UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTEO DE FÍSICA

INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM La₂O₃ NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FERROICAS DO COMPOSTO (0,7)BiFeO₃ – (0,3)PbTiO₃

Júlio César A. Pastoril

Maringá 2012

Júlio César A. Pastoril

INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM La₂O₃ NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E FERROICAS DO COMPOSTO (0,7)BiFeO₃ – (0,3)PbTiO₃

Trabalho de conclusão de curso apresentado para obtenção do titulo de bacharel em Física pela Universidade Estadual de Maringá

Orientedor: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, força e paciência ao longo deste trabalho e principalmente ao decorrer de toda a graduação, sem ele nada seria possível.

A toda a minha família em especial aos meus Pais, Vanderlei e Cícera, e aos meus irmãos, Guilherme e Juliana, pela paciência e incentivo que nunca faltou.

A minha namorada Caroline pela paciência, incentivo, sugestões e apoio em todas as minhas escolhas.

A todos os companheiros de laboratório, em especial ao Msc. Otávio Augusto Protzek por todas as orientações e sugestões, e ao Dr. Valdirlei Fernandes Freitas por todo o conhecimento repassado ao longo deste trabalho, ajuda na realização das medidas e por toda a paciência.

A todos os professores e funcionários do DFI/UEM que contribuíram diretamente ou indiretamente para o meu crescimento acadêmico.

A todos os amigos que fiz durante a graduação, em especial, aqueles do dia a dia, na sala de aula ou na biblioteca.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica pelas dicas e sugestões e ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação, compreensão, confiança, por todo o conhecimento repassado e por toda a atenção dada que foram uteis para a realização deste trabalho.

Sumário

Sumário	4
1. Introdução	6
2. Revisão bibliográfica	7
2.1 A solução sólida (1-x) BiFeO ₃ - (x)PbTiO ₃ dopada com lantânio	7
3. Fundamentação Teórica	8
3.1 Propriedades Elétricas	8
3.1.1 Piezeletricidade	9
3.1.2 Ferroelétrico	10
3.2 Propriedades Magnéticas	12
3.2.3 Diamagnetismo	14
3.2.4 Paramagnetismo	15
3.3 Propriedades Ferroicas	16
3.4 Estruturas Cristalinas	17
4. Objetivos	20
5. Técnicas experimentais	21
5.1 Moagem em altas energias	21
5.2 Difratometria de raios X	22
5.3 Caracterização Ferroelétrica, circuito Sawyer-Tower	2 3
5.4 Cálculos de densidades	24
5.4.1 Densidade Aparente	24
5.4.3 Densidade Relativa	27
6. Procedimentos experimentais	27
7. Resultados e discussões	28
7.1 Caracterização Estrutural e determinação da temperatura de calc	inação 28
7.2 Caracterização Estrutural de Corpos Cerâmicos	36
7.3 Caracterização Ferroelétrica	38
8. Conclusão	40

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da influência da dopagem do composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃ com La₂O₃ (La). O composto foi sintetizado por moagem em altas energias e dopado em concentrações de 1, 3, 5, 10, 20, 30 % de La. As análises do pó, a cerca das temperaturas de calcinação, indicam um aumento da temperatura de calcinação das amostras com o aumento da concentração do dopante. Corpos cerâmicos, altamente densos (> 90%) foram obtidos com prensagem isostática seguida de sinterização reativa. Os difratogramas de raios X dos corpos cerâmicos indicam que as amostras não contêm fases espúrias. O composto BF – PT 70/30, quando dopado com La, apresenta um contorno de fases morfotrópico, ou seja, uma região de coexistência de fases com estruturas cristalinas idênticas (perovskita) e simetria tetragonal e romboedral, respectivamente. Os compostos apresentam ferroeletricidade para as amostras contendo 3, 5 e 10 % de La. A amostra dopada com 1% de La suporta a aplicação de altos valores de campo elétrico, enquanto as amostras com dopagem superior a 10% de La apresentam elevada condutividade elétrica, pois não suportam a aplicação de altos campos elétricos.

1. Introdução

A nossa sociedade tem buscado o desenvolvimento de novas tecnologias nas últimas décadas, focando em aspectos como o conforto, a segurança e a telecomunicação. Para alcançar esses objetivos, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos dispositivos, tais como: sensores, memórias de múltiplo estado, atuadores eletro-mecânicos, entre outros, que se tornaram indispensáveis em nosso cotidiano. Entretanto, tais dispositivos necessitam ser compostos de materiais com propriedades específicas, bem compreendidas e que possam ser controladas para as aplicações tecnológicas [1]. Torna-se então indispensável o estudo, o desenvolvimento e a aplicação de materiais, que apresentem propriedades especiais capazes de ser utilizados na confecção desses novos dispositivos.

Atualmente já existem materiais com propriedades específicas, chamados de materiais avançados, que são utilizados nos mais diversos tipos de dispositivos com as mais diversas finalidades. Materiais com propriedades magnéticas, elétricas, piezelétricas, materiais com memória de forma, magnetostritivos, supercondutores, semicondutores, entre outros [2]. Indústrias eletroeletrônicas investem em tais materiais para quase todos os fins tecnológicos. Por exemplo, equipamentos eletrônicos que armazenam dados comumente utilizam materiais ferromagnéticos em sua composição. Os materiais ferromagnéticos podem ser utilizados para tal função, pois possuem polarização magnética espontânea que pode ser revertida por meio da aplicação de um campo magnético externo [3].

Outra classe de materias muito utilizada para aplicações tecnológicas é a dos materias ferroelétricos, que apresentam polarização elétrica espontânea, podendo ser alterada quando um campo elétrico externo é aplicado [4]. Materias com polarização espontânea são muito utilizadas pelas indústrias na fabricação de sensores [4].

Um material muito promissor para aplicações práticas em dispositivos eletroeletrônicos, como transformadores de estado sólido a fim de melhorar a temperatura de transição de fase e frequência desses dispositivos é a solução sólida (1-x) $BiFeO_3$ - $(x)PbTiO_3$ (BF-PT) [1]. O composto BF-PT é formado pelos precursores $BiFeO_3$ (BF) e $PbTiO_3$ (PT). O $BiFeO_3$, é estudado por apresentar boas propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas, enquanto o $PbTiO_3$ é bastante estudado pelas suas excelentes propriedades piezelétricas e também ferroelétricas. Sendo assim, a união dessas propriedades é de grande interesse para a indústria eletroeletrônica [5].

É necessária a compreensão das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas para caracterizar o material em estudo. No capítulo 3, tais propriedades serão abordadas para que se tenha uma melhor compreensão do estudo realizado.

2. Revisão bibliográfica

2.1 A solução sólida (1-x) BiFeO₃ - (x) PbTiO₃ dopada com lantânio

Um material promissor para aplicações magnetoelétricas e piezelétricas, por possuir propriedades elétricas e magnéticas e possuir piezeletricidade, é a solução sólida (1-x)BiFeO₃ - (x)PbTiO₃ [6], formada por porcentagens molares de óxido de ferro e bismuto BiFeO₃ (BF) e Titanato de Chumbo, PbTiO₃ (PT). Esses compostos possuem estruturas tipo perovskita [7], que são estruturas com fórmulas químicas ABO₃. Em geral são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos, frequentemente oxigênio, possuindo um arranjo químico particular.

