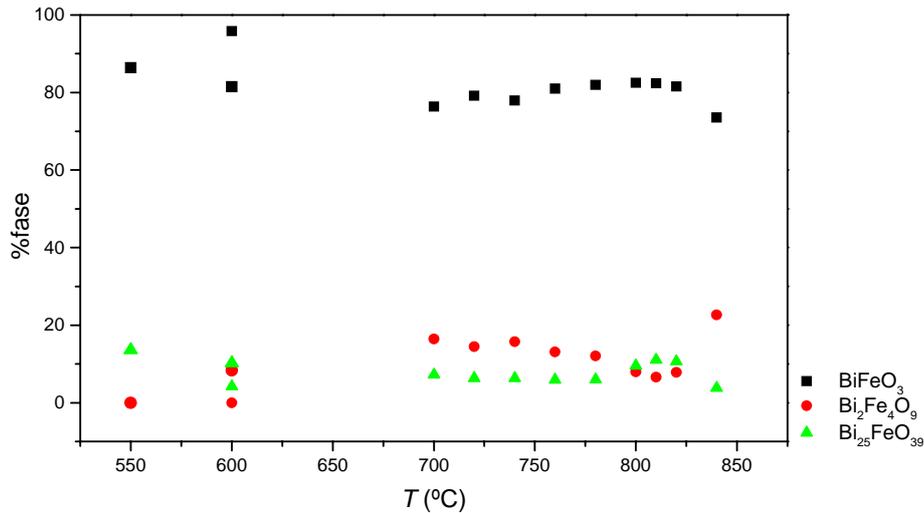


Figura 7.11 Variação da porcentagem de fase com a temperatura do tratamento térmico. Entre 550 e 600°C utilizou-se a amostra com a ref^a5, para temperaturas iguais ou superiores a 600°C utilizou-se a amostra com a ref^a4 [6].

Os parâmetros de rede da fase BiFeO₃ resultantes do refinamento de Rietveld são apresentados na tabela 7.4, verificando-se que entre 700°C e 820°C não há alterações.

Tabela 7.4 Parâmetros de rede das amostras de BiFeO₃ com a ref^a4.

<i>T</i> (°C)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
600	5,5776	13,868
700	5,5783	13,8721
720	5,5783	13,8721
740	5,5783	13,8721
760	5,5783	13,8721
780	5,5783	13,8721
800	5,5783	13,8721
810	5,5783	13,8721
820	5,5783	13,8721
840	5,5786	13,8684

Os resultados do tamanho de partícula, deformações não uniformes, volume e densidade obtidos após o refinamento no programa PowderCell estão apresentados na figura 7.12.

[6] Para 600°C existem dois refinamentos, um para a amostra com a referência 5, e outro com a amostra com a referência 4.

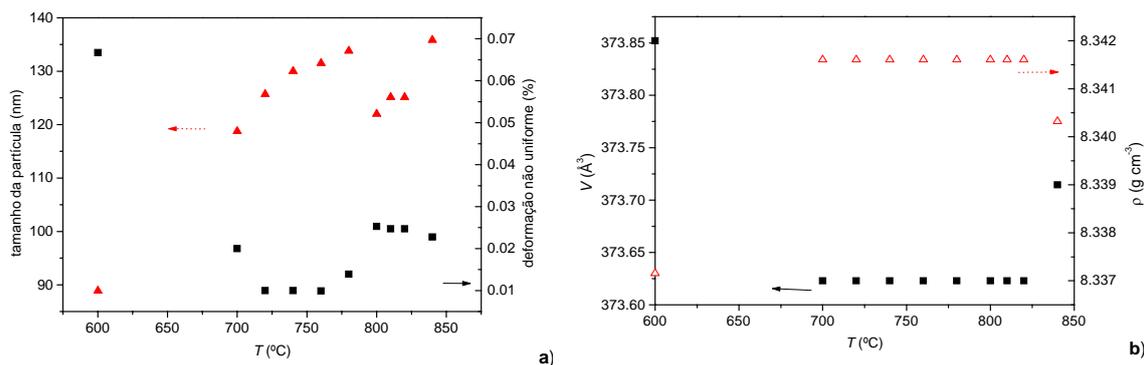


Figura 7.12 a) Dependência do tamanho das partículas e das deformações não uniformes da estrutura em função da temperatura do tratamento térmico; b) Volume e densidade das amostras em função da temperatura do tratamento térmico.

O tamanho da partícula aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico, conforme seria de esperar. As pequenas variações determinadas nas amostras de 800-820°C devem-se à menor qualidade do ajuste efectuado (ver valores de R_{wp} na tabela 7.3), que condiciona os valores dos factores de forma dos picos, U e W , obtidos no refinamento (equação 5.6).

Os valores obtidos para o tamanho de partícula, deformações não uniformes, volume de célula e densidade a 600°C levam-nos a admitir que a esta temperatura a cristalização da fase BiFeO₃ ainda não está completamente concluída. Um aumento da temperatura do tratamento térmico implica uma melhor cristalização da fase, bem como um aumento do tamanho da partícula.

As fotografias do microscópio electrónico de varrimento (SEM) para a amostra de BiFeO₃ referência 4, com diferentes temperaturas de calcinação, estão apresentadas na figura 7.13.

Verifica-se um aumento do tamanho da partícula à medida que aumenta a temperatura de calcinação, sendo de destacar a imagem de SEM para amostra a 780°C, na qual se observam cristais com diferente geometria dos cristais a temperaturas inferiores. A partir da temperatura de calcinação de 780°C, os cristais têm uma geometria hexagonal.

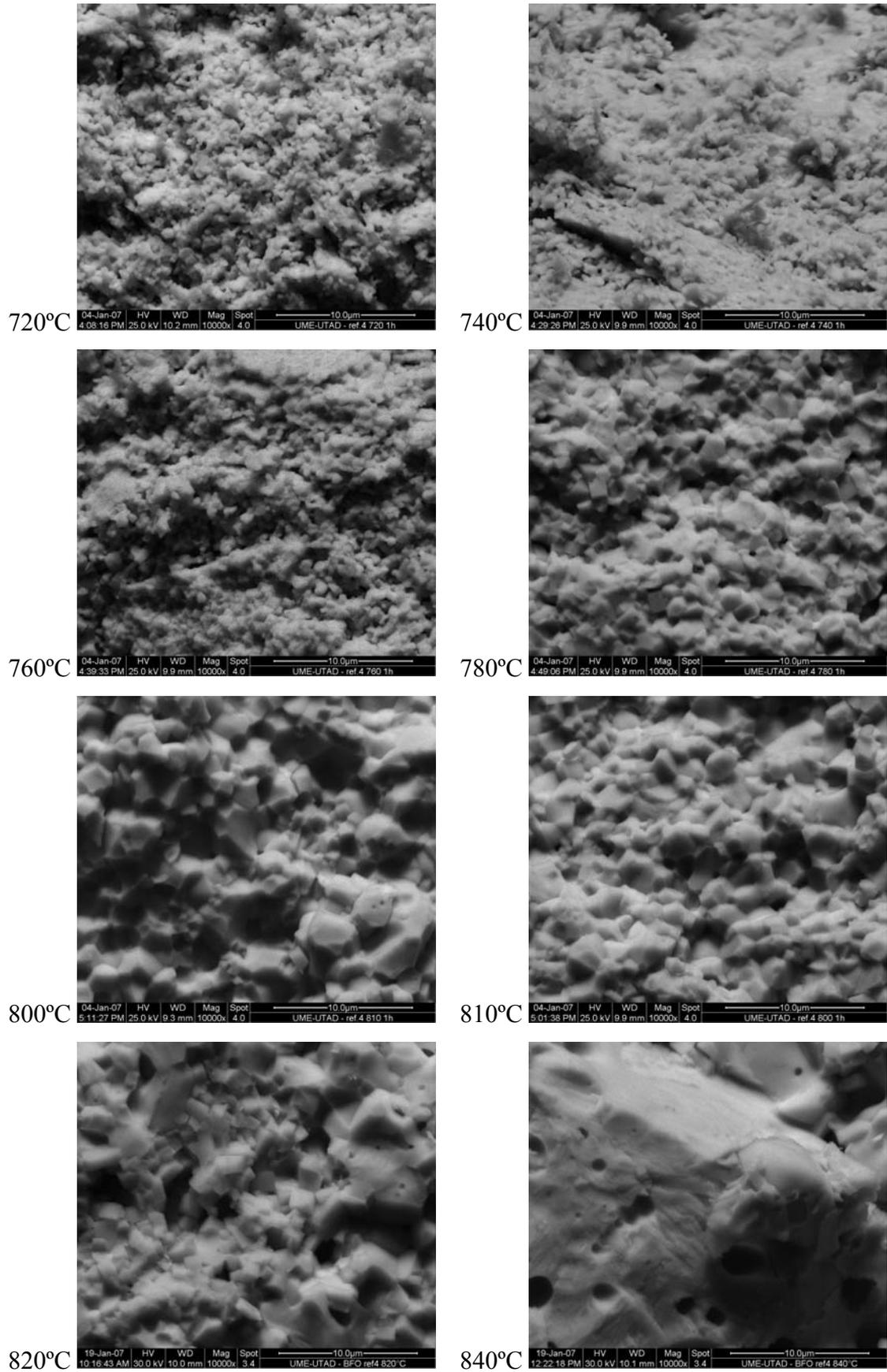


Figura 7.13 Fotografias do microscópio electrónico de varrimento das amostras com diferentes tratamentos térmicos, entre 720 e 840°C, durante uma hora.

Foi efectuado uma análise por EDS às diferentes amostras, tendo-se concluído que os diferentes grãos têm aproximadamente a mesma composição. Desta forma não foi possível detectar a presença das fases secundárias por esta técnica.

Para tentar comprovar o tamanho do grão determinado por difracção, foi efectuado um estudo por microscopia electrónica de transmissão à amostra tratada a 600°C por uma hora. Nas imagens de TEM da figura 7.14 a) observa-se que as partículas são alongadas e que o tamanho médio da partícula é de cerca de 230 nm.

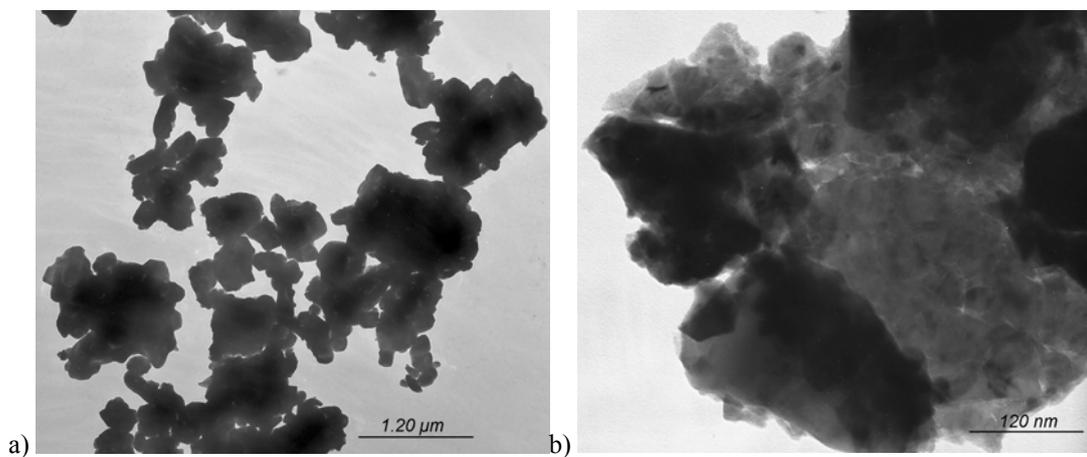


Figura 7.14 Pó de BiFeO₃ com tratamento térmico de 600°C durante uma hora.

No entanto uma observação mais cuidada, figura 7.14 b), permite concluir que estes grãos são na verdade constituídos por aglomerados de grãos menores (na ordem dos 100 a 120 nm) o que está de acordo com os resultados obtidos no refinamento (ver figura 7.12 a).

7.1.3. Efeito do tempo do tratamento térmico

Neste ponto será realizada uma análise do efeito do tempo de tratamento térmico no desenvolvimento de fases do sistema Bi-Fe-O. Para o efeito a mesma amostra foi sucessivamente colocada no forno a 600°C, sendo retirada ao fim de algum tempo (*quench*) para efectuar a difracção de raios X.

A figura 7.15 representa o desenvolvimento das diferentes fases com o aumento do tempo do tratamento térmico.

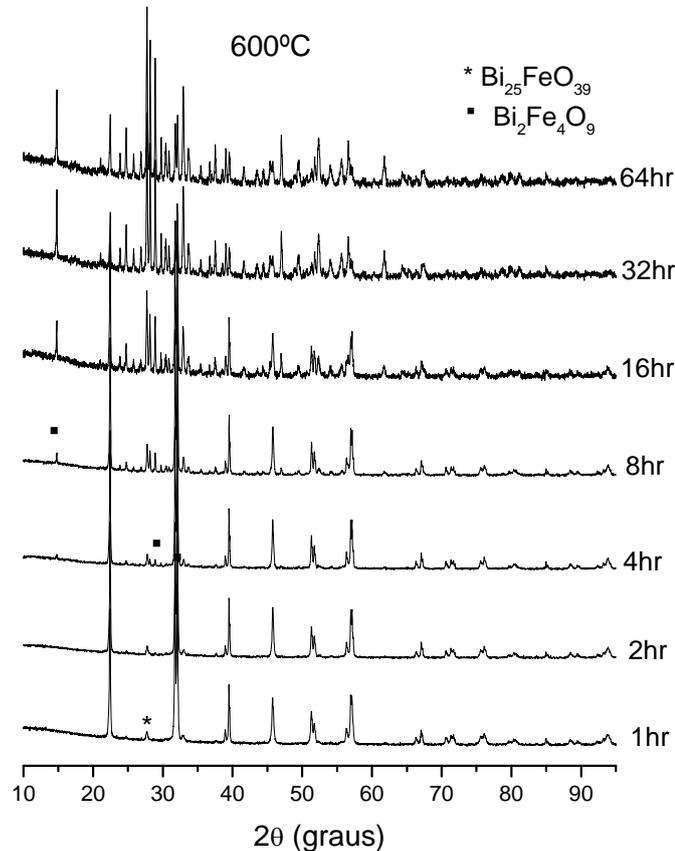


Figura 7.15 Espectros de raio X do pó ref. 4 calcinado a 600°C com diferentes tempos de calcinação (1-64 horas) sem monocromador. São indicados os picos principais das fases Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉.

A amostra sujeita a um tratamento térmico de 600°C, durante 1 hora, apresenta a maior percentagem da fase BiFeO₃. Com o prolongamento do tratamento térmico, a percentagem das fases secundárias Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉ vai aumentando, como se constata na figura 7.16, pela maior intensidade relativa dos picos das respectivas fases.

Para quantificação das fases utilizou-se novamente o programa PowderCell, estando os valores obtidos representados na tabela 7.5 e na figura 7.16. O ajuste é compatível com os dados experimentais, uma vez que o factor de confiança (R_{wp}) é cerca de 4 %.

Tabela 7.5 Percentagem de fases (V/V) e indicadores estatísticos do refinamento das amostras tratadas a 600°C com diferentes tempos.

