



Universidade Federal do ABC

## Tese de Doutorado

*Estudo de Sistemas com Propriedades Físicas Fortemente  
Correlacionadas*

**Aluno:** Fabian Enrique Nima Ramirez

**Orientador:** Prof. Dr. José Antonio Souza

**Projeto FAPESP:** 2010/18364-0

Santo André  
(04/2015)

## Artigos Publicados

- (5) The non-adiabatic polaron model revisited.  
**F. E. N. Ramirez** and J. A. Souza.  
Brazilian Journal of Physics, **4** 308 (2014).
- (4) Enhanced ferromagnetism in CuO nanowires on the top of CuO nanograins.  
J. A. Souza, D. Criado, A. Zuniga, V. N. Miranda, **F. E. N. Ramirez**, S. H. Masunaga, and R. F. Jardim.  
Journal of Applied Physics, **114** 173907 (2013).
- (3) Nature of short-range order in the paramagnetic state of Manganites.  
**F. E. N. Ramirez**, E. Francisquini, and J. A. Souza.  
Journal of Alloys and Compounds, **571**, 21 (2013).
- (2) Magnetic, structural, and transport properties at very high temperature in manganites.  
**F. E. N. Ramirez**, F. F. Ferreira, W. A. Alves, and J. A. Souza.  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **324**, 2011 (2012).
- (1) Structural, electronic, and magnetic entropy contributions of the orbital order-disorder transition in  $\text{LaMnO}_3$   
**F. E. N. Ramirez**, B. B. Cunha, W. A. Alves, R. F. Jardim, R. Muccillo and J. A. Souza.  
Phase Transitions, **84**, 284 (2011).

## Artigos Submetido e em Preparação

- (4) Colossal gas-sensor properties of bismuth ferrites.  
F. E. N. Ramirez, G. A. Cabrera Pasca, and J. A. Souza.  
Artigo em Preparação.
- (3) Transport properties and electrical polarization at high temperatures of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles.  
F. E. N. Ramirez and J. A. Souza.  
Artigo em Preparação.

- 
- (2) Correlation between local and macroscopic properties of  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  mullite-like compounds.  
F. E. N. Ramirez, J. A. Souza, G. A. Cabrera Pasca, J. Mesnik-filho, and A.W. Carbonari.  
Artigo em Preparação.
- (1) Possible misleading interpretations on magnetic and transport properties in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles.  
F. E. N. Ramirez, G. A. Cabrera Pasca, and J. A. Souza.  
Artigo submetido ao Journal Physics Letters A.

## Resumo

Neste trabalho as propriedades físicas de dois sistemas com propriedades físicas fortemente correlacionadas foram estudadas. O primeiro sistema são as manganitas onde a família de interesse é  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ . O segundo sistema estudado são as ferritas de bismuto com propriedades multiferroicas  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (dopada com Mn) e  $\text{BiFeO}_3$ . Um estudo sistemático das propriedades de transporte elétrico e magnéticas na série de manganitas magnetoresistiva foi realizado. O mecanismo de transporte elétrico usando o modelo de *hopping* de pequenos polarons no regime não adiabático foi revisitado considerando termos de ordem superior na equação que descreve a probabilidade de *hopping*. Assim, uma equação com maior precisão foi obtida para a resistividade elétrica dependente da temperatura. O mecanismo de transporte elétrico dos compostos com alto valor de resistividade elétrica, os quais não obedecem o modelo de *hopping* de pequenos polarons, foi satisfatoriamente descrito por essa nova equação. A análise dos parâmetros indica que o regime não adiabático considerando termos de ordem superior é necessário para descrever o mecanismo de transporte elétrico em compostos com resistividade elétrica elevada. Por outro lado, um desvio da lei de Curie foi observado no estado paramagnético nesta série indicando a presença de interações magnéticas de curto alcance. Um estudo sistemático do momento efetivo médio em função da temperatura e dos portadores de carga indica que tal desvio não pode ser causado pela formação de clusters ferromagnéticos, onde os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  interagem via o mecanismo de dupla troca, como comumente sugerido na literatura. Os resultados sugerem que os elétrons  $e_g$  estão localizados no íon de  $\text{Mn}^{3+}$  independentemente da introdução de buracos no sistema sugerindo a presença de interações do tipo supertroca.