O composto óxido de ferro e bismuto, *BiFeO*₃, apresenta simultâneamente ferroeletricidade, antiferromagnetismo e estrutura perovskita com simetria romboedral. Esse material possui altas temperaturas de transição de fase paraelétrica - ferroelétrica T_c ~ 830 K, [5]. Porém, o maior obstáculo na utilização de materiais a base de BF é a sua baixa resistividade elétrica, já que uma resistência elétrica alta é necessária para aplicações magnetoelétricas, pois dessa forma, suportariam um campo elétrico mais intenso [6]. Outro problema é seu alto valor de campo elétrico coercitivo (**E**_c), o que torna extremamente difícil a polarização das amostras [5]. Sendo assim, a fim de melhorar suas propriedades ferroelétricas, o PbTiO₃ (PT) foi adicionado ao BF. O Titanato de Chumbo, PT, é um composto interessante por ser ferroelétrico e possuir estrutura perovskita tetragonal (sendo essa a simetria responsável pela piezeletricidade do material) [5].

J. Cheng e colaboradores [8] verificaram que o aumento de lantânio no composto BF-PT resulta em uma nova transição estrutural, de uma fase tetragonal para romboedral. No estudo realizado por V.F. Freitas [1], pode-se verificar que a polarização diminui com o aumento da concentração de PT e o campo elétrico coercitivo aumenta com o aumento do mesmo, com exceção de x = 0,4, no qual parece diminuir o campo elétrico coercitivo por possuir dopagem com lantânio de 5 mol% [1].

Quanto à natureza magnética do material, a solução sólida de BF-PT apresenta magnetização induzida a baixos campos magnéticos e valores pequenos de magnetização remanescente, onde representam um comportamento ferromagnético fraco, pois a magnetização aumenta com o aumento do campo magnético, mas não satura mesmo para campos magnéticos muito altos, indicando a natureza tipicamente antiferromagnética da solução de BF-PT [1,8].

3. Fundamentação Teórica

3.1 Propriedades Elétricas

Para se caracterizar as propriedades eletrônicas de um material, inicialmente pode ser analisada a *polarização*, ou seja, o deslocamento relativo de seus centros de cargas positiva e negativa. O campo elétrico interage provocando um ligeiro deslocamento de cargas positiva e negativa dentro do material para formar um dipolo elétrico e são assim denominadas materiais dielétricos. A polarização \mathbf{P} é relacionado com um campo elétrico \mathbf{E} aplicado ao material, e com a constante dielétrica relativa $\mathbf{\kappa}$ do mesmo – que varia de acordo com o material, na forma: [9]

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\mathbf{\kappa} - 1)\mathbf{E} \tag{1}$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo.

A polarização pode ser gerada de quatro formas diferentes, na qual a polarização total medida é a soma de todas, sendo elas:

- Deslocamento eletrônico (dipolo induzido): deslocamento dos elétrons que circundam o
 núcleo para a direção do eletrodo positivo, e por sua vez o núcleo atômico é ligeiramente
 deslocado para a direção do eletrodo negativo. Como os centros de cargas não coincidem,
 assim será formado um dipolo induzido [10].
- *Orientação dos dipolos permanentes*: Envolve moléculas não simétricas, cujos centros de cargas positivas e negativa são permanentemente deslocados. [11]

- Deslocamento Iônico (induzida): Deslocamento de íons positivos e negativos sob ação de um campo elétrico aplicado. [10].
- Polarização de cargas espaciais: Envolve as cargas causadas por radiação, deterioração térmica ou aquelas cargas que se localizam na superfície do material, chamadas de cargas espaciais [10].

Outro fator importante na caracterização das propriedades elétricas é a resistividade, ou seja, a oposição do material a passagem do fluxo de corrente elétrica. Quanto menor a resistividade maior será a passagem de corrente pelo material. Os valores da resistividade variam de acordo com 2 fatores importantes: natureza do material e a sua respectiva temperatura.

3.1.1 Piezeletricidade

A capacidade de um material sólido em produzir eletricidade quando submetido a estresse mecânico e da mesma forma quando é deformada mecanicamente ao ser aplicado uma corrente elétrica é denominado *efeito piezelétrico* [9]. Esse tipo de material tem as seguintes características [9]:

- Quando não há pressão aplicada sobre o material piezelétrico, ele possui uma extremidade positiva e outra negativa, apresentando, então, uma diferença de potencial entre as extremidades:
- O material se expande ou se contrai sob ação de um campo elétrico externo, dependendo do sentido do campo;
- Uma tensão mecânica pode aumentar ou diminuir a diferença de potencial, dependendo apenas da variação do momento dipolar do material.

O fato de uma pressão mecânica produzir variação na voltagem e o de uma diferença de potencial produzir uma variação em seu formato torna esses dispositivos, com tais características, viáveis para aplicações em transdutores eletromecânicos.

3.1.2 Ferroelétrico

Um material é dito *ferroelétrico* quando possui uma polarização espontânea, que pode ser revertida aplicando-se um campo elétrico contrário a mesma. A figura 1 ilustra o comportamento da polarização de um ferroelétrico em relação ao campo elétrico aplicado. Com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios são orientados na direção do campo, representado pela trajetória AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente, até o ponto C em que a polarização é saturada (P_{sat}). A remoção do campo elétrico (E=0), não elimina completamente a polarização adquirida, restando partes do alinhamento dos dipolos, ou seja, uma polarização remanescente (P_r) é retida no cristal, representada na figura 1 pelo ponto D. A extrapolação do segmento BC até o eixo de polarização (ponto E) é a chamada polarização espontânea (P_{esp}) para campos elétricos nulos.

Aplicando-se um campo elétrico com a polaridade oposta provoca-se uma reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização se anula (ponto F). O campo elétrico necessário para que isso ocorra é denominado de campo coercitivo (\mathbf{E}_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa (ponto G), uma nova rotação dos dipolos ocorrerá alinhando nesta direção e, conduzindo a uma nova saturação, desta vez em sentido oposto. Sendo assim, quando o campo elétrico oscilar entre os valores ao qual a polarização é saturada, tem-se um comportamento típico de uma histerese ferroelétrica P - E [9].

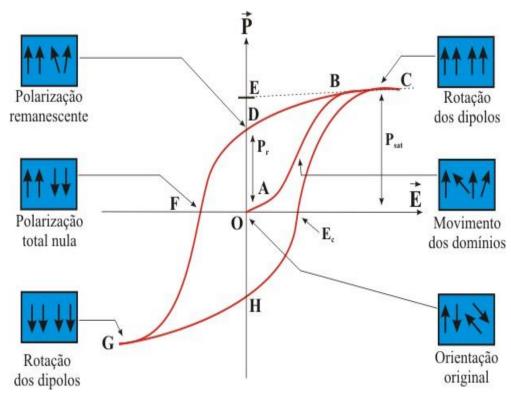


Figura 1: Histerese ferroelétrica P-E. As flechas dentro dos retângulos inseridos na figura representam o comportamento dos domínios ferroelétricos [9].

A aplicação de campos elétricos alternados dá origem ao ciclo de histerese, como na Figura 1, que é uma característica fundamental dos materiais ferroelétricos. O que caracteriza um material ferroelétrico não é a polarização espontânea, mas sim o fato desta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo.

Um exemplo deste tipo de material é apresentado na Figura 2, para a cela unitária $PbTiO_3$. Á temperatura ambiente o $PbTiO_3$ possui simetria predominantemente tetragonal, em que a polarização é causada pelo fato de o cátion de titânio (Ti) estar deslocado em relação ao centro do octaedro de oxigênios (O) e, portanto, os centros de cargas positivas e negativas não coincidem. Após passar pela temperatura de Curie (temperatura característica da transição ferroelétrica - paraelétrico) a molécula transita para a fase cúbica totalmente simétrica e paraelétrica [1].