Tempo (hr)	BiFeO_3 (%V/V)	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (%V/V)	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (%V/V)	R_p (%)	R_{wp} (%)
1	95,8	0	4,2	2,40	3,39
2	95,9	0	4,1	2,77	4,23
4	87,06	8,52	4,42	2,62	3,90
8	72,55	19,11	8,34	2,44	3,59
16	46,57	37,43	16	3,76	4,82
32	20,23	56,79	22,98	3,18	4,01
64	14,97	60,35	24,68	3,18	4,02

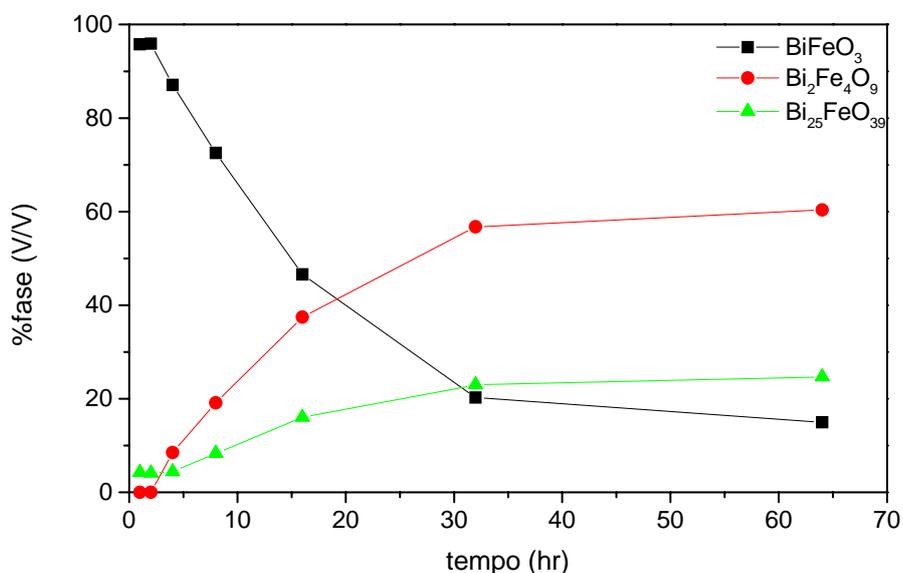
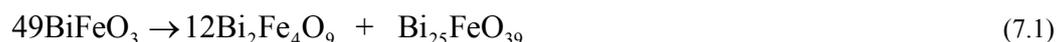


Figura 7.16 Variação da percentagem de fases em função do tempo de tratamento térmico.

Através da análise do gráfico da figura 7.16 verifica-se que até às duas horas, a percentagem das fases mantém-se constante, existindo maioritariamente a fase BiFeO_3 com 96%. No entanto no final do tratamento térmico, após 64 horas, existe apenas uma percentagem de 15%, o que nos indica que a fase BiFeO_3 não é termodinamicamente estável a 600°C , decompondo-se progressivamente nas fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, de acordo com a equação 7.1.



O gráfico da figura 7.17 sobrepõe os valores obtidos das diferentes fases no refinamento com os valores teóricos calculados através da estequiometria da equação 7.1. Para o efeito, os dados em percentagem volúmica da tabela 7.5 foram convertidos

em percentagem molar usando as densidades obtidas por raios X (figura 7.17) e as respectivas massas molares, estando os resultados representados na tabela 7.6.

Tabela 7.6 Percentagem molar das fases nas amostras tratadas a 600°C por diferentes tempos.

Tempo (hr)	BiFeO ₃ (%n/n)	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (%n/n)	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (%n/n)
1	99,7	0	0,26
2	99,7	0	0,25
4	96,8	2,9	0,29
8	91,9	7,5	0,62
16	78,8	19,6	1,6
32	51,7	44,8	3,5
64	42,7	53,1	4,2

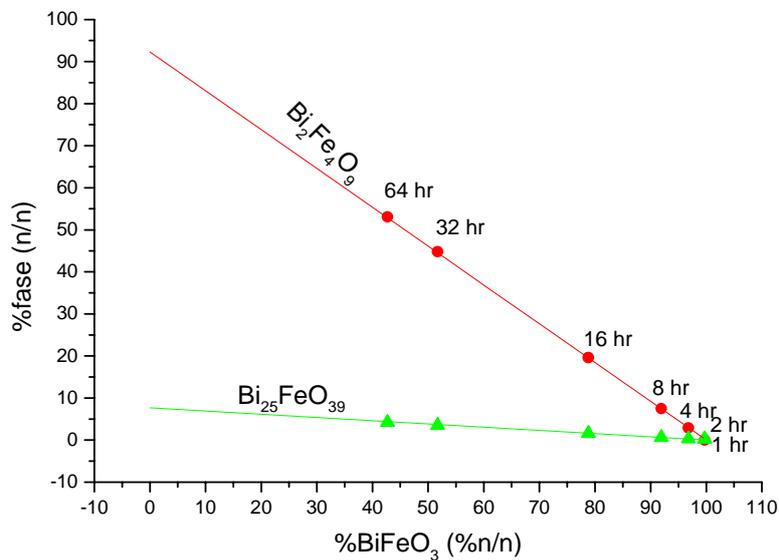


Figura 7.17 Relação entre a percentagem de fases secundárias e a fase BiFeO₃, os símbolos correspondem a pontos experimentais e as linhas aos valores calculados a partir da equação 7.1.

Como exemplo de refinamento apresenta-se na figura 7.18 o ajuste entre os valores experimentais (linha a preto) e as diferentes fases existentes na amostra de BiFeO₃ referência 4, com um tratamento térmico de 600°C, durante 64 horas. A linha de resíduos, a verde, comprova a qualidade do refinamento efectuado, com pequenas discordâncias nas intensidades calculadas relativamente às experimentais e um $R_{wp}=4,02\%$.

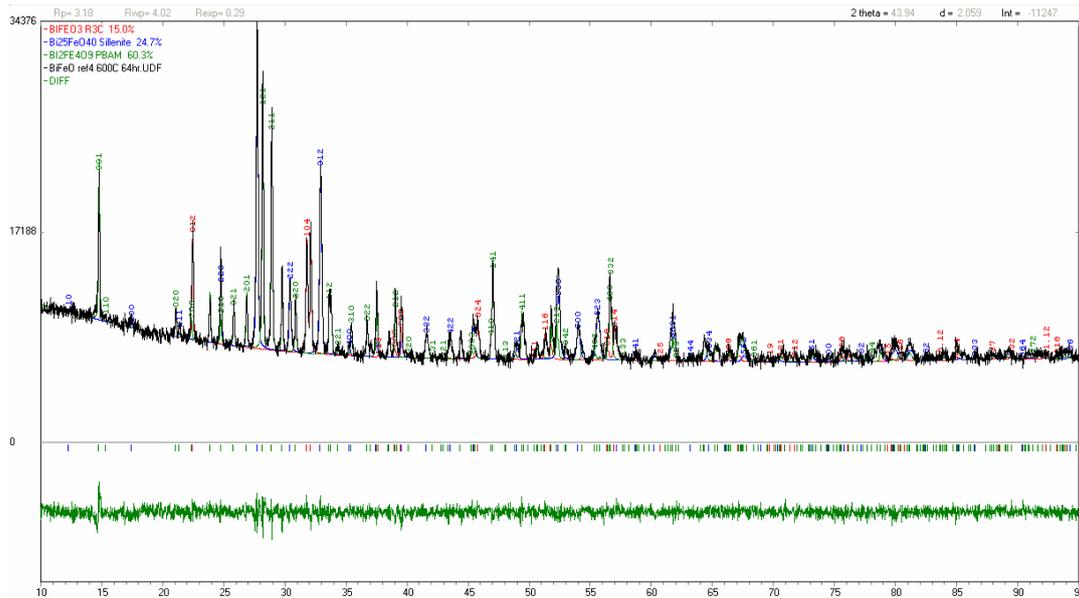


Figura 7.18 Refinamento do espectro da amostra BFO ref^a 4 a 600°C durante 64 horas.

Os parâmetros de rede da fase BiFeO₃, obtidos no refinamento, são apresentados na tabela 7.7, verificando-se que se mantêm praticamente constantes ao longo do tempo.

Tabela 7.7 Parâmetros de rede da fase BiFeO₃ com tratamento térmico de 600°C e diferentes tempos de calcinação

Tempo (hr)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
1	5,5776	13,868
2	5,5785	13,8715
4	5,5780	13,8696
8	5,5780	13,8696
16	5,5780	13,8699
32	5,5780	13,8699
64	5,5782	13,8691

A figura 7.19 mostra o tamanho de partícula, as deformações não uniformes, o volume e a densidade da fase BiFeO₃ em função do tempo de calcinação obtidos após o refinamento.

No global, o tamanho da partícula parece estabilizar ao final de 16 horas, o que também se verifica para a densidade dos cristais.

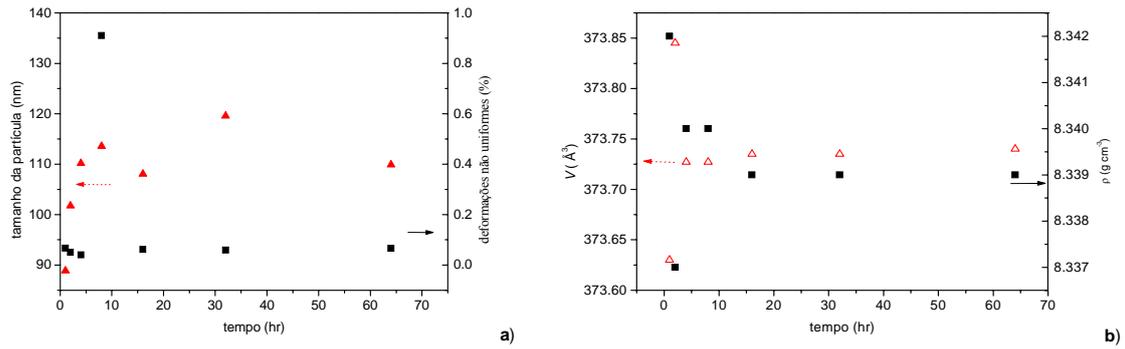


Figura 7.19 a) Dependência do tamanho da partícula e das deformações não uniformes da estrutura em função do tempo de tratamento térmico; b) Volume e densidade das amostras em função do tempo de tratamento térmico.

Foi efectuado ainda um estudo por SEM/EDS às amostras, apresentando-se na figura 7.20 a microestrutura da amostra tratada a 600°C por 64 horas não se verificando que tenha ocorrido sinterização. Na análise por EDS não se detectou a presença de grãos com composições diferentes da estequiometria de $\text{Bi/Fe}=1$, ou seja de fases secundárias, apesar destas estarem em maioria. A justificação para este facto está debatida na secção 7.1.3. .

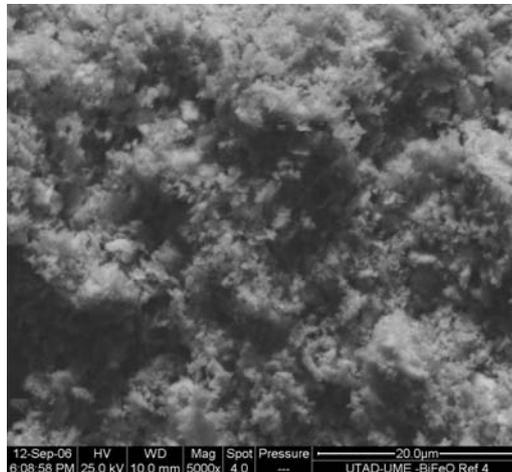


Figura 7.20 Imagem de SEM do pó com ref.4, calcinado a 600°C , durante 64 horas.

7.1.3.1. Análise cinética da decomposição do BiFeO_3 em atmosfera de ar

Existem vários modelos para a interpretação da cinética das reacções de estado sólido. Para estudar o mecanismo da decomposição de BiFeO_3 , recorreu-se à equação de Avrami-Erofeev (equação 5.10). A representação gráfica da tabela 7.5 segundo este modelo está apresentada na figura 7.21.

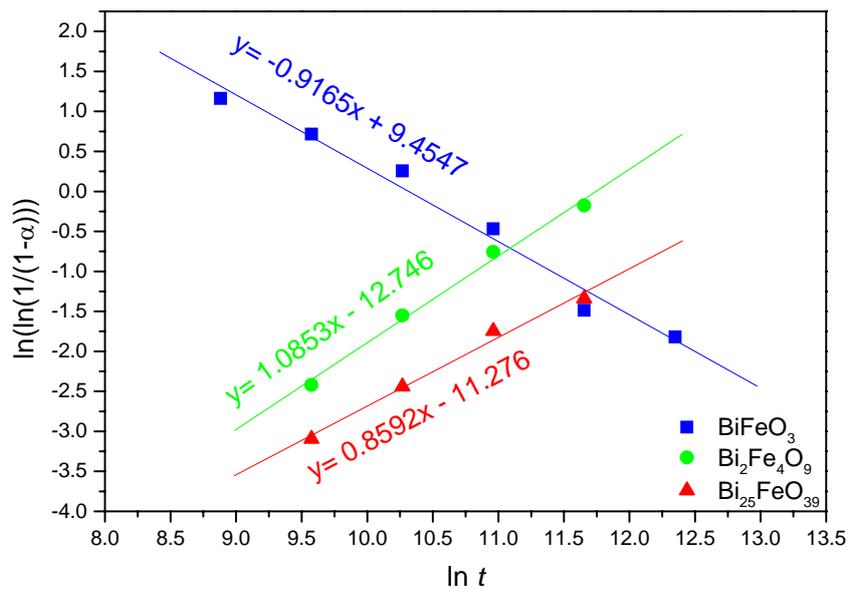


Figura 7.21 Representação do modelo de Avrami-Erofeev para as três fases detectadas, durante o tratamento térmico em ar.

O gráfico do $\ln(\ln(1/(1-\alpha)))$ da fase BiFeO_3 em função do \ln (tempo) da figura 7.21 apresenta um declive muito próximo de -1 . Para as fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ o declive é próximo de $+1$. Estes resultados sugerem que a decomposição representada pela equação 7.1 ocorre numa dimensão. A interpretação deste efeito poderá ser efectuada a nível atómico, com resultados apenas visíveis em Microscopia Electrónica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). Esperar-se-ia encontrar dentro do mesmo grão domínios das várias fases. Este resultado também justifica o facto de não ter sido possível em SEM verificar a existência de grãos com fases secundárias.

7.1.4. Efeito de diferentes atmosferas

Kim verificou que o tratamento numa atmosfera de azoto das amostras sintetizadas pelo método sol-gel permitiu a redução significativa de fases secundárias⁴⁰.

Para determinar se a atmosfera do tratamento térmico influencia a decomposição do BiFeO₃ foram efectuados tratamentos térmicos numa atmosfera de árgon.

Através da análise da figura 7.22 pode verificar-se que, tal como na atmosfera de ar, com o aumento do tempo de tratamento térmico há um aumento da quantidade das fases secundárias Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉. Esta evolução de fases está quantificada na tabela 7.8 e na figura 7.24.

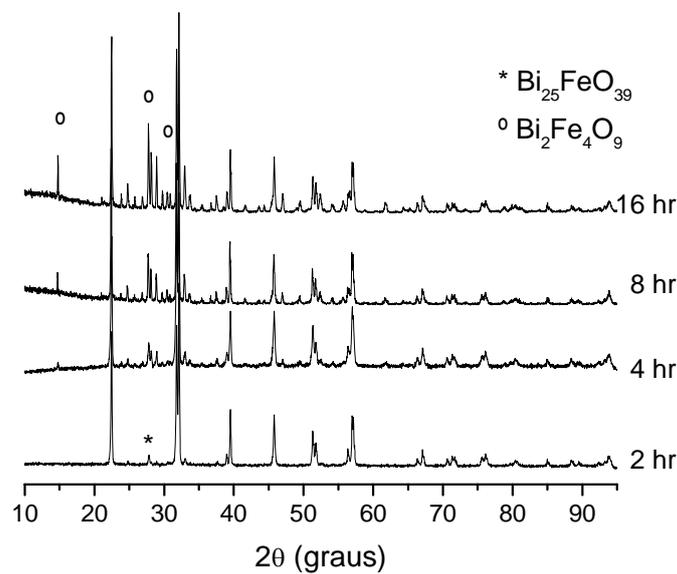


Figura 7.22 Espectros de XRD das amostras tratadas numa atmosfera de árgon a 600°C com diferentes tempos.