A influência da introdução de desordem química no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , através da substituição parcial do Fe pelo Mn [ $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{MnO}_{9+\delta}$ , com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ ], sobre as propriedades físicas foi investigada. Foi encontrado que a desordem química causa a alteração de várias propriedades: (1) aparição de uma coexistência de duas fases cristalográficas tipo- $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e tipo- $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  para  $x = 1.0$  e  $2.0$ ; (2) aparição de uma transição antiferromagnética em temperaturas muito baixas onde a temperatura de transição magnética ( $T_N$ ) varia com  $x$ ; (3) diminuição do valor da resistividade elétrica alcançando o seu mínimo valor em  $x = 3.0$ . Foi encontrado que o mecanismo de transporte elétrico de todas as amostras obedece o regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons. A energia de ativação e da frequência *hopping* de algumas amostras exibem uma alteração em certa temperatura. Foi discutido como mudanças nas posições de equilíbrio dos íons de oxigênio, estudadas através de medidas de correlação angular perturbada, podem

causar tais alterações. Além disso, observou-se que a transição magnética de longo alcance que ocorre nas amostras  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (250 K) e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  (39 K) é acompanhada pela aparição de um campo magnético hiperfino. O possível acoplamento magnetoelétrico nas amostras  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  foi revelado por uma variação anômala na dependência com a temperatura da frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ) e do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ).

Um estudo sistemático das propriedades magnéticas e elétricas de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  com dois tamanhos diferentes (S1 e S2) foi realizado. Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura sugerem a presença de um estado do tipo *spin-glass* em baixas temperaturas nas duas amostras. Foi mostrado que quantidades residuais de fases espúrias (não detectadas por difração de raios X) com momento magnético robusto podem afetar fortemente as propriedades magnéticas e elétrica de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$ . Foi mostrado que as propriedades elétricas (resistividade elétrica, impedância, polarização e constante dielétrica) desse composto podem ser influenciadas pela adsorção química e física de moléculas de água na superfície da amostra. Medidas de resistividade elétrica obtidas em atmosfera de ar revelaram que a principal contribuição ao mecanismo de condução de  $\text{BiFeO}_3$  é a delocalização de vacâncias de oxigênio. Já as medidas realizadas com fluxo de argônio mostraram uma diminuição abrupta em forma de cascata da resistividade elétrica em um intervalo de temperatura pequeno. Esse processo é reversível com a diminuição da temperatura. Foi sugerido que nas medidas em atmosfera de ar, esse efeito é mascarado pelo aumento da resistividade elétrica causado pela dessorção de moléculas de água em altas temperatura. Além disso, foi mostrado que altas temperaturas e baixas frequências, a polarização elétrica e constante dielétrica possuem valores colossais, causado pelo aumento da largura das camadas de depleção na interface amostra/eletrodo.