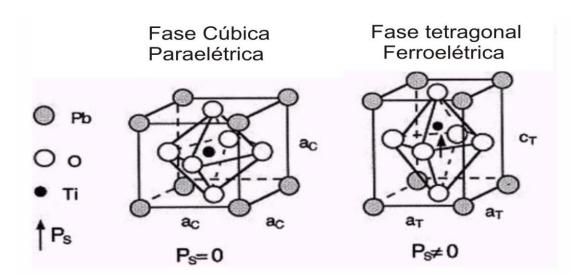


Figura 2: Estrutura perovskita do composto PbTiO₃. Simetria cúbica na fase paraelétrica e simetria tetragonal na fase ferroelétrica. [1]

3.2 Propriedades Magnéticas

A natureza magnética de uma substância qualquer está relacionada com o momento angular intrínseco (spin), o qual se compreende somente por meio da mecânica quântica. Essa natureza magnética, dependendo do seu comportamento, pode ser classificada como ferromagnética, antiferromagnética, ferrimagnético, diamagnética e paramagnética [12]. Uma forma bastante simples de se classificar um material magnético é analisar o comportamento de suas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura [13]. Essas curvas podem ser medidas diretamente, ou como é o caso deste trabalho, podem ser obtidas á partir de medidas de magnétização M em função da temperatura. Á partir da magnetização pode obter a susceptibilidade magnética, χ, por meio da seguinte relação: [13]

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{3}$$

sendo χ o fator de proporcionalidade, que é conhecido como susceptibilidade magnética, M momento magnético por unidade de volume e \mathbf{H} a intensidade do campo magnético aplicado.

3.2.1 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem momentos de dipolo magnético individuais nos átomos, sendo que esses dipolos interagem uns com os outros, podendo manter uma magnetização remanescente na ausência de campo magnético externo [12]. Os materiais ferromagnéticos, estando com seus dipolos magnéticos desordenados apresentam magnetização nula. Todavia, quando os materiais ferromagnéticos são submetidos a um campo magnético externo a magnetização aumenta com o aumento do campo até um ponto de saturação. No entanto, quando este campo magnético é removido, devido á interação entre os dipolos magnéticos individuais, o composto vai para um ponto de magnetização remanescente a campo zero, como ilustra a Figura 3.

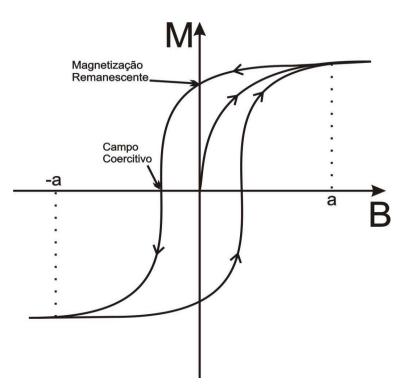


Figura 3: Curva de histerese ferromagnética. Com o aumento do campo a magnetização aumenta até o ponto de saturação "a", com a remoção do campo a magnetização se reduz até um ponto de magnetização remanescente. A desmagnetização ocorre com a aplicação de um campo contrário (campo coercitivo).

3.2.2 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são aqueles que possuem momentos de dipolo magnéticos individuais nos átomos os quais estão todos alinhados em uma mesma direção, porém, suas sub-redes magnéticas possuem orientações antiparalelas [12]. Caso a ordenação antiparalela não possua momento dipolar magnético nulo, ou seja, os dipolos são antiparalelos, mas são de magnitudes paralelamente diferentes, estes são chamados de *ferrimagnetismo*.

3.2.3 Diamagnetismo

Um material diamagnético é aquele que não possui momento magnético individual em seus átomos. Os materiais diamagnéticos quando sofrem a ação de um campo magnético externo apresentam um momento de dipolo magnético induzido em uma direção antiparalela ao campo aplicado. Os dipolos não são permanentes, e na ausência de campos magnéticos externos os átomos dos materiais diamagnéticos não possuem momento de dipolo [12]. Na Figura 4 (a) estão ilustrados os dipolos magnéticos de um composto diamagnético.

Esses dipolos são representados por bolas abertas indicando a ausência de dipolo magnético nesses materiais. A curva padrão do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, para um composto diamagnético, está ilustrada na Figura 5 (b). Podemos observar que esta curva é sempre constante e negativa, facilitando a identificação de um composto diamagnético por meio da análise desta curva.

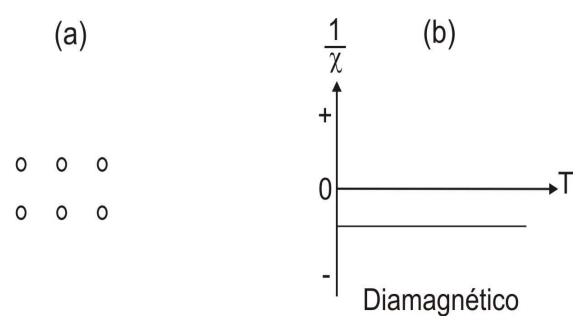


Figura 4: Comportamento magnético padrão de um material diamagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

3.2.4 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos são aqueles que possuem momentos magnéticos individuais em átomos ou moléculas, mas com a distinção de que dipolos individuais não interagem uns com os outros. No entanto esses momentos magnéticos são afetados pela aplicação de campos magnéticos externos e também pela agitação térmica [12]. Na ausência de um campo magnético externo os dipolos magnéticos individuais, em um material paramagnético são orientados aleatoriamente tendo como resultado um momento magnético total nulo. Os dipolos magnéticos de um material paramagnético, na ausência de campos magnéticos externos, não permanecem alinhados, como ilustra a Figura 5 (a). A Figura 5 (b) ilustra a curva padrão do inverso da susceptibilidade magnética e o alinhamento dos dipolos magnéticos em um composto paramagnético. Os compostos paramagnéticos, como discutidos anteriormente, sofrem a ação da mudança de temperatura, diminuindo sua susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura [12].

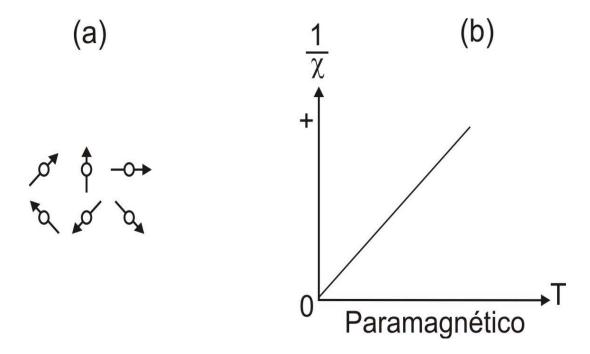


Figura 5: Comportamento magnético padrão de um material paramagnético. (a) Orientação de dipolos magnéticos. (b) Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

3.3 Propriedades Ferroicas

Os materiais Ferroicos devem apresentar pelo menos uma das propriedades: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade (propriedades ao qual uma pressão ou tensão (σ) controlam a deformação relativa (ϵ), e têm a propriedade na qual, uma mudança em sua polarização causa uma mudança em sua dimensão), onde os três ordenamentos estão representados na Figura 6 [14].

Dentro da classe de materiais multifuncionais encontram - se os compostos multiferroicos, que são compostos que possuem, simultaneamente, ordenamentos ferroelétrico, ferromagnético e/ou ferroelástico, como ilustra a figura 6. Por exemplo, em um material magnetoelétrico (com ordenamento ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético externo (H) pode controlar a polarização (P) ou um campo elétrico externo (E) podendo controlar a magnetização (M), o que é representado na Figura 4. Estes compostos foram estudados sob alguns aspectos, nas décadas de 60 e 70. Porém os estudos declinaram frente á grande dificuldade de se obter tais compostos monofásicos.