Tabela 7.8 Percentagem de fases e indicadores estatísticos do refinamento das amostras tratadas numa atmosfera de árgon a 600°C e com diferentes tempos.

Tempo (hr)	BiFeO ₃ (%V/V)	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (%V/V)	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (%V/V)	R _p (%)	R _{wp} (%)
2	96,86	0	3,14	3,79	5,34*
4	81,86	12,59	5,55	3,73	5,17*
8	65,18	23,61	11,21	13,76	18,84
16	51,16	34,32	14,51	10,13	13,44

*Sem monocromador secundário

A qualidade do refinamento apresenta valores variáveis dependendo dos espectros terem sido obtidos sem ou com monocromador secundário. No entanto, de uma forma

geral não se verificam diferenças entre as amostras tratadas em ar e as tratadas em argon, conforme se constata no exemplo da figura 7.23.

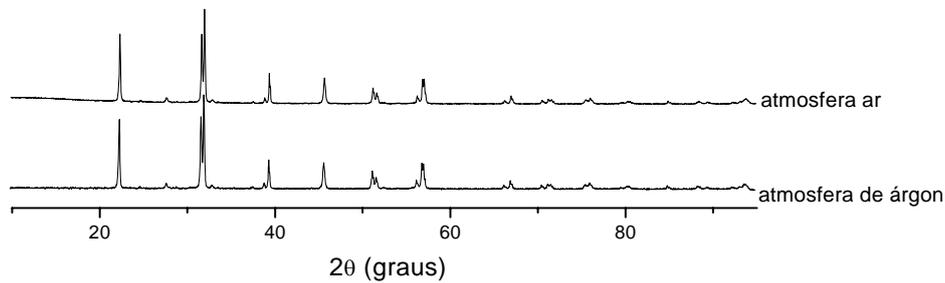


Figura 7.23 Espectros de XRD das amostras calcinadas a 600°C , durante 2 horas em diferentes atmosferas (ar e argon).

Os resultados da decomposição da fase BiFeO_3 , listados na tabela 7.8, estão representados graficamente na figura 7.24, sendo praticamente sobreponíveis com os obtidos na atmosfera de ar (figura 7.16).

Estes resultados confirmam que o oxigénio não entra na decomposição da fase BiFeO_3 nas fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, equação 7.1. Na verdade se a fase fosse $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ seria necessário introduzir $\frac{1}{2}\text{O}_2$ nos reagentes da equação 7.1, ocorrendo neste caso uma diferença na cinética de decomposição em atmosfera de ar e argon.

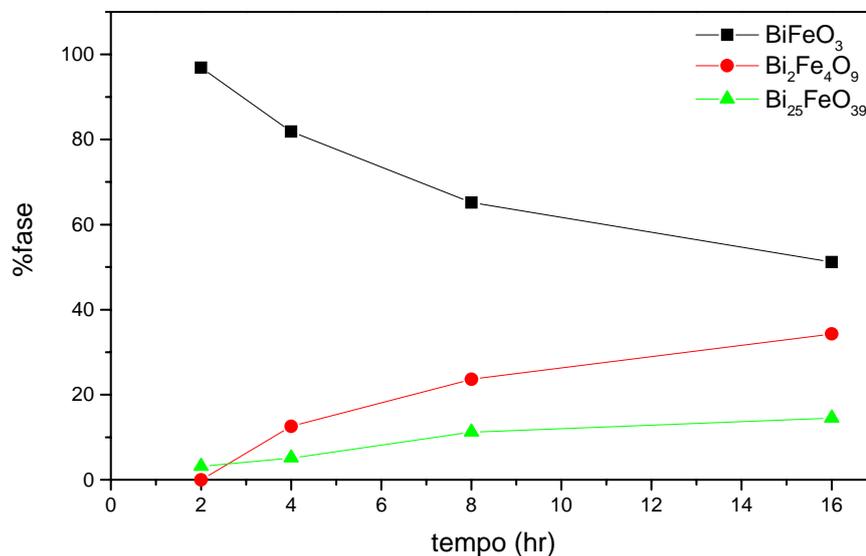


Figura 7.24 Variação da percentagem de fases em função do tempo de tratamento térmico numa atmosfera de argon.

A síntese de BFO através do método de combustão permite a vantagem de apresentar uma percentagem reduzida de fases secundárias desde que os tempos de tratamento térmico não ultrapassem as 2 horas.

7.1.4.1. Análise cinética da decomposição do BiFeO_3 em atmosfera de argon

Para estudar o mecanismo da decomposição de BiFeO_3 na atmosfera de argon voltou a recorrer-se à equação de Avrami-Erofeev (equação 5.10). A representação gráfica da tabela 7.8 segundo este modelo está apresentada na figura 7.25.

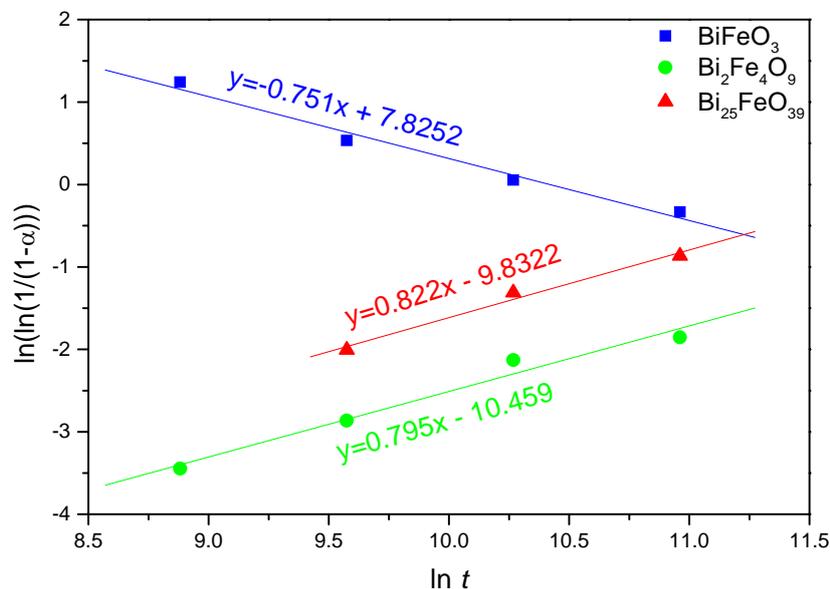


Figura 7.25 Representação do modelo de Avrami-Erofeev para as três fases detectadas, durante o tratamento térmico em argon.

Os declives obtidos no modelo de Avrami-Erofeev voltam a ser próximos de -1 (decomposição do BiFeO_3) e de $+1$ (formação das fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), indicando reacções a uma dimensão, tal como os verificados para a decomposição em atmosfera de ar.

7.2. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

Foram sintetizadas amostras com percentagens de lantânio de 10 a 30% no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, tendo-se posteriormente avaliado o efeito da temperatura do tratamento térmico.

As amostras cuja temperatura do tratamento térmico foi de 600°C apresentam uma cor castanha clara e não apresentam consistência.

As amostras cuja temperatura do tratamento térmico foi de 700°C apresentam uma cor castanha, à excepção de $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$, que apresentam uma tonalidade cinzenta. Todas apresentam uma maior consistência, quando comparadas com as amostras a 600°C .

A 800°C , as amostras com diferentes teores de lantânio apresentam, de um modo geral, uma coloração mais escura e uma maior consistência do que as amostras a 700°C .

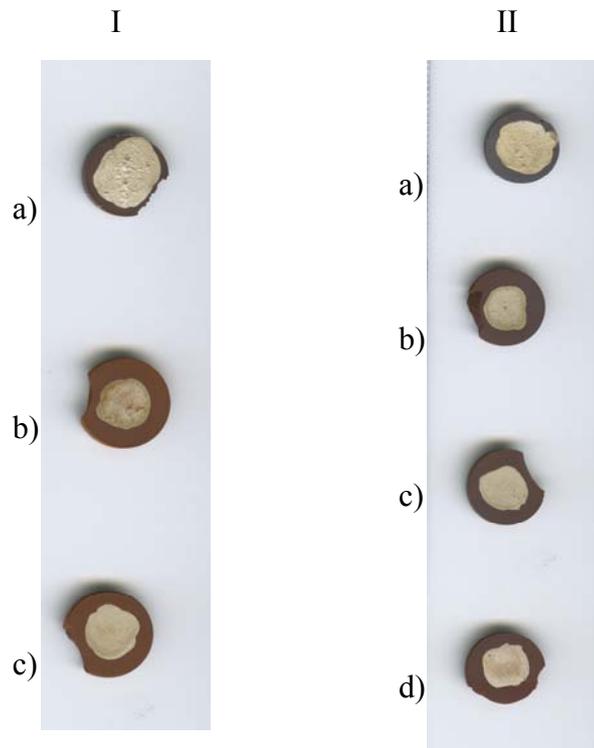


Figura 7.26 Fotografia das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ calcinadas durante uma hora, cobertas com tinta de prata (ver secção 5.6).

I – calcinado a 700°C a) $x=0,10$; b) $x=0,20$; c) $x=0,25$;

II – calcinado a 800°C a) $x=0,10$; b) $x=0,20$; c) $x=0,25$; d) $x=0,30$

Na figura 7.27 são apresentadas as fotografias obtidas em SEM das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ cuja temperatura do tratamento térmico foi a 700°C , permitindo verificar que não houve alteração da microestrutura com o aumento do teor de lantânio.

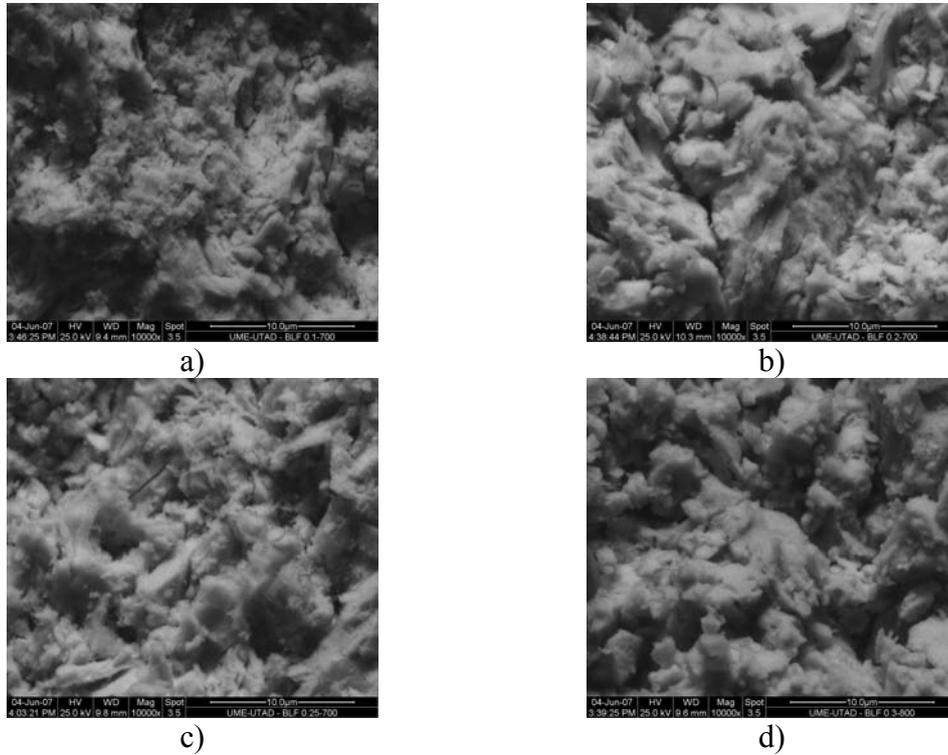


Figura 7.27 Fotografias obtidas no SEM para $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ cuja temperatura do tratamento térmico foi de 700°C . a) para $x=0,10$; b) para $x=0,20$; c) para $x=0,25$; d) para $x=0,30$

A fotografia da figura 7.28 mostra uma zona da amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ onde o EDS identificou uma fase pobre em ferro, podendo esta zona corresponder à fase secundária, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

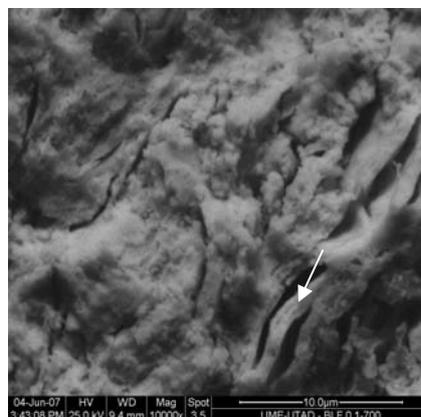
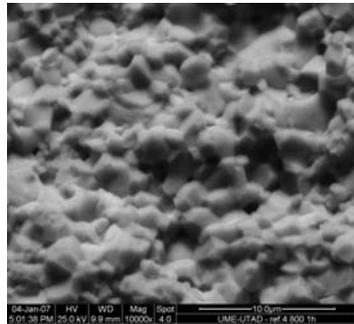


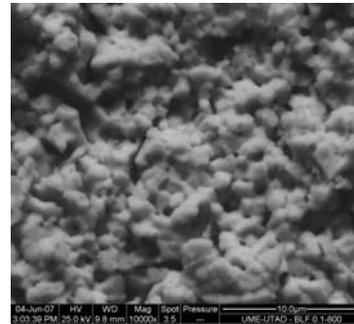
Figura 7.28 Fotografia obtida no SEM de uma região da amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$. A seta indica a zona pobre em ferro.

Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO_3

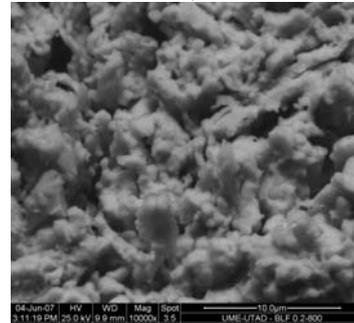
As fotografias de SEM das amostras de BLFO com tratamento térmico de 800°C estão apresentadas na figura 7.29. Verifica-se que o grau de sinterização diminui à medida que aumenta o teor de lantânio, como seria de esperar, uma vez o óxido deste elemento é bastante mais refractário que o óxido de bismuto.



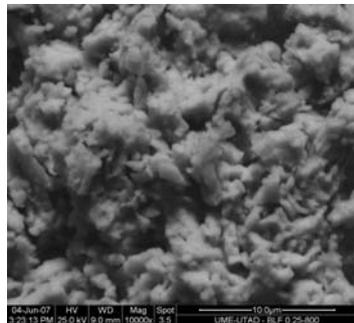
$x=0$



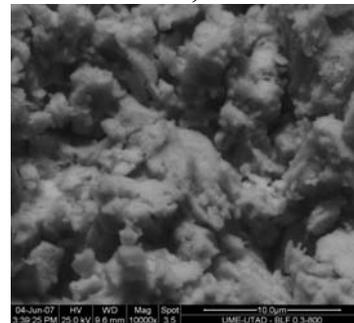
$x=0,10$



$x=0,20$



$x=0,25$



$x=0,30$

Figura 7.29 Fotografias obtidas no SEM para $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ cuja temperatura do tratamento térmico foi de 800°C durante uma hora.

7.2.1. Estruturas cristalinas do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$

Como referido anteriormente (secção 3.1) não é consensual qual a estrutura cristalina do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ nomeadamente quando $x > 0,20$. Segundo Jiang⁶⁰ e Zalesskii⁶², com o aumento da dopagem de lantânio a estrutura vai sendo alterada de romboédrica ($R3c$) para ortorrômbica ($C222$). Outros autores, Gabbasova⁵⁴ e Yuan⁶⁵ sugerem uma estrutura triclinica ($P1$). Na literatura é referido que o LaFeO_3 apresenta uma estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) (PDF2 01-037-1493)⁸³.