<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: .....</b>	<b>10</b>
2.1- Manganitas - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	10
2.1.1- Mecanismo de Transporte Elétrico.....	11
2.1.2 Correlações Magnéticas no Estado Paramagnético .....	14
2.2- Multiferroicos - $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ , $\text{BiFeO}_3$ .....	17
2.2.1- Materiais magnético e dielétricos.....	17
2.2.2- Propriedades Físicas do Sistema $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ .....	23
2.2.3- Propriedades Físicas do composto $\text{BiFeO}_3$ .....	29
<b>III. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>36</b>
3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
3.2- Espectroscopia Mössbauer .....	36
3.3- Técnica de Correlação Angular Perturbada.....	36
3.4- Difração de Raios x .....	38
3.5- Medidas Magnéticas .....	38
3.6- Medidas Elétricas .....	38
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
4.1- Estudo da Série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	43
4.1.1- Propriedades de transporte Elétrico.....	44
4.1.2- Correlações magnéticas na fase paramagnética .....	53
4.2- Estudo da Série $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ .....	62
4.2.1- Sínteses e caracterização estrutural .....	62
4.2.2- Comportamento Macroscópico das Propriedades Magnéticas.....	74
4.2.3- Comportamento Macroscópico das Propriedades de Transporte Elétrico.....	79
4.2.4- Correlação entre o Comportamento Local e Macroscópico das Propriedades Físicas. ....	86
4.3- Estudo do Composto $\text{BiFeO}_3$ .....	102
4.3.1- Síntese de nanopartículas de $\text{BiFeO}_3$ .....	103
4.3.2- Caracterização Estrutural e morfológica .....	106
4.3.3- Propriedades Magnéticas.....	108
4.3.4- Influencia da Fase Espúria $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre a Polarização Elétrica .....	111
4.3.5- Comportamento de Transporte Elétrico .....	116

---

4.3.6- Polarização Elétrica e Constante Dielétrica .....	134
<b>V. CONCLUSÕES .....</b>	<b>137</b>
<b>Referências .....</b>	<b>141</b>

## I. Introdução

Atualmente, óxidos de metais de transição dopados, com propriedades físicas fortemente correlacionadas, estão entre os materiais mais interessantes na física da matéria condensada. O entendimento dessas propriedades físicas juntamente com as correlações entre os graus de liberdade é importante não só do ponto de vista científico, mas também para aplicações tecnológicas. Em geral, as famílias mais interessantes pertencentes a essa classe de materiais são os cupratos, que apresentam supercondutividade em alta temperatura crítica, os rutanatos, que apresentam coexistência de supercondutividade e magnetismo, as manganitas, que apresentam o efeito de magnetoresistência colossal e os multiferróicos que apresentam coexistência de ordem magnética e elétrica. As manganitas e os multiferróicos são de interesse neste trabalho.

Os óxidos de manganês dopados, conhecidos como manganitas, com estrutura cristalográfica do tipo perovskita [fórmula geral  $R^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMnO_3$ , onde  $R = La, Pr, Sm, Nd, etc.$  (elementos de terra rara) e  $A = Ca, Sr, Ba, etc.$  (alcalino terroso)] estão entre os principais sistemas com propriedades físicas fortemente correlacionadas.[1,2] A complexidade destes sistemas é o resultado da forte competição entre os graus de liberdade de carga, de spin, de rede e de orbital. Em contrapartida aos ferromagnéticos convencionais como Fe, Co, Ni, etc, essas manganitas possuem os graus de liberdade de carga, de spin, de orbital e de rede fortemente acoplados, levando a um balanço delicado das interações. A resistividade elétrica é diretamente conectada com o magnetismo através da interação de dupla troca entre os íons de Mn, enquanto a distorção Jahn-Teller do  $Mn^{3+}O_6$  acopla a rede com a carga e conseqüentemente com o spin, resultando assim em propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas correlacionadas. Essas interações fazem com que estas manganitas apresentem uma rica variedade de fenômenos físicos. Estes efeitos incluem diferentes tipos de ordenamentos magnéticos, transição de fase do tipo metal-isolante, ordenamento de carga e orbital e separação de fase magnética/eletrônica além dos efeitos citados acima. Em geral, todas as propriedades citadas anteriormente podem ser alteradas via parâmetros termodinâmicos como temperatura, campo magnético e pressão externa, e controladas, essencialmente, através de dois parâmetros intrínsecos: (1) número de portadores de carga; (2) raio iônico médio do sítio-A ou sítio-B da estrutura cristalina. O número de portadores pode ser controlado através de uma substituição parcial do íon de terra rara, valência 3+, por íons alcalinos terrosos, valência 2+, ou seja, através de  $x$ . Quando ocorre tal substituição,  $x$  íons de  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) convertem-se em  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ) depois de transferir o seu elétron  $e_g$  para o sistema de forma que  $R^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO_3$  (portadores do tipo “buracos”). Neste trabalho, foi estudada a