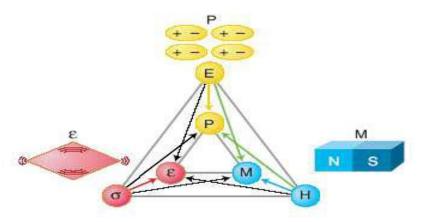


Figura 6: Diagrama esquemático do controle de fases em ferroicos e multiferróicos. Em ferroicos, o campo elétrico E controla a polarização P (em amarelo), o campo magnético H controla a magnetização M (em azul) e uma pressão ou tensão σ (comumente chamada de stress) controla o strain ϵ , que é compactação ou contração (em vermelho). Em multiferroicos a coexistência de dois ou mais ordenamento ferroicos gera interações adicionais, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização (flechas verdes). [15]

O efeito mais estudado em materiais multiferroicos é o acoplamento magnetoelétrico, no qual os ordenamentos elétricos são controlados por campos magnéticos, e vice - versa. Tais estudos são voltados para o desenvolvimento de dispositivos de controle e armazenamento de dados magnéticos e elétricos com aplicações de campos elétricos ou magnéticos [15]. Contudo, ainda é um desafio encontrar um material magnetoelétrico com resistência suficiente para manter uma polarização de grande magnitude a temperatura ambiente, abrindo assim as portas para o desenvolvimento futuro de novos materias que apresentam o efeito magnetoelétrico.

3.4 Estruturas Cristalinas

Um cristal é geralmente definido como um sólido com seus átomos em um reticulado periódicamente tridimensional, ou seja, um arranjo de átomos em um reticulado que se repete nas três dimensões [3].

A estrutura dos metais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, a qual define a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas. No caso das estruturas sólidas cristalinas, a distribuição é muito bem ordenada exibindo simetria e posições bem

definidas no espaço. Á partir do conceito de estrutura cristalina, onde é possível descrever um conjunto de posições atômicas, iônicas ou moleculares repetitivas, surge o conceito de cela unitária. Uma cela unitária é definida como a menor porção do cristal que contém as suas características [3].

Idealmente o arranjo mais estável seria aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume ou, em outras palavras àquele que:

- Preserva a neutralidade elétrica:
- Satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- Minimiza as repulsões íon-íon;
- Agrupa os átomos o mais compactamente possível.

Um reticulado espacial é um arranjo infinito e tridimensional de pontos no qual todos os pontos têm a mesma vizinhança e são chamados de pontos do reticulado. Segundo Bravais, os pontos do reticulado podem ser arranjados de 14 maneiras diferentes, denominados reticulado de Bravais, e envolvem sete sistemas diferentes, chamados de sistemas de Bravais (Figura 7) [3].

Os reticulados da (Figura 1) podem ser classificados em cinco tipos: primitivos (P), de corpo centrado (I), de faces centradas (F), de bases centradas (C) e o romboédrico (R). Os reticulados primitivos apresentam pontos reticulares apenas nos vértices da cela. Os reticulados de corpo centrado apresentam pontos reticulares no interior da cela. Os reticulados do tipo F apresentam pontos reticulares no centro das suas faces. A designação C para os reticulados de base centrada se deve ao fato de que eles apresentam pontos reticulares nas faces perpendiculares ao eixo C.

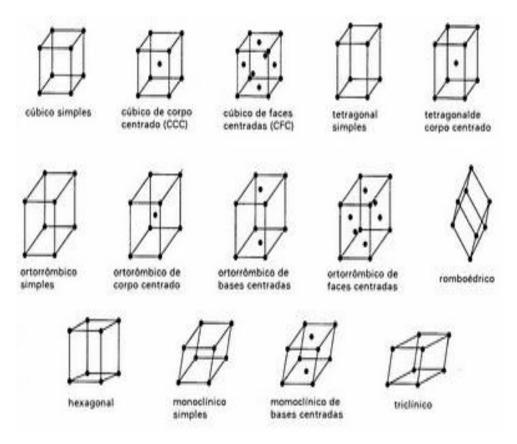


Figura 7: Os 14 reticulados de Bravais em três dimensões [4]

As diferentes formas e tamanhos dos reticulados da Figura 8 podem ser descritos em torno de 3 parâmetros de reticulado (ou parâmetros de rede) (a,b,c) e por três ângulos (α,β,γ). Na tabela 1 estão representados os parâmetros de rede e os ângulos característicos pelos 7 sistemas Bravais [4].

Tabela 1: Parâmetros de rede e ângulos dos sete sistemas de Bravais em três dimensões.

Sistema	Lados e ângulos	Geometria
CÚBICO	lados: $a = b = c$ angulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	a a
TETRAGONAL	lados: $a = b \neq c$ angulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	c a
ORTORÔMBICO	lados: $a \neq b \neq c$ angulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	c b
ROMBOÉDRICO	lados: $a = b = c$ angulos: $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	a a a a
HEXAGONAL	lados: $a = b \neq c$ ângulos: $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$	c a a
MONOCLÍNICO	lados: $a \neq b \neq c$ angulos: $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$	c B c
TRICLÍNICO	lados: $a \neq b \neq c$ ângulos: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	c h a

4. Objetivos do Trabalho

- Sintetizar o composto $(0,7)BiFeO_3$ $(0,3)PbTiO_3$ por meio da técnica de moagem em altas energias.
- Estudar a influência da dopagem em massa nas amostras, usando lantânio nas concentrações de 1,3, 5, 10, 20, 30 %.
- Obter corpos cerâmicos altamente densos, com densidade suficiente para efetuar caracterizações ferroicas.
- Caracterizar estruturalmente os compostos obtidos.
- Comparar os dados obtidos para os dois compostos, (BFPT 70/30) e (BFPT 60/40).

5. Técnicas experimentais

5.1 Moagem em altas energias

A moagem em altas energias foi realizada utilizando o moinho planetário de bolas Retsch PM100. Esta técnica vem sendo empregada desde a década de 60, e por sua vez tem como finalidade produzir materiais homogêneos partindo de pós elementares [5].O processo de moagem em altas energias consiste em submeter as partículas de um determinado material a sucessivos choques contra as paredes do vaso de moagem e também com as esferas a fim de causar no material uma série de quebras e soldas das partículas, cujo a representação esta ilustrado na Figura 8. As ferramentas de moagem empregadas neste trabalho, ou seja, o vaso e as esferas são feitas de aço/carbono endurecido. Os parâmetros de moagem se mantiveram inalterados durante todo o trabalho, (razão massa de bola para massa de amostra 30:1, tempo de moagem 1 h e velocidade de rotação de 300 rpm).

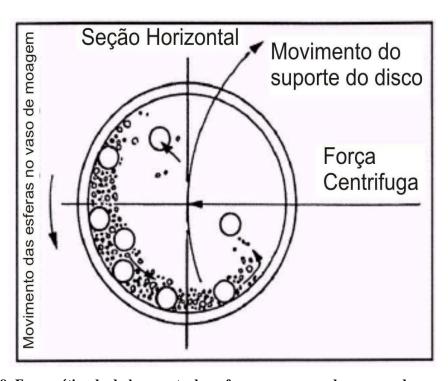


Figura 8: Esquemática do deslocamento das esferas em um vaso de moagem de um moinho planetário de bolas.

5.2 Difratometria de raios X

A técnica utilizada neste trabalho para caracterização microestrutural do material cristalino em estudo é a difratometria de raios X (DRX). A DRX consiste na passagem de um feixe de raios X em um material cristalino, que por sua vez, devido a interação do feixe incidente e os elétrons dos átomos que compõem o material podendo gerar espalhamento deste mesmo feixe em diversas direções, conhecido como o fenômeno físico de espalhamento da radiação eletromagnética que é descrito utilizando a lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta$$
 (4)

Considerando 2 planos paralelos de uma estrutura cristalina, a difração de raios X vai depender da distancia d que separa os planos, do comprimento de onda do feixe incidente e também do ângulo θ formado entre o feixe incidente e o plano, assim ilustrado na Figura 9. O feixe incide no primeiro plano cristalino, ponto A, onde sofre reflexão. Outro feixe sofre interferência do primeiro plano cristalino e ao interagir com os elétrons dos átomos do segundo plano cristalino, ponto B, sofre reflexão, ponto C, e assim sucessivamente.