A figura 7.30 mostra os espectros de difração de raio X das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com um tratamento térmico de 600°C durante 1 hora. Verifica-se que o espectro de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ com dopagem de lantânio igual ou superior a 10%, é bastante semelhante ao espectro de LaFeO_3 ortorrômbico. O aumento do teor de lantânio conduz a diferenças substanciais nos picos a $2\theta \approx 45,5^\circ$ e $51,5^\circ$. Ocorre ainda o desaparecimento dos picos a $2\theta \approx 39,0^\circ$ e $56,5^\circ$.

À medida que aumenta o teor de lantânio, a quantidade de fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ diminui, praticamente desaparecendo a partir de $x=0,20$.

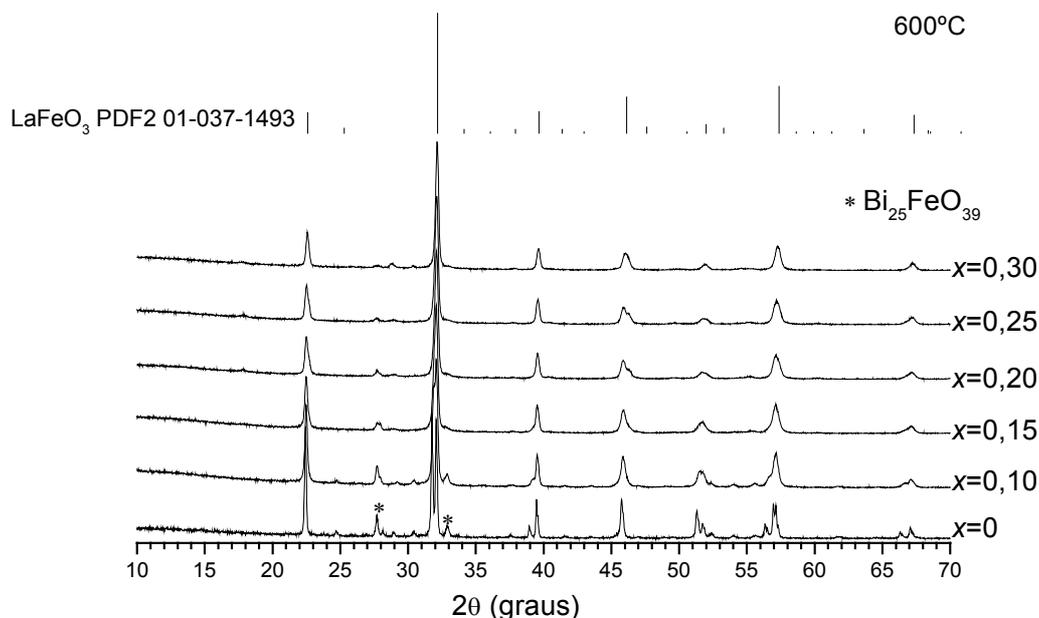


Figura 7.30 Espectros de XRD das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com tratamento térmico de 600°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO_3 é colocado como referência.

Na figura 7.31 são apresentados os espectros de raio X obtidos para as amostras de Bi_{1-x}La_xFeO₃ com tratamento térmico de 700°C durante uma hora, estando assinaladas as fases secundárias. O espectro de LaFeO₃ é colocado para referência.

Também neste caso os espectros das amostras com $x \geq 0,10$ são semelhantes ao espectro da estrutura ortorrômbica de LaFeO₃.

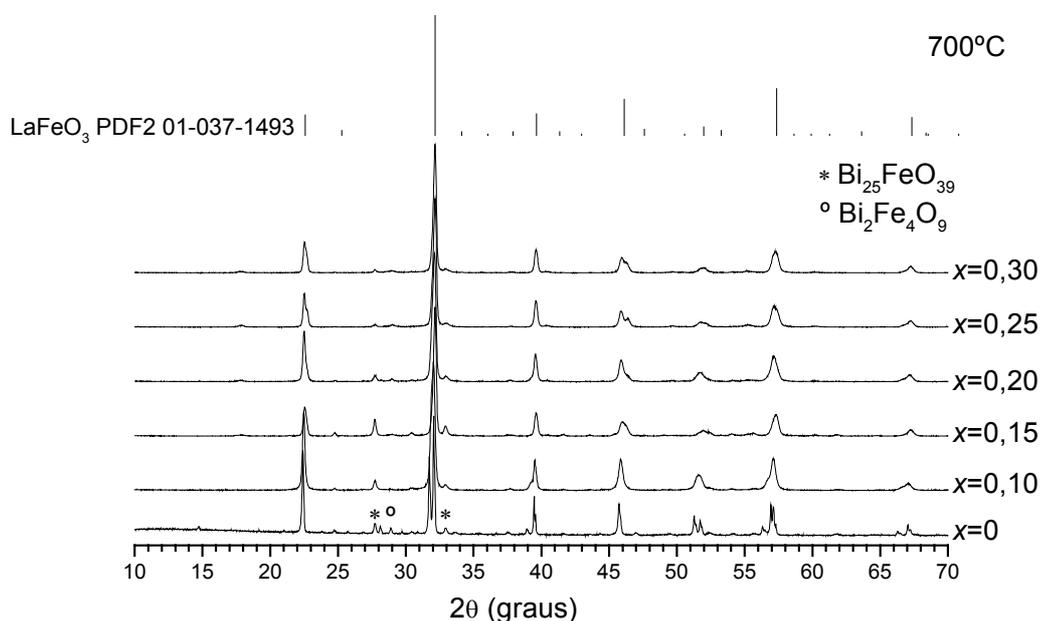


Figura 7.31 Espectros de XRD do pó de Bi_{1-x}La_xFeO₃, com tratamento térmico de 700°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO₃ é colocado como referência.

A 700°C verifica-se que a amostra Bi_{0,9}La_{0,1}FeO₃ tem uma melhor concordância com a estrutura romboédrica, no entanto para $x=0,15$ há uma maior semelhança à estrutura ortorrômbica, como se pode verificar na figura 7.32. É particularmente visível o desaparecimento do pico (006) característico da fase romboédrica para valores de x iguais ou superiores a 0,15, situação já reportada por Zhang⁶¹.

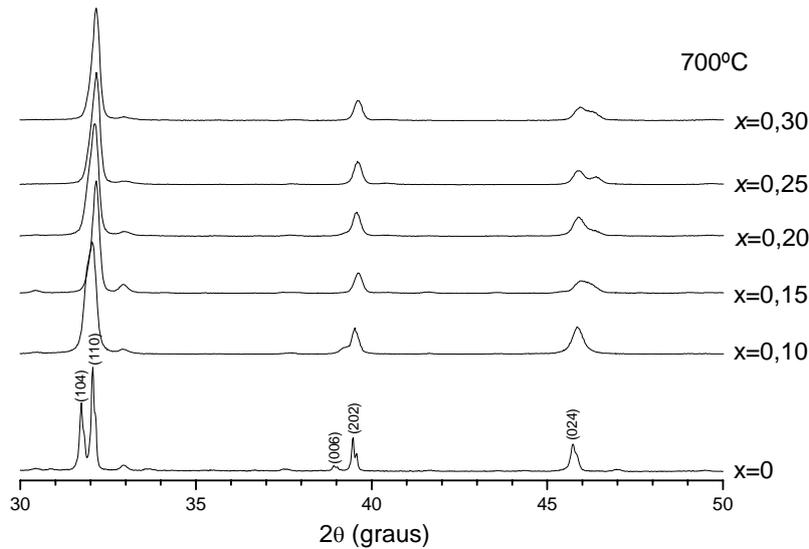


Figura 7.32 Pormenor dos espectros de XRD das amostras tratadas a 700°C, com a indexação dos picos da fase romboédrica, $R3c$.

Os espectros de raios X apresentados na figura 7.33 são relativos às amostras de BLFO com um tratamento térmico de 800°C durante uma hora.

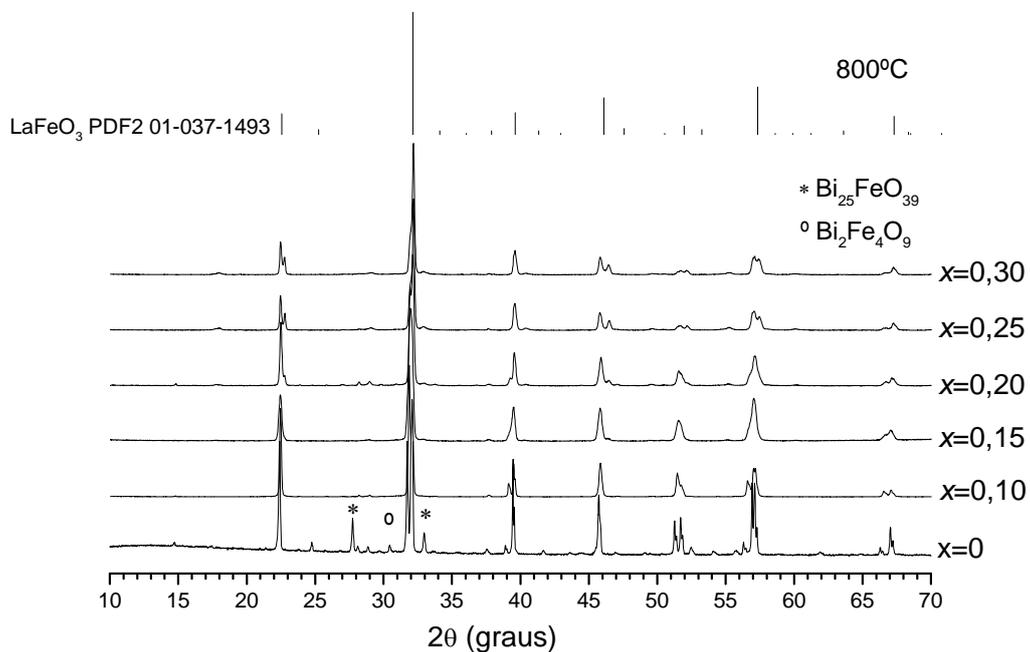


Figura 7.33 Espectros de XRD do pó de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, com tratamento térmico de 800°C durante 1 hora. O espectro de LaFeO_3 é colocado como referência.

Um teor de lantânio de $x=0,10$ a 800°C praticamente elimina a fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, como podemos verificar pelo desaparecimento dos picos $2\theta \approx 27.7^\circ$ e 33.9° ,

característicos desta fase. A outra fase secundária, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, também parece desaparecer.

Em algumas destas amostras existem pequenos picos de outra fase secundária (ou fases) que não foram identificados, nomeadamente a $2\theta \approx 28,9^\circ$. Colocada a hipótese de serem óxidos de bismuto foram feitos alguns refinamentos com a informação disponível na literatura mas não obtivemos resultados satisfatórios.

Na figura 7.34 pode-se observar o pormenor do desdobramento dos picos (012) e (024), característicos da estrutura romboédrica ($2\theta \approx 22^\circ$ e $2\theta \approx 46^\circ$), a partir de $x=0,25$, com a evolução para uma simetria ortorrômbica.

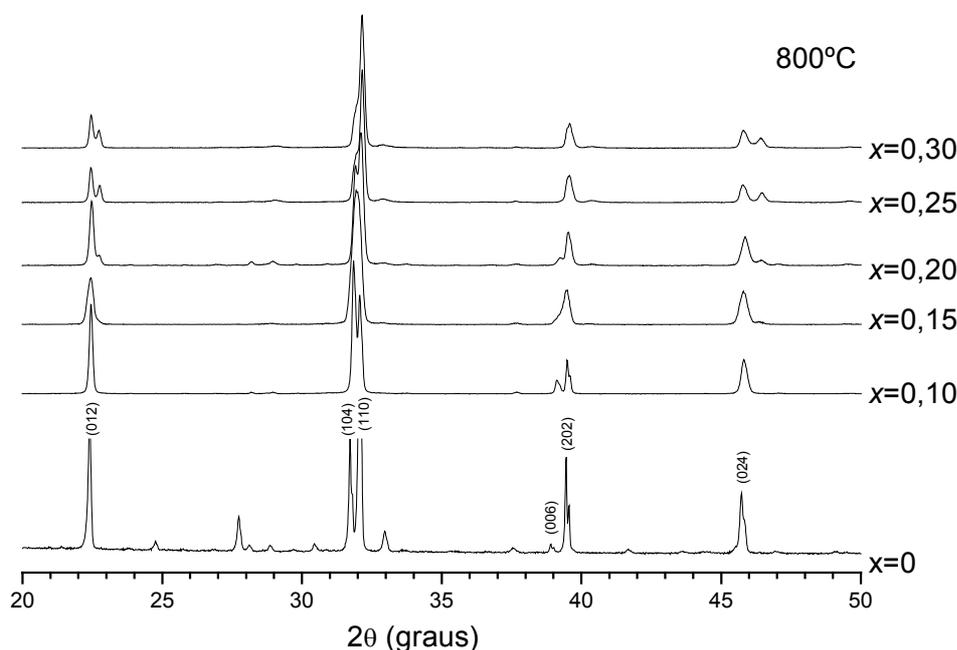


Figura 7.34 Pormenor dos espectros de XRD das amostras tratadas a 800°C , com a indexação dos picos da fase romboédrica, $R3c$.

Numa primeira abordagem procurou-se simular os espectros obtidos, nomeadamente para as amostras com $x=0,30$ com a simetria ortorrômbica ($C222$).

Dado que nenhum autor refere as posições atómicas do BLFO para esta estrutura, necessárias para utilizar o PowderCell, foi utilizado o programa Rietica^[7] em modo de “Recycle Le Bail”^[8] para tentar refinar os espectros de raios X obtidos⁸⁴. Nesta

^[7] A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns, Australian Nuclear Science and Technology Organization, Lucas Heights Research Laboratories
Disponível gratuitamente em: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lhpm-rietica/index.html>

^[8] Neste modo o programa Rietica apenas atribui a posição dos picos a partir dos parâmetros de rede e do grupo de simetria, efectuando depois o ajuste às intensidades e formas dos picos experimentais.

simulação (para $x=0,30$ a 600°C) obteve-se um $R_{wp}=8,6\%$ mas verificou-se que alguns picos experimentais da fase não são previstos pelo grupo de simetria.

Também não foi possível simular a estrutura triclinica (*PI*) com o PowderCell, uma vez que a literatura consultada não disponibilizava qualquer informação sobre as posições atômicas da referida fase, estando apenas disponíveis os parâmetros de rede. A simulação com o Rietica (para $x=0,15$ a 800°C) permitiu obter $R_{wp}=11,1\%$, mas aparentemente todos os picos experimentais da fase estavam atribuídos. A simulação com o Rietica para $x=0,20$ a 800°C originou bastantes oscilações de resultados, sendo o melhor obtido de $R_{wp}=12,4\%$. O refinamento das outras amostras originou a divergência do refinamento.

Foi igualmente testada, com o Rietica e com o PowderCell, a simulação dos espectros através da estrutura ortorrômbica (*Pbnm*) do LaFeO₃ (tabela 7.9), não tendo sido possível obter convergência nos resultados.