série magnetoresistiva  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$  e  $0.45$ . Nesses compostos, observa-se um acoplamento ferromagnético (FM), que ocorre em baixas temperaturas ( $T_C$ ), nos extremos da ligação  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . Na proximidade da temperatura de transição ferromagnética, observa-se também uma transição do tipo isolante - metal, revelando o forte acoplamento entre o spin e a carga. Adicionalmente, esse sistema exhibe o efeito de magnetoresistência colossal, que consiste em um decréscimo da resistividade elétrica por aplicação de um campo magnético externo, o qual ocorre também na proximidade de  $T_C$ . Essas observações são geralmente explicadas como devido à presença de interação de dupla-troca (*double exchange* DE).[3] Como o íon  $\text{Mn}^{4+}$  introduz “buracos” no sistema o elétron outrora localizado no nível  $e_g$  passa a ter um caráter itinerante abaixo do ordenamento FM. Dessa forma a interação FM entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  é causada pela transferência eletrônica via a superposição das funções de onda (orbitais)  $e_g(\text{Mn})\text{-}2p_\sigma(\text{O})\text{-}e_g(\text{Mn})$  devido ao forte acoplamento de Hund entre os elétrons localizados  $t_{2g}$  e os elétrons moveis  $e_g$ . Apesar de recentes avanços no mecanismo de dupla troca abaixo de  $T_C$ , a natureza das fases precursoras que estão presentes no intervalo de temperatura  $T > T_C$  e que dão origem aos efeitos mencionados acima é ainda pouco entendida. Nesse trabalho, o estudo das propriedades físicas desse sistema se focaliza no entendimento do estado fundamental eletrônico e magnético existente em altas temperaturas.

Materiais que exibem ordenamentos elétricos e magnéticos simultaneamente têm atraído um crescente interesse na área de matéria condensada. O possível acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas permitem potencialmente o desenvolvimento de novos dispositivos onde os parâmetros de ordem podem ser mutuamente controlados. H. Schmid introduziu pela primeira vez de forma pitoresca o termo multiferróico para definir os materiais que exibem simultaneamente ordens magnéticas e elétricas com forte acoplamento com a rede cristalina.[4] Dessa forma, materiais multiferróicos são referidos a sistemas que exibem uma correlação entre ordenamento elétrico (ferroeletricidade) e magnético (ferromagnetismo e/ou antiferromagnetismo) com forte acoplamento com a rede cristalina (propriedades elásticas). Landau e Lifshitz desenvolveram um modelo teórico para descrever o acoplamento das interações elétricas e magnéticas em um dado sistema.[5] Nesse modelo, a magnetização é proporcional a um campo elétrico aplicado e a polarização elétrica é proporcional a um campo magnético aplicado. D. N. Astrov observou experimentalmente esse tipo de acoplamento que atualmente é denominado efeito magnetoelétrico linear.[6] Atualmente, um aumento importante no interesse dos materiais multiferróicos foi causado, principalmente, pela descoberta de: (i) uma grande polarização ferroelétrica em filmes finos de  $\text{BiFeO}_3$  crescidos epitaxialmente.[7] Esses filmes finos exibem uma polarização elétrica espontânea em