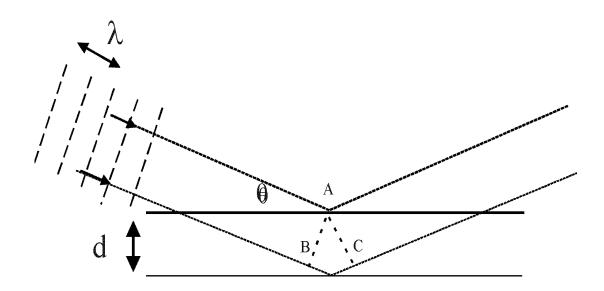


Figura 9: Esquemática da difração de raios X por um cristal.

O uso de sistemas computacionais para a identificação dos difratogramas obtidos por meio do DRX é muito comum. Estes difratogramas, são os gráficos de intensidade em função de 2θ, que identificam as amostra por meio de comparação destes difratogramas com fichas catalogadas, como o arquivo JCPDS (Joint Committe on Powder Difraction Standards).

5.3 Caracterização Ferroelétrica, circuito Sawyer-Tower

Para realizar a medida de histerese ferroelétrica é muito comum o uso do circuito Sawyer-Tower para obter tais medidas, como o circuito ilustrado na Figura 10. Nesse circuito a amostra é representada por um capacitor ferroelétrico, que por sua vez é ligada em paralelo á um resistor e em série á um circuito semelhante, junto a estes, uma fonte alternada de alta tensão e um osciloscópio é ligado em paralelo.

Quando aplicada uma tensão $V_i(t)$ ao circuito, uma tensão de saída $V_{out}(t)$ é medida no resistor e outra tensão $V_{in}(t)$ é medida no capacitor comum. A resistência $R_i(t)$ representa a impedância e o resistor $R_f(t)$ simula o efeito da corrente de descolamento através de um capacitor ferroelétrico.

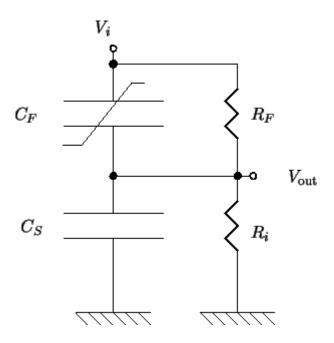


Figura 10: Representação de um circuito Sawyer-Tower.

Utilizando o circuito acima, algumas expressões que contribuem para as curvas de histerese são utilizadas;

$$X(t) = V_{in}/d \tag{5}$$

$$Y(t) = V_{Out}C_{n}/A \tag{6}$$

sendo d a espessura da amostra com os eletrodos, A a área dos eletrodos e C_n a capacitância dos capacitores. A função X(t) é uma aproximação do campo elétrico aplicado e Y(t) é uma aproximação da polarização ferroelétrica total.

5.4 Cálculos de densidades

5.4.1 Densidade Aparente

Os estudos de densidade são bastante relevantes para a obtenção de corpos cerâmicos ferroelétricos eletricamente polarizáveis. De fato, a rigidez dielétrica está diretamente relacionada com a porosidade. Poros no interior de uma cerâmica atuam, em uma medida elétrica, como pequenos capacitores dielétricos preenchidos com ar, os quais têm baixa rigidez dielétrica, acarretando em faíscas quando estes são submetidos a altos campos.

O princípio de Arquimedes (método utilizado) relaciona a massa de um corpo submerso em um líquido (nesse trabalho foi utilizado água destilada), a densidade desse líquido e a massa relativa do corpo em atmosfera livre. A relação matemática que descreve o princípio de Arquimedes é dada pela equação abaixo:

$$\rho_{amostra} = \rho_{\acute{a}gua} \left(\frac{m_{seco}}{m_{seco} - m_{molhado}} \right) \tag{7}$$

sendo m_{seco} é a massa da amostra medida em atmosfera livre, $m_{molhado}$ é a massa da amostra submersa em água, $\rho_{água}$ é a densidade da água destilada tabelada em relação a temperatura ambiente e $\rho_{amostra}$ é a densidade almejada.

5.4.2 Densidade teórica

A densidade teórica é a densidade de cela unitária, ou seja, é a razão da massa dos átomos que contribuem em cada cela pelo volume da cela unitária. Ela pode ser calculada com o auxílio de difratometria de raios X.

Para determinar o volume da cela unitária é necessário conhecer a distância interplanar de dois planos paralelos sucessivos, designada por d_{hkl} , chamada nesse trabalho de d, em que h, k e l são os respectivos índices de Miller. A partir dos difratogramas de raios X obtemos o ângulo em que ocorrem os picos de difração com seus respectivos índices de Miller. Com isso, a distância interplanar d é obtida da lei de Bragg na forma:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{8}$$

As equações que relacionam as distâncias interplanares e os parâmetros de rede para simetria romboédrica e tetragonal respectivamente são:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left[(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right]}{a^2 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \tag{9}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left(k^2 + k^2\right)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{10}$$

Como são conhecidos os parâmetros de rede da estrutura romboedral, a (comprimento da aresta do cubo unitário) e o ângulo α (ângulo formado entre as arestas do cubo), assim como os parâmetros a, b e c da estrutura tetragonal, resolve-se um sistema usando os índices e ângulos de vários picos. Por fim, o volume da cela unitária é dado pelo módulo do produto misto na forma:

$$V = \left| \overrightarrow{a} \cdot \left(\overrightarrow{b} \times \overrightarrow{c} \right) \right| \tag{11}$$

Como os parâmetros de rede da simetria romboédrica e os ângulos entre eles (aproximadamente 90°) são iguais, podemos aproximar este volume pelo volume de um cubo, logo:

$$V = a^3 \tag{12}$$

Calculando a massa da cela unitária perovskita do composto (0,6)BiFeO $_3$ - (0,4)PbTiO $_3$, utilizando a equação abaixo:

$$m = \frac{massa\ por\ mol}{(Constante\ de\ Avogadro = 6,02\ x\ 10^{23})}$$
(13)

O número de massa de cada átomo para o composto em estudo é fornecido pela tabela periódica em *g/mol:*

$$Bi = \left(208,98 \frac{g}{mol}\right)$$

$$Fe = \left(55,85 \frac{g}{mol}\right)$$

$$Pb = \left(207,20 \frac{g}{mol}\right)$$

$$Ti = \left(47,88 \frac{g}{mol}\right)$$

$$O = \left(15,99 \frac{g}{mol}\right)$$

$$La = \left(138,91 \frac{g}{mol}\right)$$

Obtendo, então, o valor da densidade teórica por meio da fórmula 14:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{14}$$

5.4.3 Densidade relativa

A densidade relativa é calculada pela razão entre a densidade aparente da amostra pela densidade teórica calculada, da forma:

$$\rho(relativa) = \frac{\rho(amostra)}{\rho(te\acute{o}rica)}$$
 (15)

considerado o melhor valor de densidade relativa os que são mais próximos de 1.

6. Procedimentos experimentais

Inicialmente, as amostras foram sintetizadas empregando-se a técnica de mistura dos óxidos por moagem em altas energias em moinho planetário de bolas (Retsch PM100). Para tanto, os óxidos (Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO e TiO_2), todos de pureza analítica (AlfaAesar), foram misturados a fim de se obter, estequiometricamente, o composto (0,7) $BiFeO_3$ - (0,3) $PbTiO_3$. Os pós obtidos foram dopados, em massa, com diferentes porcentagens de óxido de lantânio, La₂O₃, e homogeneizados utilizando um almofariz. Posteriormente, as amostras foram então divididas em dois lotes: o primeiro para análise em pó e o segundo para a análise de corpos cerâmicos, ver fluxograma na figura 11.