Tabela 7.9 Parâmetros de célula e posições atômicas para a fase LaFeO₃ com a estrutura ortorrômbica *Pbnm*⁸³

Parâmetros da célula (Å ou °)			Posições atômicas			
$a=5,553$	$b=5,563$	$c=7,867$	La(4c):	0,5061	0,5284	0,25
$\alpha=90$	$\beta=90$	$\gamma=90$	Fe(4b):	0,5	0	0,0
			O(4c):	0,4269	0,9875	0,25
			O(8d):	-0,2809	0,2815	0,0394

Numa segunda abordagem partiu-se das posições atômicas típicas da literatura para manganites ortorrômbicas (*Pnma*) do tipo La_{1-x}Ca_xMnO₃, e tentou-se refinar a estrutura do Bi_{0,7}La_{0,3}FeO₃ com o programa PowderCell. Os parâmetros da tabela 7.10 foram obtidos por otimização do espectro da amostra Bi_{0,7}La_{0,3}FeO₃ a 800°C, tendo-se atingido um mínimo de $R_{wp}=24,06\%$, mesmo sem introdução das fases secundárias (figura 7.35).

Tabela 7.10 Parâmetros de célula e posições atômicas optimizadas para a composição Bi_{0,70}La_{0,30}FeO₃ usando a estrutura ortorrômbica *Pnma*.

Parâmetros da célula (Å ou °)			Posições atômicas			
$a=5,58$	$b=7,82$	$c=5,61$	Bi(4c):	0,5135	0,2500	0,5120
$\acute{a}=90$	$\hat{a}=90$	$\tilde{a}=90$	La(4c):	0,5135	0,2500	0,5120
			Fe(4b):	0	0	0,5
			O(4c):	0,020	0,250	0,420
			O(8d):	0,280	0,030	0,726

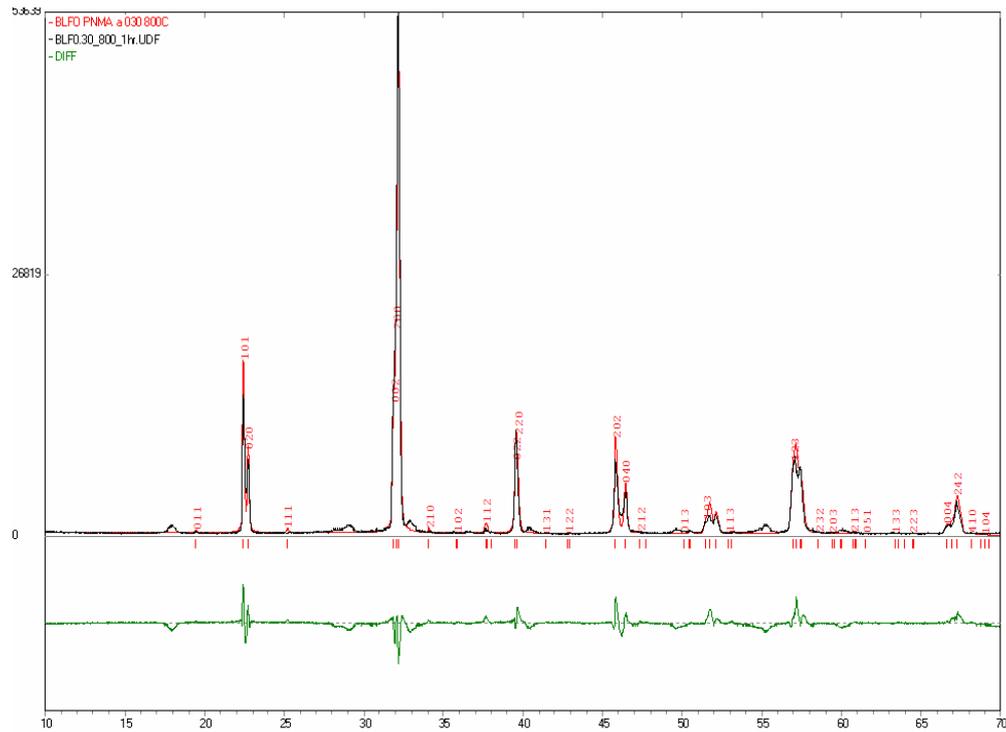


Figura 7.35 Resultados do refinamento da amostra Bi_{0,70}La_{0,30}FeO₃ com tratamento térmico a 800°C por 1 hora, usando a estrutura ortorrômbica *Pnma*. Neste refinamento não foram introduzidas as fases secundárias.

Foram realizados vários refinamentos das diferentes amostras, numa primeira etapa simulando uma estrutura romboédrica (*R3c*) e, numa segunda etapa, simulando a estrutura ortorrômbico (*Pnma*).

Na figura 7.36 apresenta-se o R_{wp} obtido após o refinamento dos diferentes espectros de BLFO com a estrutura romboédrica (*R3c*).

Na figura 7.37 estão representados os valores de R_{wp} obtidos após o refinamento dos diferentes espectros de BLFO com a estrutura ortorrômbica *Pnma*.

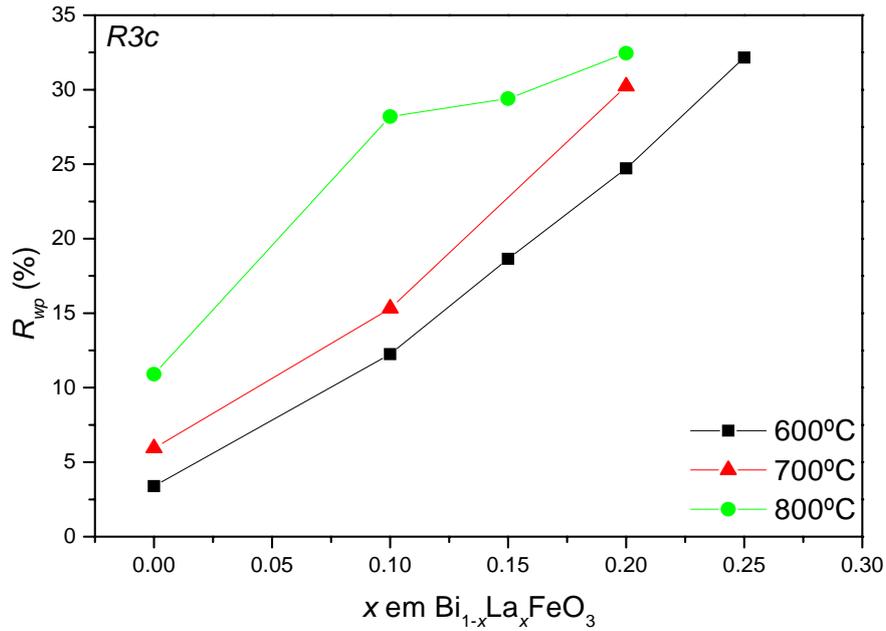


Figura 7.36 Valores de R_{wp} no refinamento do BLFO com a estrutura romboédrica ($R3c$) em função do teor de lantânio, a diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C).

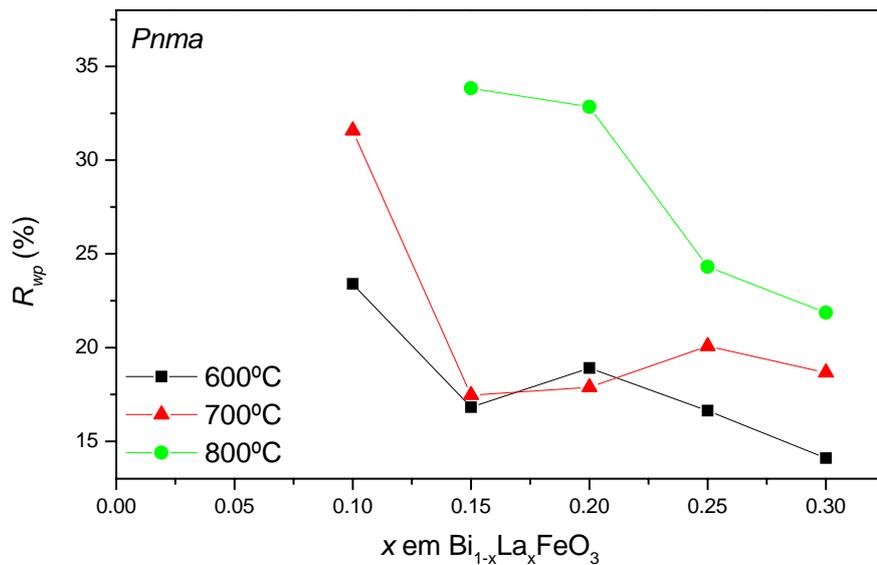


Figura 7.37 Valores de R_{wp} no refinamento do BLFO com a estrutura ortorrômbica ($Pnma$) em função da dopagem de lantânio, a diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C).

Na análise das figuras 7.36 e 7.37 verifica-se que, à medida que aumentamos o teor de lantânio, o refinamento com a estrutura romboédrica $R3c$ vai sendo menos aceitável, enquanto o refinamento com a estrutura ortorrômbica $Pnma$ torna-se cada vez melhor. Este efeito verificou-se para todas as temperaturas de tratamento térmico ensaiadas. O melhor resultado verificou-se para a amostra com $x=0,30$ tratada a 600°C

(figura 7.38). Nesta figura é visível um pequeno pico a $2\theta=28,8^\circ$ de uma fase secundária não identificada.

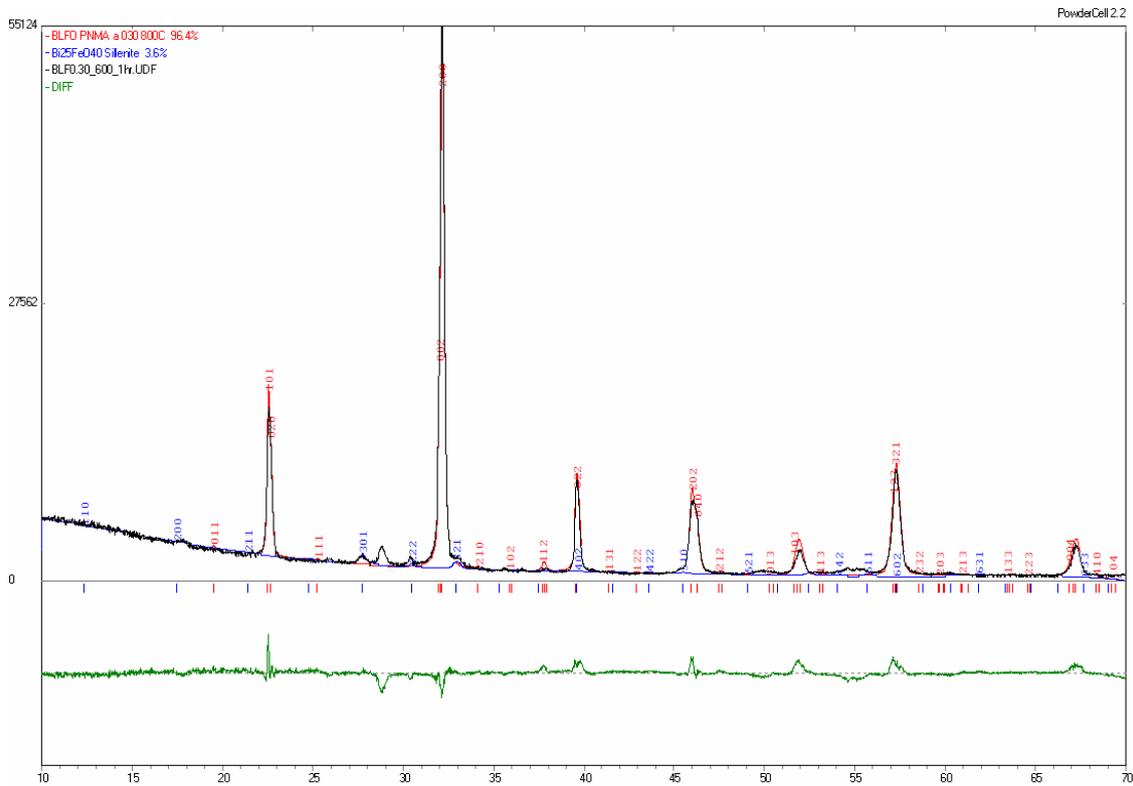


Figura 7.38 Refinamento da amostra de BLFO com $x=0,30$ a 600°C , com a estrutura ortorrômbica

Numa terceira fase realizou-se o refinamento dos espectros das diferentes temperaturas e dopagens com as fases *R3c* e *Pnma* em simultâneo.

A tabela seguinte apresenta as percentagens de fase obtidas no refinamento das amostras de BLFO a 600°C com a fase *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉.

Tabela 7.11 Percentagem de fases no refinamento com *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉ a 600°C

x	<i>R3c</i> (%V/V)	<i>Pnma</i> (%V/V)	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (%V/V)	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (%V/V)	R_{wp} (%)
0	95,69	0	3,26	1,05	3,53*
0,10	77,85	11,99	10,16	0	8,94
0,15	35,42	59,38	5,19	0	9,81
0,20	0,62	95,71	3,66	0	11,81
0,25	0,26	96,57	3,17	0	12,10
0,30	0,65	97,77	1,58	0	13,12

* sem monocromador secundário

A análise da tabela anterior sugere que não existe uma mudança abrupta de estrutura, mas a coexistência das ambas as fases *R3c* e *Pnma* entre os teores de 10% e 15% de lantânio. Para teores de lantânio superiores a 20% praticamente só existe a fase *Pnma*.

Durante o refinamento detecta-se que a fase secundária não identificada que vai aumentando a sua percentagem à medida que aumentamos o teor de lantânio, justificando os valores mais elevados de R_{wp} a partir de 20% de lantânio. Este factor deve ser tomado em conta, pois pela análise da tabela 7.11 poderíamos concluir que o teor total em fases secundárias estaria a diminuir com o aumento da dopagem em lantânio, o que não corresponde à verdade.

A tabela 7.12 apresenta as percentagens de fase obtidas no refinamento das amostras de BLFO com tratamento térmico de 700°C com as fases *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉.

Tabela 7.12 Percentagem de fases no refinamento com *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉ a 700°C.

<i>x</i>	<i>R3c</i> (% V/V)	<i>Pnma</i> (% V/V)	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (% V/V)	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (% V/V)	R_{wp} (%)
0	82,26	0	11,55	6,19	5,17*
0,10	78,62	16,72	4,65	0	10,59
0,15	0	80,83	11,17	0	17,46
0,20	0	93,14	3,29	3,58	17,88
0,25	0	97,61	2,39	0	20,07
0,30	0	97,17	2,83	0	18,66

* sem monocromador secundário

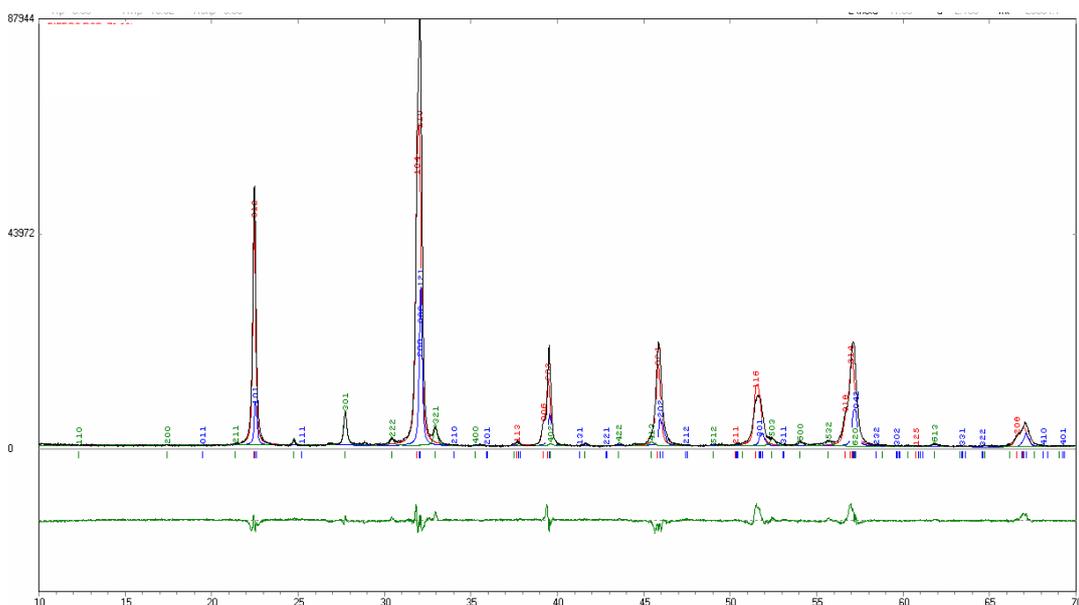


Figura 7.39 Refinamento da amostra de BLFO 0,10 a 700°C com a estrutura romboédrica, ortorrômbica e Bi₂₅FeO₃₉.