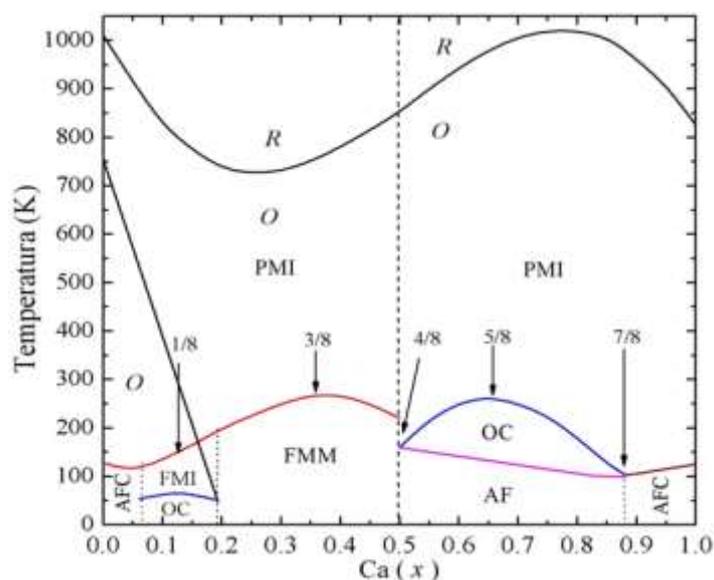
temperatura ambiente que é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que aquela do *Bulk* e (ii) de ferroeletricidade induzida magneticamente em  $\text{TbMnO}_3$  e  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ . [8,9]

Do ponto de vista tecnológico, o controle mútuo de propriedades elétricas e magnéticas gera diversas possibilidades de aplicações. Assim, a existência do efeito magnetoelétrico nesses materiais formaria a base de um novo tipo de dispositivo para o armazenamento de dados com memórias magnéticas controladas por campos elétricos. No entanto, uma aplicação tecnológica desses materiais ainda não foi atingida uma vez que o efeito magnetoelétrico comumente observado é muito fraco e as temperaturas onde ocorrem as transições magnética e/ou ferroelétrica são muito baixas. Além disso, outras dificuldades para aplicações práticas de alguns compostos surgem da presença de corrente de fuga em alguns materiais. Isto é principalmente devido à dificuldade na obtenção de materiais de fase pura e estequiométricos. Corrente de fuga causa uma diminuição na resistividade elétrica alterando as propriedades ferroelétricas do sistema.

## II. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Manganitas - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

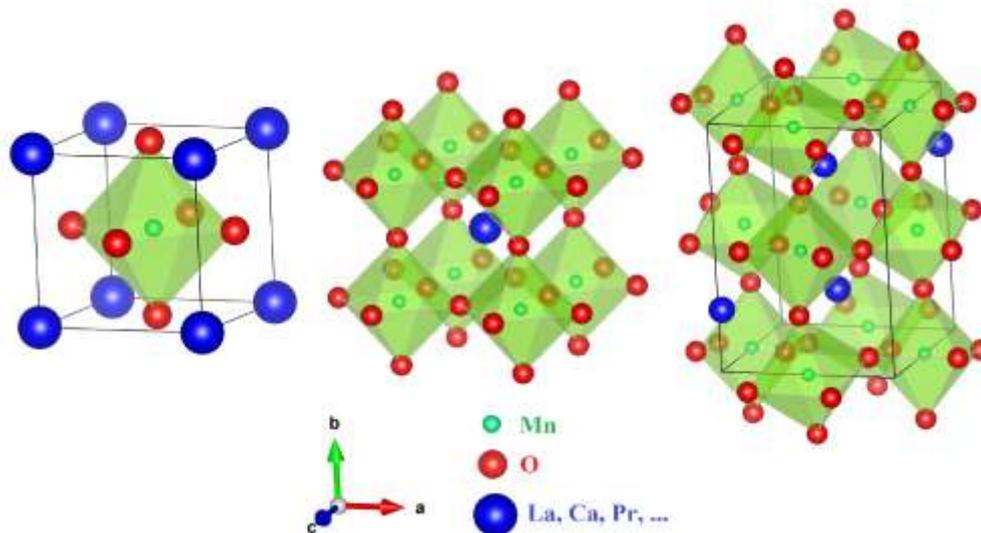
O diagrama de fases dos materiais magnetoresistivos apresenta simultaneamente diversas transições magnéticas, eletrônicas e estruturais. Isto é uma consequência do forte acoplamento entre os graus de liberdade de carga, spin e rede. Em 1999 Cheong and Hwang, com base nas medidas de magnetização e de resistividade elétrica, encontraram o diagrama de fase completo da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . [1] Esse diagrama é mostrado na Fig. 2.1.1. Nota-se que todos os compostos estudados nesse trabalho exibem uma transição de um estado paramagnético (PM) para um estado ferromagnético (FM) no regime de baixas temperaturas. Essa transição é acompanhada por uma transição eletrônica do tipo isolante - metal. Além disso, no regime de altas temperaturas uma transição de fase estrutural de ortorrômbica (*O*) para romboédrica (*R*) é observada. A temperatura correspondente à transição estrutural depende da quantidade (*x*) de portadores de carga na estrutura.