No primeiro lote, os processos de calcinação foram realizados por 1 h a diferentes temperaturas. As análises estruturais foram realizadas em um difratometro de raios X Shimadzu XRD-7000 (radiação $Cu~K_{\alpha}$). No segundo lote, as amostras foram moldadas na forma cilíndrica, por prensagem uniaxial, e submetidas à prensagem hidrostática a 98 MPa por 0,5 h. Em seguida, as amostras foram sinterizados em atmosfera livre durante 1 h a 1050 $^{\rm o}$ C para as amostras contendo 1, 3 e 5 % de La_2O_3 , 1150 $^{\rm o}$ C para a amostra com 10% de La_2O_3 , e a 1200 $^{\rm o}$ C para as amostras com 20 e 30 % de La_2O_3 . As caracterizações ferroelétricas foram realizadas com o uso de um circuito Sawyer-Tower, a frequência de 30 Hz.

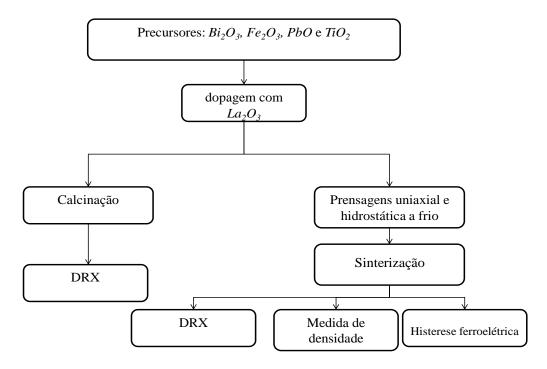


Figura 11: Fluxograma do procedimento experimental

7. Resultados e discussões

7.1 Caracterização Estrutural e determinação da temperatura de calcinação

A primeira etapa deste trabalho teve como principal objetivo obter o composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$ (BFPT - 70/30) monofásico. O composto, após a moagem, foi dopado com La, homogeneizado em um almofariz de ágata e levado à calcinação por uma hora. Os difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 12-18, para cada dopagem em separado, tiveram a finalidade de observar a evolução de fases e verificar a incorporação do La₂O₃, em função da temperatura de calcinação. Esses padrões de difração de raios X foram indexados usando o banco de dados internacional JCPDS-01-074-2497.

Esse estudou revelou que para o composto dopado com 1 % de La, cujos difratogramas de raios X estão ilustrados na Figura 12, a simetria se manteve predominante romboédrica (JCPDS-01-074-2497), com um pequeno sinal da fase tetragonal (JCPDS-01-

074-2494). Para as temperaturas de 950 ° C, 1000 ° C e 1050 ° C foi verificado picos indexados de Bi_2O_3 (JCPDS nº 01-078-1793), o que indica uma possível substituição do bismuto, no sitio A, pelo La. Uma fase foi indexada como secundária de difícil identificação para a temperatura de 1100 ° C. Além disso, o composto absorveu todo o La nas respectivas temperaturas estudadas.

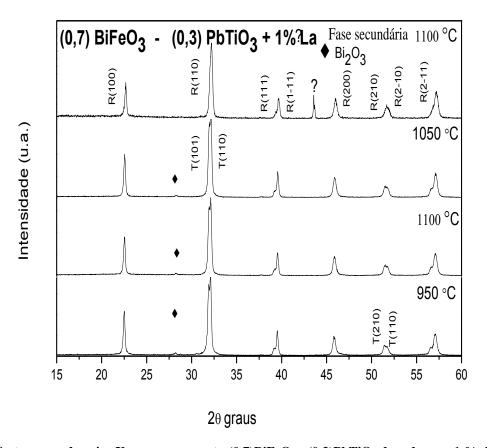


Figura 12: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃ dopado com 1 % de La e calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

De acordo com o estudo realizado para o composto dopado com 3 % de La, ilustrado na Figura 13, verifica-se que a simetria é predominante romboédrica. É possível visualizar que essa mudança de simetria, de tetragonal para romboedral, ocorre a partir do aumento da temperatura de calcinação. Para a temperatura de calcinação de 950 ° C, 1000 ° C e 1050 ° C notam-se picos indexados como Bi₂O₃ (JCPDS n° 01-078-1793). Houve a incorporação completa do La para todas as temperaturas estudadas.

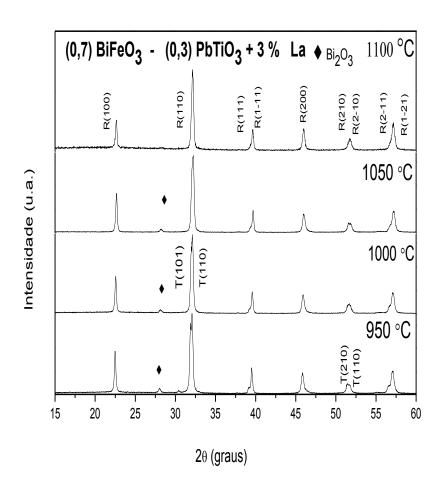


Figura 13: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO $_3$ - (0,3)PbTiO $_3$ dopado com 3 % de La e calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

Para o composto dopado com 5 % de La, cujos difratogramas estão ilustrados na Figura 14, o estudo revelou que a medida que se aumenta a temperatura de calcinação o La é completamente absorvido. Para a temperatura de 950 ° C, 1000 ° C e 1050 ° C, o Bi₂O₃ não é totalmente absorvido. A simetria tetragonal só está presente para a calcinação à 950 ° C, sendo que para as demais temperaturas só ocorre a simetria romboedral e houve a incorporação total do La em todas as temperaturas estudadas.

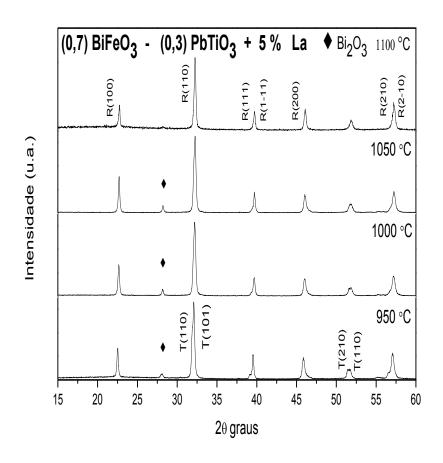


Figura 14: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃ dopado com 5 % de La e calcinada em diferentes temperaturas por 1 hora.

Para o composto dopado com 10 % de La, cujos difratogramas estão ilustrados na Figura 16, nota-se que à 950 ° C e à 1000 ° C, as simetrias romboedral e tetragonal estão presentes, além dos precursores Bi_2O_3 , La_2O_3 (JCDPS n° 01-083-1349) e PbO (JCPDS n° 01-078-1666). Este resultado indica uma possível substituição do bismuto e do chumbo por La, ambos no sítio A da estrutura perovskita, além de sobras do próprio dopante. Quando a temperatura de calcinação é aumentada para 1050 ° C verifica-se apenas indícios de Bi_2O_3 . Quando se submete o material à calcinação em 1150 ° C, a fase tetragonal desaparece juntamente com a fase espúria do bismuto, e o material torna-se praticamente monofásico.