Verifica-se uma diminuição abrupta do teor da fase *R3c* para $x=0,15$, sendo *Pnma* a fase com maior percentagem. Este resultado é consistente com o espectro de difracção de raios X da amostra com $x=0,15$, pois é visível o desaparecimento do pico (006) característico da fase romboédrica (figura 7.34). Para teores de lantânio superiores a 15% a estrutura representativa é ortorrômbica, *Pnma*.

Para dopagens de lantânio superiores a 10% detectam-se pequenos picos de uma fase secundária não identificada (pico principal a $2\theta=28,8^\circ$).

A tabela 7.13 apresenta os valores obtidos após o refinamento com as fases *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉ dos espectros das amostras de BLFO cujo tratamento térmico foi 800°C.

Tabela 7.13 Percentagem de fases no refinamento com *R3c*, *Pnma*, Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉ nas amostras cuja temperatura de tratamento foi 800°C.

<i>x</i>	<i>R3c</i> (%V/V)	<i>Pnma</i> (%V/V)	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (%V/V)	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (%V/V)	<i>R_{wp}</i> (%)
0	82,4	0	10,44	7,16	9,61
0,10	78,86	18,09	0,29	2,76	13,43
0,15	50,37	49,48	0,15	0	21,28
0,20	39,21	54,39	0,59	5,81	16,11
0,25	0	96,67	1,07	2,26	24,31
0,30	0	96,47	1,17	2,36	21,86

Para as amostras tratadas a 800°C, até $x=0,10$ predomina a estrutura *R3c*. A mudança de estrutura entre romboédrica e ortorrômbica ocorre acima dos 20 % de lantânio, não sendo identificada a estrutura *R3c* nas amostras com $x \geq 0,25$.

Com 10% de lantânio é indetectável a fase secundária não identificada anteriormente. Esta fase aparece apenas aos 15% de lantânio, embora numa pequena percentagem, aumentando o seu teor nas amostras com 25 e 30 % de lantânio.

Na figura 7.40 são apresentados conjuntamente os resultados das percentagens das fases existentes nas amostras de BLFO com diferentes tratamentos térmicos.

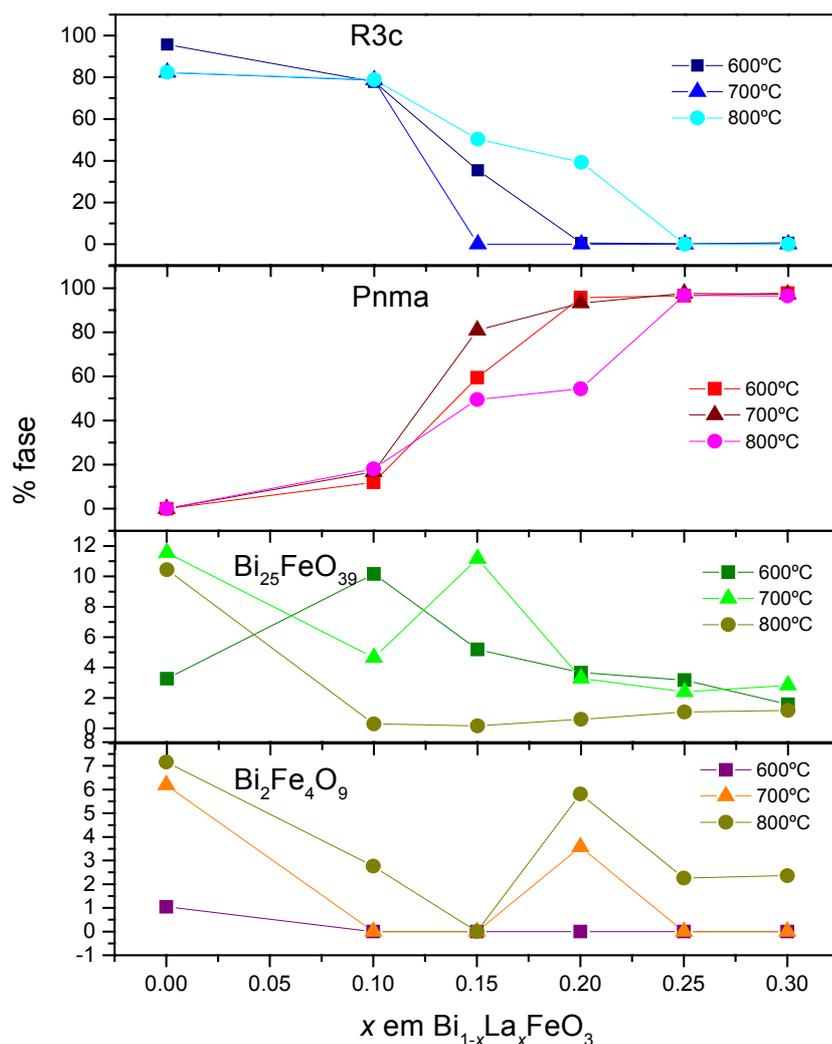


Figura 7.40 Percentagem de fase das amostras de BLFO com diferentes temperaturas dos tratamentos térmicos.

O aumento do teor da fase ortorrômbica com o valor de x (e a correspondente diminuição da fase romboédrica), verifica-se nos três grupos de amostras processadas a diferentes temperaturas. Este efeito foi mais pronunciado nas amostras processadas a 700°C. Nas amostras processadas à temperatura de 800°C a fase com estrutura romboédrica, $R3c$, só desaparece com 25 % de lantânio, enquanto as amostras cuja temperatura do tratamento foi de 600°C a estrutura romboédrica desaparece aos 20% e nas amostras a 700°C aos 15% de lantânio.

Para as fases secundárias, a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ a 800°C apresenta uma diminuição significativa com 10% de lantânio, mantendo-se posteriormente constante. A fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ apresenta sempre um teor muito baixo a 600°C, mas ocorrem valores significativos a outras temperaturas.

No final dos refinamentos foram registados os valores dos parâmetros de rede, densidade e volume para as fases romboédrica e ortorrômbica, sendo esses valores apresentados nas figura 7.41 e 7.42.

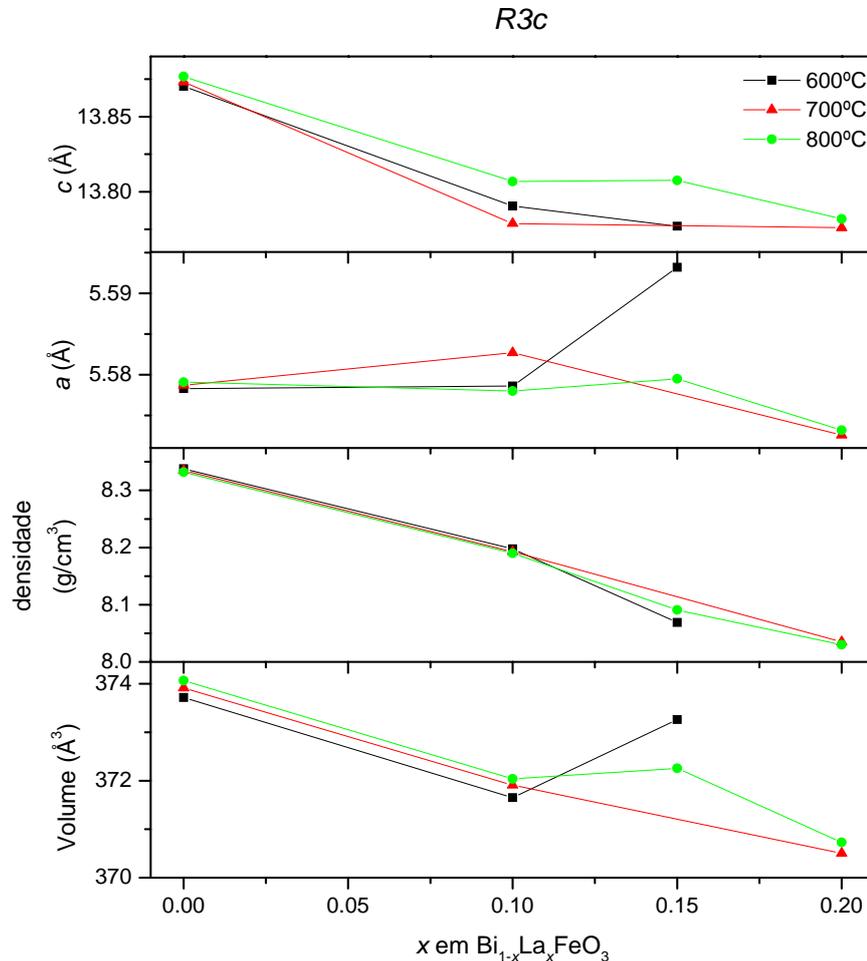


Figura 7.41 Parâmetros de rede (a , c), densidade e volume da fase BLFO romboédrica $R3c$.

Globalmente é visível uma diminuição nos parâmetros de rede, na densidade e no volume com o aumento do teor de lantânio. No entanto, enquanto o parâmetro c diminui significativamente, o parâmetro a praticamente não varia. A densidade das amostras não parece variar com a temperatura de tratamento térmico.

Para a fase ortorrômbica $Pnma$, figura 7.42, o comportamento é semelhante, embora neste caso o parâmetro de rede a tenha um aumento com o teor de lantânio nas amostras de 600°C e 800°C. Devido à proximidade dos valores dos parâmetros de rede a e c e ao comportamento diferente em função do teor de lantânio, tentou-se correlacionar a variação da razão c/a com o teor de lantânio (figura 7.43).

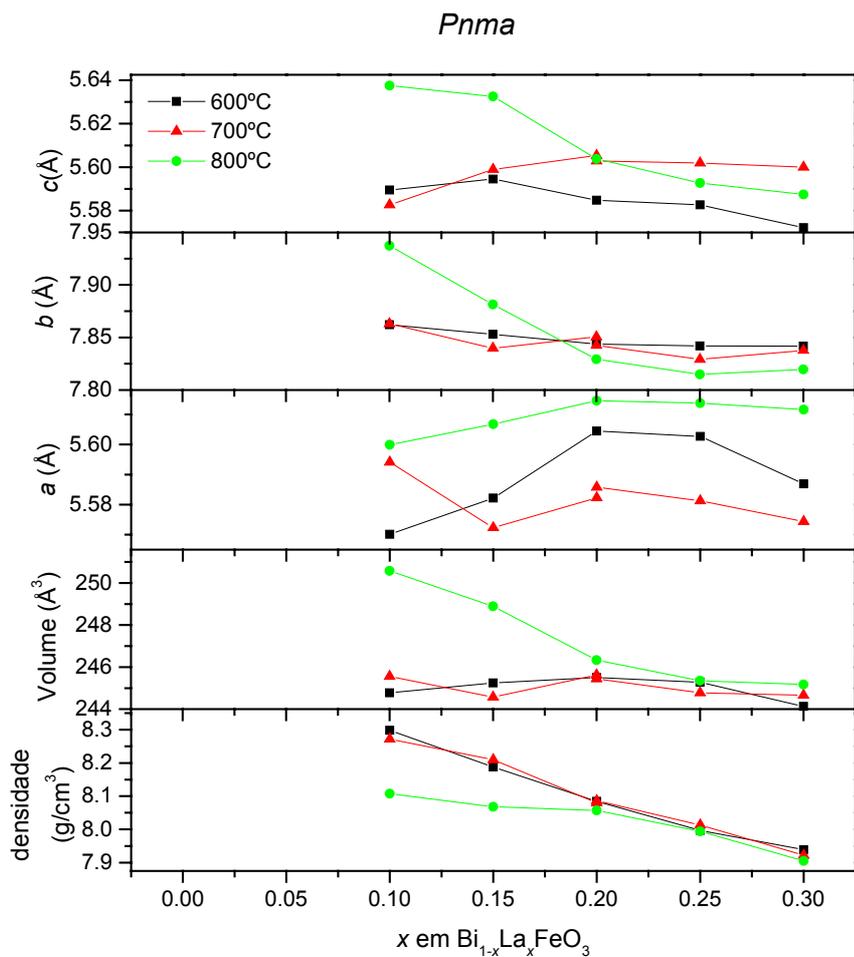


Figura 7.42 Parâmetros de rede (a , b , c), densidade e volume da fase BLFO ortorrômica $Pnma$.

Verifica-se que com o aumento do teor de lantânio os parâmetros a e c tendem a aproximar-se, ocorrendo uma inversão da razão c/a (figura 7.43).

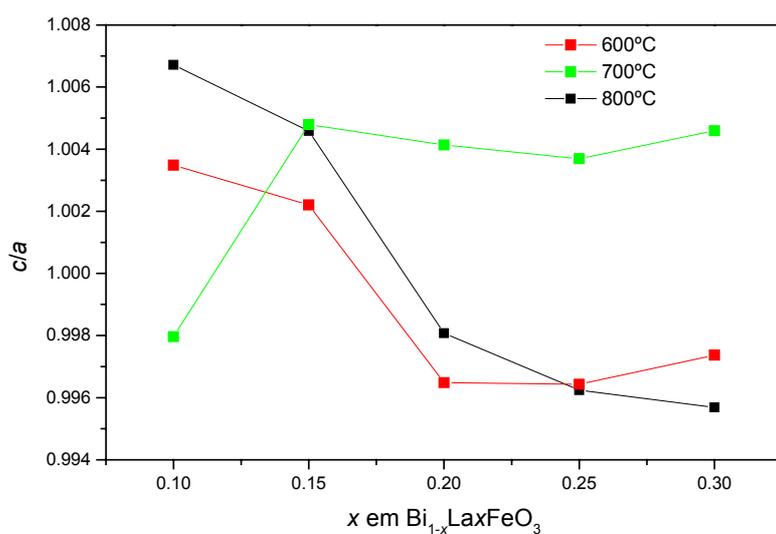


Figura 7.43 Razão c/a para as amostras de BLFO a 800°C refinadas com a estrutura ortorrômica em função do teor de lantânio

Esta inversão da razão c/a não é, contudo, idêntica para os diferentes tratamentos térmicos. Enquanto que para as amostras tratadas a 600°C e 800°C, com o aumento do teor de lantânio há uma mudança da razão c/a de valores superiores a 1, para valores inferiores a 1, na amostra tratada a 700°C ocorre o oposto. No entanto, para todas as temperaturas, por volta de $0,10 < x < 0,20$ parece ocorrer uma simetria do tipo tetragonal.

Esta simetria tetragonal foi anteriormente referida por Wang como importante na obtenção de elevadas polarizabilidades em filmes de BiFeO₃ (figura 2.9) ¹⁶.

7.3. Medidas eléctricas: densidade de corrente de fuga

Um dos problemas mais debatidos na literatura relativamente às potenciais aplicações do BiFeO₃ é as elevadas correntes de fuga habitualmente medidas neste material, atribuídas a lacunas de oxigénio e à presença de iões Fe²⁺ ^{32,33}.

Para verificar se a dopagem com lantânio poderia contribuir para minorar este problema, foram realizadas medidas da densidade de corrente de fuga com o campo eléctrico para as amostras tratadas a 700°C e a 800°C. As amostras de 600°C não foram estudadas devido à sua baixa consistência. Alguns ensaios efectuados conduziram a que estas amostras se desfizessem em pó logo no início das medidas.