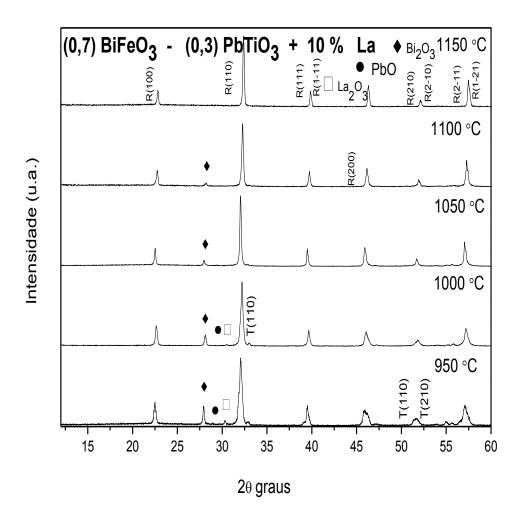


Figura 15: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO $_3$ - (0,3)PbTiO $_3$ dopado com 10 % de La e calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

A Figura 16 ilustra os difratogramas de raios X para o composto dopado com 20 % de La. Á partir do estudo realizado para o composto, nesta temperatura, foi possível verificar que a fase romboédrica se manteve para todas as temperaturas, sem indícios da fase tetragonal, além das fases Bi_2O_3 , La_2O_3 e PbO, outras fases foram indexadas como fases secundárias de difícil identificação. Quando a temperatura de calcinação é aumentada para 1100 ° C as fases secundárias desaparecem. Porém, quando a temperatura de calcinação alcança 1200 ° C as fases espúrias de bismuto desaparecem totalmente.

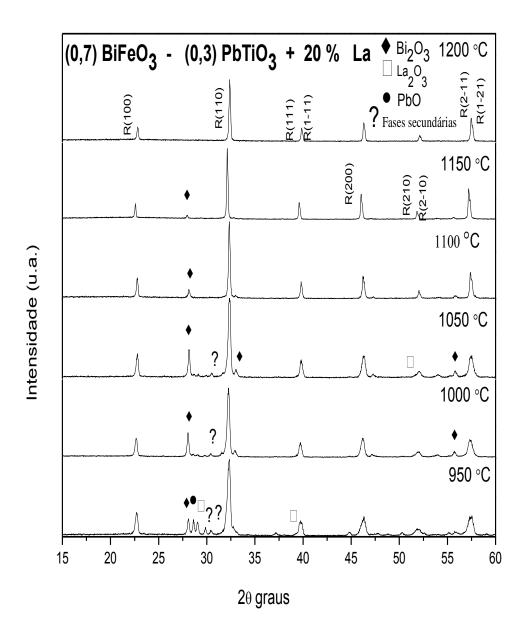


Figura 16: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃ dopado com 20 % de La calcinado em diferentes temperaturas por 1 hora.

Por fim, o composto também foi dopado com 30 % de La e o resultado para as diferentes temperaturas estão ilustrados na figura 17. Nela, verifica a simetria romboedral á partir da temperatura de 950 ° C, juntamente com as fases Bi_2O_3 , La_2O_3 e PbO e fases secundárias não identificadas, como no caso do composto dopado com 20 % de La. Quando a temperatura de calcinação é aumentada para 1050 ° C a fase secundária some, mas as fases espúrias, como o Bi_2O_3 , não desaparecem. Essa fase de bismuto, por sua vez, desaparece quando a amostra é submetida a uma temperatura de calcinação de 1200 ° C em que o La é totalmente incorporado ao BF – PT 70/30.

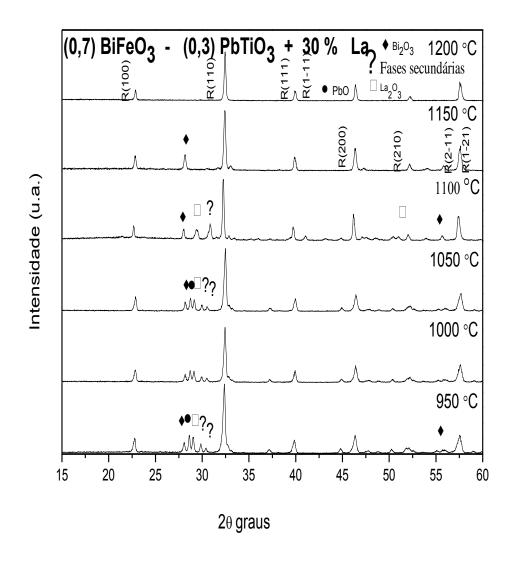


Figura 17: Difratograma de raios X para o composto (0,7)BiFeO $_3$ - (0,3)PbTiO $_3$ dopado com 30 % de La e calcinação em diferentes temperaturas por 1 hora.

Os difratogramas de raios X, apresentados na figura 18 nos permitem observar que houve a total incorporação do La₂O₃ durante a formação do composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$. Os resultados deste estudo proporcionam análises que permitem afirmar que a partir do aumento da concentração de La no composto houve aumento na temperatura de calcinação e a total incorporação do dopante. A simetria da estrutura cristalina (perovskita), em todos os casos, em suas respectivas temperaturas de calcinação, foi indexada como sendo a romboedral (JCPDS-01-074-2497).

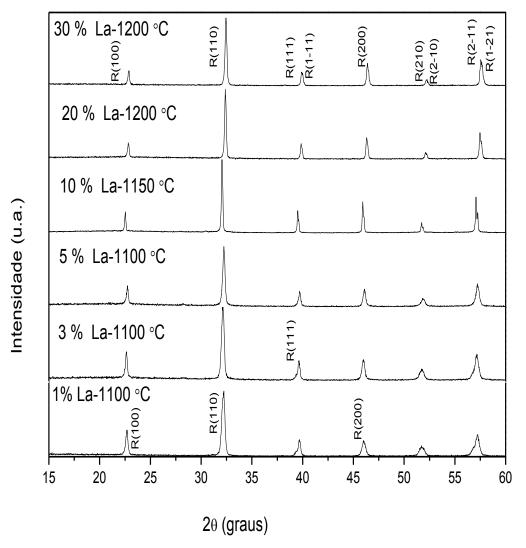


Figura 18: Difratogramas de raios X do composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$ dopado com diferentes concentrações de lantânio La (1,3,5,10,20 e 30%).

F. L. Estrada [16] realizou um estudo semelhante a este, apenas com concentração diferente, (0,6)BiFeO₃ - (0,4)PbTiO₃ (BF-PT 60/40). O estudo de F.L. Estrada [16] revelou que ao aumentar à temperatura de calcinação, a concentração da fase romboedral aumenta em relação á estrutura tetragonal. O Bismuto apresenta-se em menor concentração no composto (0,6)BiFeO₃ - (0,4)PbTiO₃ comparado com (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃ essa deve ser a causa da menor quantidade de picos de Bi₂O₃ e também da necessidade de menor temperatura para sua absorção completa no composto BF-PT 60/40. É importante lembrar que esta observação é válida para todas as concentrações.

Na temperatura de calcinação, a estrutura do material é tetragonal para a concentração de 1 % de La, isso ocorre devido a maior concentração de PbTiO₃ no composto BF-PT 60/40 comparado com o deste trabalho no qual a estrutura se manteve romboedral para todas as concentrações em estudo, pois o PbTiO₃ é o responsável pela estrutura tetragonal do material.

7.2 Caracterização Estrutural de Corpos Cerâmicos

No estudo realizado para corpos cerâmicos do composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$, verificou-se por meio de análise dos difratogramas realizados, ilustrado na figura 19, que a estrutura do composto é romboedral (JCPDS-01-074-2497) para todas as concentrações de lantânio em suas respectivas temperatura de calcinação. Os compostos dopado com 10 e 30 % de La apresentaram fases espúrias, indexadas como Bi_2O_3 e La $_2O_3$. Assim como neste trabalho, F. L. Estrada [16] verificou que o La $_2O_3$ não foi totalmente incorporado na estrutura do composto na temperatura de 20 ° C além de fases secundarias de difícil identificação. A estrutura do material para a amostra contendo 1 % de La se manteve tetragonal e romboedral para as demais concentrações. A fase tetragonal deve-se a maior concentração de $PbTiO_3$ em relação ao composto estudado neste trabalho.