7.3.1. BLFO com tratamento térmico de 800°C

Os resultados experimentais da densidade da corrente de fuga, J , em função do campo eléctrico, E , numa escala logarítmica para as amostras tratadas a 800°C, são apresentados na figura 7.44.

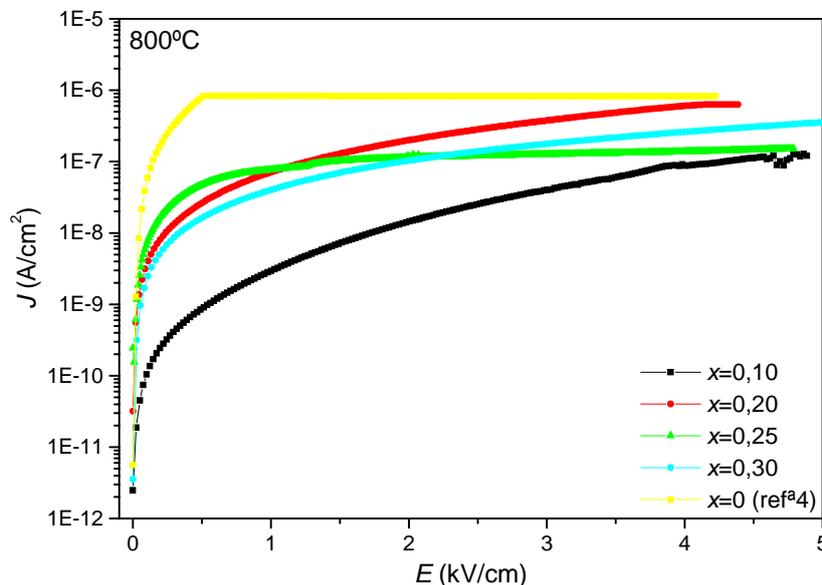


Figura 7.44 Resultados das medidas de densidade da corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado para amostras de Bi_{1-x}La_xFeO₃, cuja temperatura do tratamento térmico foi de 800°C por 1 hora.

Relativamente à amostra de BiFeO₃ ($x=0$) a 800°C verifica-se que quando o campo aplicado é superior a 0,5 kV/cm, as correntes de fugas tornam-se extremamente

elevadas, excedendo o limite de medida do aparelho utilizado. Como consequência o valor da correspondente corrente de fuga aparentemente não varia.

Com a dopagem de lantânio, as correntes de fuga diminuíram quando comparadas com a amostra de BiFeO₃ (800°C). Com uma dopagem de 10% de lantânio, as correntes de fuga diminuíram três ordens de grandeza para um campo aplicado de 0,5 kV/cm e de cerca de uma ordem de grandeza quando o campo aplicado é de 4 kV/cm.

O valor da densidade de corrente de fuga, para todas as amostras de BLFO a 800°C, é inferior ao valor obtido para a amostra de BiFeO₃.

Na figura 7.45 representa-se as densidades de corrente de fuga em função dos teores de lantânio das amostras. Através da análise do gráfico observa-se que as diferenças mais significativas na corrente de fuga se verificam para as amostras dopadas com 10% de lantânio e para baixo campo ($E=0,5$ kV/cm). Na literatura, é referido que a diminuição da corrente de fuga com a dopagem de lantânio poderá estar relacionada com estabilidade estrutural, a existência de uma única fase, um maior tamanho de grão e a redução das lacunas de oxigénio existentes nos filmes de BLFO³².

A amostra com $x=0,10$ é a que apresenta menor teor de fases secundárias (tabela 7.13)^[9] o que poderá justificar, por si só, os menores valores de J obtidos nesta amostra.

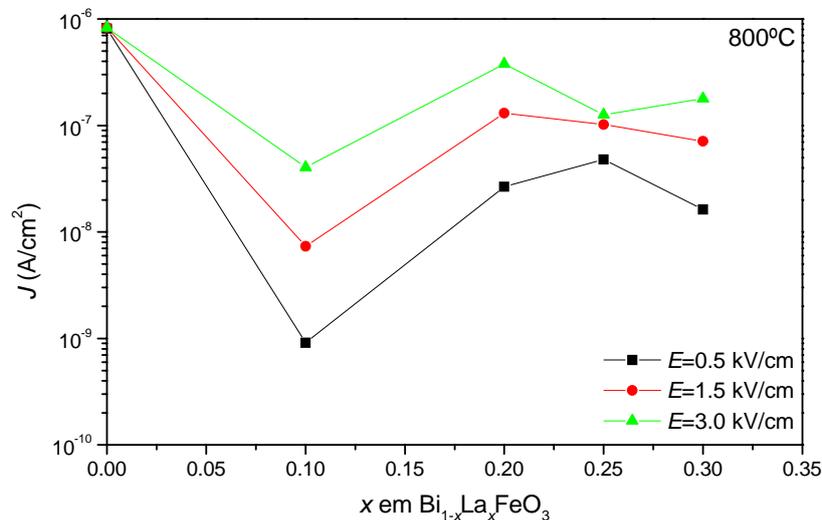


Figura 7.45 Efeito do teor de lantânio na densidade da corrente de fuga para as amostras tratadas a 800°C por 1 hora.

^[9] De referir que as amostras com $x \geq 0,15$ apresentam uma fase secundária desconhecida que não está quantificada nesta tabela.

7.3.1.1. Mecanismo de condução nas amostras BLFO 800°C

A interpretação dos resultados experimentais para as densidades de corrente de fuga, obtidas para as amostras tratadas a 800°C por 1 hora, de acordo com os mecanismos de condução de Schottky (eq. 5.13) e de Poole-Frenkel (eq. 5.14), estão representados na figura 7.46.

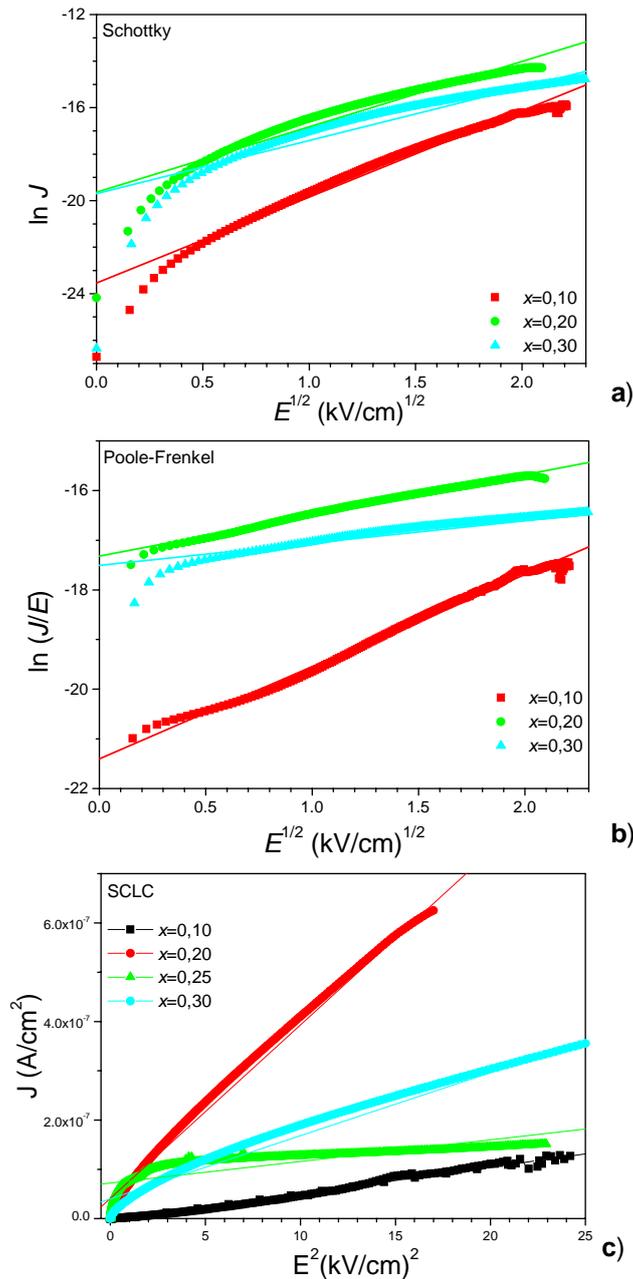


Figura 7.46 a) Ajuste do modelo de Schottky aos dados experimentais; b) Ajuste do modelo de Poole-Frenkel aos dados experimentais; c) Ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais. Amostras tratadas a 800°C.

Os resultados obtidos mostram que os mecanismos de condução de Poole-Frenkel e SCLC ajustam bem os dados experimentais. Estes resultados estão de acordo com a literatura, nomeadamente em amostras dopadas com neodímio (secção 3.2)⁶⁶. Estes mecanismos prevêem que a condução seja limitada pelo material maciço, nomeadamente através das lacunas de oxigénio, como portadoras de carga, associados à possibilidade de os portadores livres injectados se recombinarem com as lacunas de oxigénio.

As interpretações mais alargadas destes resultados estão limitadas devidas aos baixos campos aplicados.

7.3.2. BLFO com tratamento térmico de 700°C

Os resultados experimentais da densidade da corrente de fuga, J , em função do campo eléctrico, E , numa escala logarítmica para as amostras tratadas a 700°C, são apresentados na figura 7.47.

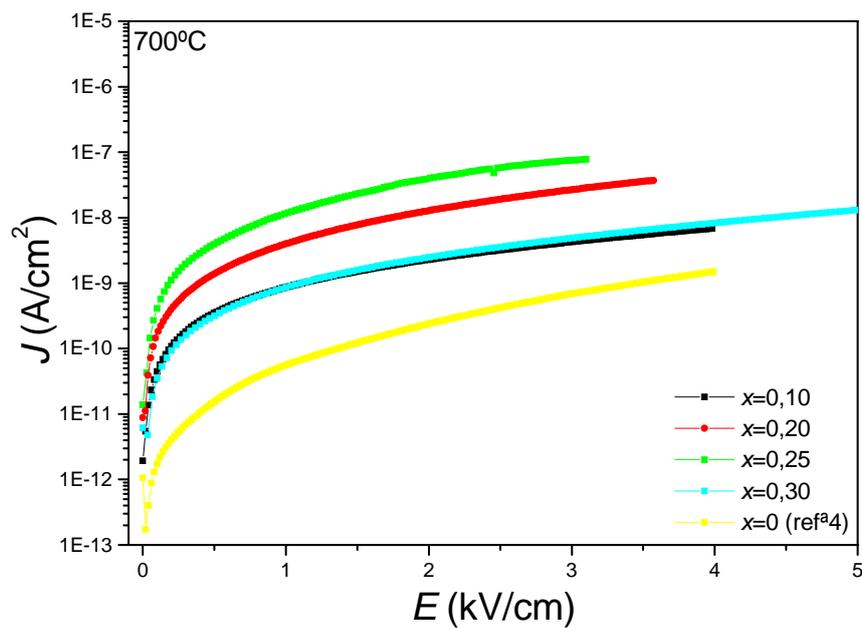


Figura 7.47 Resultados das medidas de densidade da corrente de fuga em função do campo eléctrico aplicado para amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, cuja temperatura do tratamento térmico foi de 700°C por 1 hora.

Estes valores diferem um pouco relativamente aos obtidos para as amostras tratadas a 800°C. Em termos globais as densidades de corrente de fuga, J , para as amostras de BLFO tratadas a 700°C são uma ordem de grandeza inferior às amostras de 800°C.

A amostra de BiFeO₃ ($x=0$) a 700°C tem valores de J inferiores em quatro ordens de grandeza relativamente à amostra de 800°C, exibindo a menor corrente de fuga quando comparada com qualquer uma das outras amostras dopadas e não dopadas. Recorrendo aos resultados da análise dos espectros de difracção de raios X das amostras a 700°C, tabela 7.12, verifica-se que a amostra BiFeO₃ ($x=0$) a 700°C possui um elevado teor das fases secundárias Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉, pelo que estas baixas densidades de corrente de fuga não têm uma explicação evidente^[10]. Este resultado precisará de ser confirmado no futuro através da repetição das medidas.

Relativamente às amostras com lantânio, a que apresenta valores de J mais baixos volta a ser a de $x=0,10$ que, pela análise da tabela 7.12 é a que apresenta menores teores de fases secundárias.

7.3.2.1. Mecanismo de condução do sistema BLFO com temperatura de tratamento de 700°C

Foi realizado o estudo dos mecanismos de condução semelhante ao efectuado para as amostras tratadas a 700°C. Os modelos de Schottky, Poole-Frenkel e SCLC foram ajustados aos dados experimentais, estando os respectivos gráficos representados na figura 7.48.

Os resultados obtidos mostram um bom ajuste entre os modelos de Poole-Frenkel e SCLC e os dados experimentais, indicando que estes são os principais mecanismos presentes. Para além da condução estar limitada pelo material maciço, nomeadamente através das lacunas de oxigénio como portadoras de carga (Poole-Frenkel), está também associado à possibilidade de os portadores livres injectados se recombinarem com as lacunas de oxigénio (SCLC)³³.

^[10] Devido à ocorrência deste resultado anómalo, os cálculos necessários foram reverificados, nomeadamente a área do contacto eléctrico, não se detectando qualquer erro.

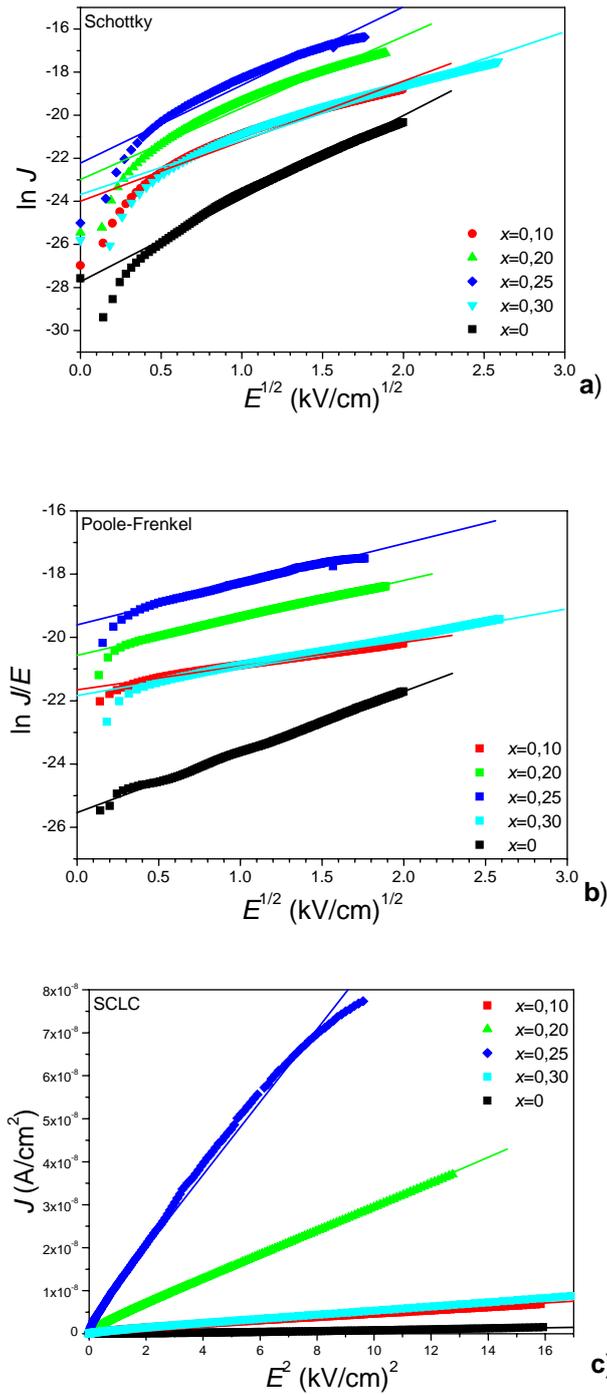


Figura 7.48 a) Ajuste do modelo de Schottky aos dados experimentais; b) Ajuste do modelo de Poole-Frenkel aos dados experimentais; c) Ajuste do modelo SCLC aos dados experimentais. Amostras tratadas a 700°C .

Conclusões

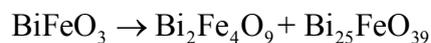
Foram sintetizados pós de BiFeO₃ através do método sol-gel com combustão de ureia. A análise por ATG revelou dois patamares de perdas de massa, o primeiro até 300°C referente à decomposição dos resíduos de ureia e, o segundo até 500°C, referente à decomposição dos nitratos. Estes processos foram igualmente observados nas análises de FTIR. A perda de massa global foi de 40% até 750°C.

Ainda por FTIR verificou-se que a ligação Fe-O, característica dos grupos octaédricos FeO₆ nos compostos com estrutura de perovesquite, começa a formar-se a 400°C. A 600°C verifica-se a completa formação da ligação Fe-O dos compostos com estrutura de perovesquite.

Após calcinação dos pós a 600°C durante 1 hora, as análises por difracção de raios X e por TEM indicam que os pós obtidos possuem um tamanho de partícula entre 100 e 120 nm.

Os pós foram sujeitos a diferentes temperaturas de tratamento térmico em ar, de 300 a 840°C, durante 1 hora. A análise dos materiais obtidos por difracção de raios X através do refinamento de Rietveld, permitiu concluir que a amostra cujo tratamento térmico foi de 600°C durante 1 hora, apresenta 95,8% volúmico (99% molar) da fase BiFeO₃. As amostras com tratamentos térmicos cujas temperaturas foram superiores ou inferiores a 600°C, apresentaram todas maiores percentagens das fases secundárias Bi₂₅FeO₃₉ e Bi₂Fe₄O₉.

Foram investigados tempos de tratamento térmico a 600°C em ar até às 64 horas, verificando-se que a fase BiFeO₃ se decompunha nas fases secundárias Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉ de acordo com a equação:



Os tratamentos térmicos em atmosfera de árgon apresentaram resultados semelhantes.

A análise cinética destes resultados de acordo com o modelo de Avrami apresentou declives próximos de ± 1 sugerindo que este processo ocorre numa dimensão. Com efeito, as fases secundárias não foram detectadas nas observações em SEM/EDS, mesmo para as amostras onde predominavam as fases secundárias.

Para verificar se a substituição parcial do bismuto por lantânio poderia diminuir o teor de fases secundárias e, eventualmente, diminuir as elevadas densidades de corrente de fuga, características do BiFeO₃, foram sintetizadas amostras com composição Bi_{1-x}La_xFeO₃ (BLFO) com $0,10 \leq x \leq 0,30$ e tratadas termicamente a 600°C, 700°C e 800°C.

Concluiu-se que a estrutura cristalina do BLFO vai sofrendo alterações graduais passando de romboédrica (*R3c*) em $x=0$, para ortorrômbica (*Pnma*) em $x=0,30$. Para as composições intermédias $0,10 \leq x \leq 0,20$ coexistem as duas fases simultaneamente.

As amostras com $x=0,10$ tratadas a 700°C e 800°C revelaram um menor teor das fases secundárias Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉. Nas amostras com $x > 0,10$ ocorreu o aparecimento de um outra fase secundária que não foi possível identificar.

Em virtude do lantânio ser mais refractário que o bismuto o aumento do teor deste nas amostras aumenta a temperatura de sinterização. Por este motivo as amostras BLFO tratadas a 600°C não revelaram consistência suficiente para efectuar medidas eléctricas.

As amostras com $x=0,10$ apresentaram menores valores da corrente de fuga (3×10^{-9} A/cm² na amostra tratada a 800°C e de 1×10^{-9} A/cm² na amostra tratada a 700°C, campo eléctrico de 1 kV/cm) tendo esse aspecto sido correlacionado com os menores teores em fases secundárias.

O mecanismo de Poole-Frenkel foi o que melhor ajustou os dados nas amostras de BLFO com $x=0,10$, $0,20$ e $0,30$ tratadas a 800°C, mas para as amostras tratadas a 700°C este mecanismo e o SCLC ajustam os dados experimentais.

Trabalho futuro

Os resultados obtidos com as amostras dopadas com 10% de lantânio revelam resultados promissores quer ao nível da redução do teor de fases secundárias quer em termos da diminuição da densidade de corrente de fuga. Igualmente interessante foi o facto da estrutura destas amostras se aproximar da simetria tetragonal, eventualmente potencializadora de uma elevada polarizabilidade do BiFeO₃.

Neste sentido prevê-se produzir alvos maciços com esta composição, para aplicação na deposição de filmes finos por ablação laser.

A utilização de outros dopantes de terras raras (por exemplo neodímio) será desejável. A diminuição das correntes de fuga também poderá ser conseguida pela dopagem com ião tetravalente, nomeadamente com o Ti⁴⁺.

Na síntese destes alvos, e uma vez que deverão estar bem sinterizados, será necessário aplicar temperaturas rondando os 800°C, mas o estudo do efeito de tempos curtos de sinterização e de aumentos rápidos da temperatura (RTA), poderá diminuir os teores de fases secundárias.

Nos filmes produzidos poderão ser estudados os efeitos de diferentes camadas tampão, nomeadamente através da introdução de óxidos cerâmicos condutores, entre o substrato e o filme. O estudo das melhores condições termodinâmicas de deposição (p_{O_2} e T) serão da maior importância. Para além das técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho, para os filmes produzidos será necessário medir os ciclos de histerese $P(E)$ e $M(H)$.

Outro aspecto paralelo que merecerá investigação será a detecção de iões Fe²⁺ através da espectroscopia Raman ou Mössbauer.

Prevê-se a efectiva continuação deste trabalho num projecto de doutoramento.

Bibliografia

- ¹ D. I. Khomskii, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **306**, 1 (2006).
- ² N. A. Spaldin, *Physics of Ferroelectrics*, Vol. 105 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- ³ M. Fiebig, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, R123 (2005).
- ⁴ T. Kimura, *Annual Review Materials Research* **37**, 387 (2007).
- ⁵ W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, R803 (2005).
- ⁶ N. A. Hill and A. Filippetti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245**, 976 (2002).
- ⁷ N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6694 (2000).
- ⁸ S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids* (John Wiley 1998).
- ⁹ A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (John Wiley 1989).
- ¹⁰ A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* (John Wiley 2003).
- ¹¹ J. R. Fernandes, Thesis, Universidade do Porto, 2004.
- ¹² M. Soares, Thesis, Universidade Aveiro, 2001.
- ¹³ P. B. Tavares, Thesis, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2000.
- ¹⁴ J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Physical Review B* **71**, 14113 (2005).
- ¹⁵ W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- ¹⁶ J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* **299**, 1719 (2003).
- ¹⁷ V. L. Mathe and K. K. Patankar, *Journal of Materials Science* **42**, 136 (2007).
- ¹⁸ H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, and S. Koda, *Journal of Applied Physics* **100**, 14106 (2006).
- ¹⁹ P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Journal Cond. Mat. matrl-sci arXiv:0705.0460v1* (2007).
- ²⁰ C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, and Z. Meng, *Journal of Crystal Growth* **291**, 135 (2006).
- ²¹ S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, and H. S. Maiti, *Materials Research Bulletin* **40**, 2073 (2005).
- ²² H. H. Kim, J. H. Dho, X. Qi, S. K. Kang, J. L. Macmanus-Driscoll, D. J. Kang, K. N. Kim, and M. G. Blamire, *Ferroelectrics* **333**, 157 (2006).
- ²³ H. Takasu, *Journal of Electroceramics* **4**, 327 (2000).
- ²⁴ J. F. Scott, *Nature Materials* **6**, 256 (2007).
- ²⁵ Radaev, (Institute of experimental Mineralogy Russian Academy of Science, 1990).

- ²⁶ W. Kraus and G. Nolze, *PowderCell*, edited by v. 2.3.
- ²⁷ M. C. Li, J. Driscoll, L. H. Liu, and L. C. Zhao, *Materials Science and Engineering A* **438-440**, 346 (2006).
- ²⁸ K. S. Nalwa, A. Garg, and A. Upadhyaya, *Materials Letters* **in press** (2007).
- ²⁹ R. Brook, *Materials science and technology a comprehensive treatment Processing of ceramics part I*, Vol. 17 A (1996).
- ³⁰ A. Maître, M. François, and J. C. Gachon, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **25**, 59 (2004).
- ³¹ M. I. Morozov, N. A. Lomanova, and V. V. Gusarov, *Russian Journal of General Chemistry* **73**, 1676 (2003).
- ³² S. R. Das, R. N. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, and M. S. Seehra, *Journal of Applied Physics* **101**, 34104 (2007).
- ³³ X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, *Applied Physics Letters* **86**, 62903 (2005).
- ³⁴ M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *Applied Physics Letters* **76**, 2764 (2000).
- ³⁵ Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J. M. Liu, and Z. G. Liu, *Applied Physics Letters* **84**, 1731 (2004).
- ³⁶ Y. P. Wang, G. L. Yuan, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Z. G. Liu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 2019 (2006).
- ³⁷ A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, *Journal of Applied Physics* **97**, 93903 (2005).
- ³⁸ G. L. Yuan, S. W. Or, Y. P. Wang, Z. G. Liu, and J. M. Liu, *Solid State Communications* **138**, 76 (2006).
- ³⁹ S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, and H. S. Maiti, *Journal of American Ceramic Society* **88**, 1349 (2005).
- ⁴⁰ J. K. Kim, S. S. Kim, and W.-J. Kim, *Materials Letters* **59**, 4006 (2005).
- ⁴¹ C. Vázquez-Vázquez, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, R. D. Sánchez, J. Rivas, and S. B. Oseroff, *Journal of Materials Chemistry* **8**, 991 (1998).
- ⁴² S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, and N. B. Ming, *Applied Physics Letters* **87**, 262907 (2005).
- ⁴³ J. F. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, *Applied Physics Letters* **84**, 5261 (2004).
- ⁴⁴ J. Wang, H. Zheng, Z. Ma, S. Prasertchoung, M. Wuttig, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, and R. Ramesh, *Applied Physics Letters* **85**, 2574 (2004).
- ⁴⁵ F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, and D. Viehland, *Applied Physics Letters* **86**, 32511 (2005).

- ⁴⁶ K. Y. Yun, D. Ricinski, T. Kanashima, M. Noda, and M. Okuyama, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, L647 (2004).
- ⁴⁷ S. W. Lee and C. S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, e772 (2006).
- ⁴⁸ H. Liu, Z. Liu, Q. Liu, and K. Yao, *Thin Solid Films* **500**, 105 (2006).
- ⁴⁹ K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, H. Saeki, H. Tabata, and K. Saito, *Journal of Applied Physics* **96**, 3399 (2004).
- ⁵⁰ V. R. Palkar, J. John, and R. Pinto, *Applied Physics Letters* **80**, 1628 (2002).
- ⁵¹ K. Y. Yun, D. Ricinski, T. Kanashima, M. Noda, and M. Okuyama, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, L647 (2004).
- ⁵² S. K. Singh, Y. K. Kim, H. Funakubo, and H. Ishiwara, *Applied Physics Letters* **88**, 162904 (2006).
- ⁵³ H. Uchida, I. Okada, H. Matsuda, T. Iijima, T. Watanabe, T. Kojima, and H. Funakubo, *Applied Physics Letters* **81**, 2229 (2002).
- ⁵⁴ Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvevdin, I. S. Dubenko, V. A. Murashov, D. N. Rako, and I. B. Krynetsky, *Physics Letters A* **158**, 491 (1991).
- ⁵⁵ M. Shimizu, H. Fujisawa, and T. Shiosaki, *Microelectronic Engineering* **29**, 173 (1995).
- ⁵⁶ C. Y. Yau, R. Palan, K. Tran, and R. C. Buchanan, *Applied Physics Letters* **86**, 32907 (2005).
- ⁵⁷ J.-K. Lee, C.-H. Kim, H.-S. Suh, and K.-S. Hong, *Applied Physics Letters* **80**, 2746 (2002).
- ⁵⁸ V. L. Mathe, K. K. Patankar, R. N. Patil, and C. D. Lokhande, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **270**, 380 (2004).
- ⁵⁹ V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik, and S. Bhattacharya, *Physical Review B* **69**, 212102 (2004).
- ⁶⁰ Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, and Z.-J. Shen, *Journal of American Ceramic Society* **89**, 2123 (2006).
- ⁶¹ S.-T. Zhang, L.-H. Pang, Y. Zhang, M.-H. Lu, and Y.-F. Chen, *Journal of Applied Physics* **100**, 114108 (2006).
- ⁶² A. V. Zalesskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, and A. A. Bush, *Physics of Solid State* **45**, 141 (2003).
- ⁶³ G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 1196 (2007).
- ⁶⁴ Y. Z. Shan-Tao Zhang, Ming-Hui Lu, Chao-Ling Du, Yan-Feng Chen, Zhi-Guo Liu, Yong-Yuan Zhu, Nai-Ben Ming, X. Q. Pan, *Applied Physics Letters* **88**, 162901 (2006).
- ⁶⁵ G. L. Yuan, K. Z. Baba-Kishi, J.-M. Liu, S. W. Or, Y. P. Wang, and Z. G. Liu, *Journal of American Ceramic Society* **89**, 3136 (2006).
- ⁶⁶ G. L. Yuan and S. W. Or, *Applied Physics Letters* **88**, 62905 (2006).

- ⁶⁷ M. Hesse, H. Maeier, and B. Zeeh, *Spectroscopic methods in organic chemistry* (Thieme, 1997).
- ⁶⁸ R. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for thin films and coating* (Noyes publication, 1994).
- ⁶⁹ F. S. Borges, *Elementos de cristalografia* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980).
- ⁷⁰ K. Schuegraf, *Handbook of thin films deposition process and techniques Principles, Methods, equipment and applications* (Noyes publication, New Jersey, 1988).
- ⁷¹ W. Smith, *Princípios de Ciência e engenharia dos materiais* (McGraw-Hill, Alfragide, 1998).
- ⁷² J. R. Fernandes, Thesis, Universidade do Porto, 1997.
- ⁷³ *Materials characterization*, Vol. 10 (American society for metals, 1986).
- ⁷⁴ R. A. Young, *The rietveld method* (Oxford science publications, 1993).
- ⁷⁵ B. D. Collity, *Elements of X-ray diffraction* (Addison-Wesley, 1978).
- ⁷⁶ J. P. d. Carmo, Thesis, Universidade do Porto, 1997.
- ⁷⁷ R. Salema and I. Santos, *Microscopia electrónica de transmissão Instrumentação e Técnicas para material biológico* (Instituto Nacional de Investigação científica, Lisboa, 1992).
- ⁷⁸ Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, 1981).
- ⁷⁹ S. Chakraborty, M. K. Bera, S. Bhattacharya, and C. K. Maiti, *Microelectronic Engineering* **81**, 188 (2005).
- ⁸⁰ F. Talbi, F. Lalam, and D. Malec, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 3803 (2007).
- ⁸¹ P. Zubko, D. J. Jung, and J. F. Scott, *Journal of Applied Physics* **100**, 114113 (2006).
- ⁸² C. C. Mardare, P. B. Tavares, A. I. Mardare, and R. Savu, *Materials Science Forum* **514-516**, 328 (2005).
- ⁸³ L. Sangaletti, L. E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, and E. Traversa, *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 719 (2001).
- ⁸⁴ C. J. Howard and B. A. Hunter, *Rietica* (1997).