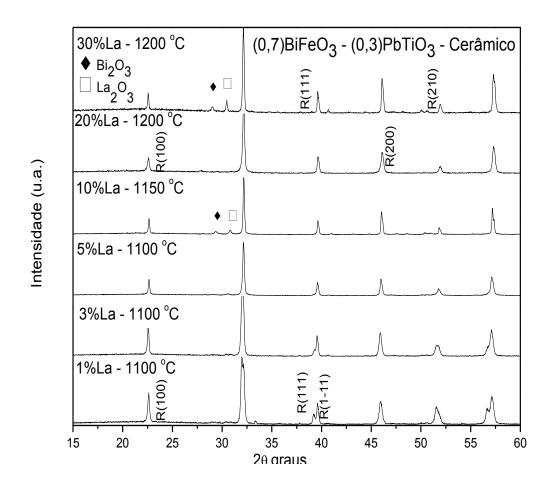


Figura 19: Difratogramas de raios X de corpos cerâmicos do composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$ dopado com diferentes concentrações de lantânio La (1,3,5,10,20 e 30%).

A seguir, na Tabela 2, são apresentados os valores de densidade aparente total, densidade teórica e densidade relativa, dos corpos cerâmicos de BF – PT 70/30. A densidade relativa apresentou valores oscilantes, possibilitando a constatação de que a amostra possui certa quantidade de porosidade que, todavia, não foi investigada.

Tabela 2: Valores de densidade medida pelo método de Arquimedes, densidade teórica e densidade relativa.

Identificação	Densidade (g/cm³)	Densidade teórica	Densidade relativa
		(g/cm ³)	
1 % <i>La</i> ₂ <i>O</i> ₃	$7,37 \pm 0,04$	$7,91 \pm 0,01$	0.93 ± 0.02
3% La ₂ O ₃	$6,02 \pm 0,06$	$7,67 \pm 0,05$	0.78 ± 0.01
5% La ₂ O ₃	$7,56 \pm 0,09$	$8,14 \pm 0,11$	0.92 ± 0.09
10% La ₂ O ₃	$6,78 \pm 0,11$	$8,47 \pm 0,03$	0.80 ± 0.03
20% La ₂ O ₃	$7,11 \pm 0,08$	$7,88 \pm 0,10$	0.90 ± 0.02
30% La ₂ O ₃	$5,94 \pm 0,13$	$7,73 \pm 0,06$	0.76 ± 0.08

7.3 Caracterização Ferroelétrica

As histereses ferroelétricas dos corpos cerâmicos densos estão ilustradas na Figura 19. As curvas indicam um comportamento ferroelétrico nas amostras com concentrações de 3, 5 e 10 % de La. No entanto, para polarizar a amostra com concentração de 5 % do dopante é necessário à aplicação de um campo elétrico menor do que o aplicado para polarizar uma amostra de 3 %, provavelmente isso ocorre devido ao fato da amostra com 5 % de La ser mais densa que as demais. As amostras com concentrações de 1, 20 e 30 % de La, estudadas nesse trabalho, apresentaram um comportamento característico paraelétrico, pois não apresentaram histerese ferroelétrica. Porém, os baixos valores de densidade (exibido na Tabela 2) podem ser a causa da condutividade elétrica elevada das amostras, pois uma grande quantidade de poros pode propiciar caminhos de condução elétrica, o que dificulta a caracterização ferroelétrica destas. No trabalho realizado para o composto (BF-PT 60/40) [16], as curvas de histerese ferroelétrica indicam um comportamento ferroelétrico somente para as amostras com 3 e 5 % de lantânio.

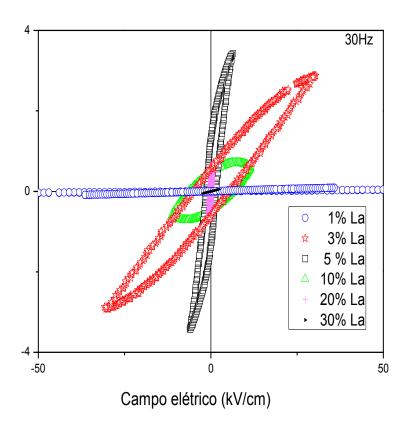


Figura 19: Curvas de histerese ferroelétrica obtidas para as amostras de (0,7)BiFeO $_3$ - (0,3)PbTiO $_3$ dopadas com diferentes concentrações de La.

8. Conclusão

As análises dos resultados obtidos nos permite concluir que as dopagens com La acarretam mudanças significativas nas propriedades ferroicas do composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃. As análises por difratometria de raios X revelaram que ao aumentar a temperatura de calcinação o dopante é totalmente incorporado a estrutura do material. Todas as amostras foram identificadas como pertencendo ao grupo espacial R3m, com estrutura perovskita e simetria predominante romboédrica. Observou-se também que o composto (0,7)BiFeO₃ - (0,3)PbTiO₃, quando dopado com La, é ferroelétrico somente para as concentrações de 3, 5 e 10 % de dopante, mas o material com concentração de 5 % de La se torna mais viável para aplicações pois é necessário menor valor de campo elétrico para polariza-la, isso deve-se ao fato de que a amostra contendo 5 % de La ser mais densa que as demais.

O composto BF-PT 60/40 apresenta simetria tetragonal quando dopado a 1 % de La, sendo a tetragonalidade responsável pela fragilidade e a dificuldade na calcinação da amostra. O Composto em estudo suporta mais La em comparação com o BF - PT 60/40 por ter mais Bismuto, sendo ele quem cede o lugar na cela unitária para o Lantânio, porém o composto $(0,6)BiFeO_3$ - $(0,4)PbTiO_3$, nas concentração de 3 e 5 % de La, resiste a aplicação de maior campo elétrico quando comparado com as mesma concentrações de La para o composto $(0,7)BiFeO_3$ - $(0,3)PbTiO_3$.

Bibliografia

- [1] V. F. Freitas, "Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de (1-x)BiFeO₃ (x)PbTiO₃", tese de mestrado na Universidade Estadual de Maringá, Fevereiro de 2009
- [2] N.A. Spaldin e M. Fiebig, Science, 309, 391-2 (2005)
- [3] A.F. Padilha e F.A. Filho, Técnicas de Análises Microestrutural, Editora Hermus LTDA, São Paulo (1985)
- [4] C. Kittel, Introdução a física do estado sólido, versão brasileira, 5ª edição (1978)
- [5] O.A. Protzek, "Determinação de propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da solução sólida (1-x) BiFeO3 (x) PbTiO3 na região contorno de fases morfotrópico", tese de mestrado na Universidade Estadual de Maringá, Junho de 2010
- [6] J.R. Cheng, L. E. Cross, Journal of applied Phisics, 94, 5188 (2003)
- [7] A.F. Padilha, Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades, Editora Hermus, Paraná, 2000
- [8] S.Yu, J.R. Cheng, G. Zhang, J.Cheng e Z. Meng, Applied Physics Letters, 89, 212906 (2006)
- [9] L. H. V. Vlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos, editor Edgard Blucher, 1973
- [10] http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf https://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf https://www.foz.unioeste.br/ <a href="
- [11] <u>www.ige.unicamp.br/site/aulas/120/indices%20Miller.ppt</u> <acessado, 10 de setembro de 2011, 11h e 30 min>
- [12] B.D. Cullity e C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wisley, Massachusetts (1972)
- [13] R. E. Reed Hill, Princípio de Metalurgia Física, 2ª edição, versão brasileira, editora Guanabara Dois, 1982
- [14] N.A. Spaldin e M. Fiebig, Science, **309**, 391-2 (205)
- [15] A. Singh, A. Gurpta, R.Chattrjee, Applied Phisics Letters, 93, 022902 (2008)
- [16] F. L. Estrada, L. F. Cótica, V. F. Freitas, G. S. Dias e I. A. Santos, Ferroic states in La doped BiFeO₃ PbTiO₃ multiferroic compounds, Journal of Applied Phisics 111, 114105 (2012)