**Fig. 2.1.1-** Diagrama de fases da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . FMM: Ferromagnético-Metálico, FMI: Ferromagnético-isolante, AF: Antiferromagnético, AFC: AF *canted*, e OC: Ordenamento de Carga/Orbital. FMI e/ou AFC poderiam ser estados espacialmente não homogêneos com coexistência do FMM e AF.

Por outro lado, é conhecido que essa série cristaliza em uma estrutura do tipo *perovskita*  $\text{ABO}_3$  onde A e B além de representarem diferentes elementos químicos caracterizam dois sítios cristalográficos. Em uma *perovskita* perfeita, os íons do sítio A e B apresentam simetria local cúbica, ao passo que os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro, envolvendo cada íon do sítio B. Entretanto, a série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,

com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ , apresenta distorções a partir da estrutura cúbica ideal formando uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial de simetria  $Pnma$ . Na Fig. 2.1.2 são mostradas a estrutura cúbica ideal e a ortorrômbica distorcida.



**Fig. 2.1.2-** (Esquerda) Cella unitária da *perovskita* cúbica perfeita, com o octaedro  $BO_6$  localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A. (Centro) Outra forma de representar a mesma estrutura cristalina. (Direita) Distorção ortorrômbica da estrutura *perovskita*.

### 2.1.1. Mecanismo de transporte elétrico

Nesta seção são apresentados os princípios básicos do mecanismo de *hopping* de pequenos polarons o qual foi usado para estudar as propriedades de transporte elétrico no regime de altas temperaturas. A possível correlação existente entre a distorção da rede e transporte de carga foi inicialmente estudada por T. Holstein.[10] Uma quase partícula, polaron, foi definida como sendo o resultado da interação rede e carga. Nesse modelo, um elétron se movimenta lentamente em um cristal molecular unidimensional que consiste de  $N$  moléculas diatômicas.[10] As moléculas têm um único grau de liberdade, representado pelo desvio,  $x_n$ , medido a partir da separação molecular de equilíbrio. O Hamiltoniano do sistema é considerado como uma soma de três termos  $H_S = H_e + H_L + H_{int}$ , onde  $H_e$  é a contribuição eletrônica consistindo da energia cinética do elétron e do potencial periódico efetivo sentido pelo elétron,  $H_L$  é o componente da rede que consiste da energia cinética e potencial das moléculas na rede enquanto que  $H_{int}$  descreve a interação local entre o elétron e as moléculas. Se essa interação local é forte o suficiente, os átomos da rede podem assumir novas posições de equilíbrio induzindo um poço de potencial para o elétron. Um polaron será formado quando o elétron ocupa estados ligados dentro desse poço de potencial.

Dessa forma, o elétron localizado não será capaz de realizar um *hopping* a menos que seja acompanhado pela deformação induzida na rede. No caso em que a extensão espacial da distorção da rede cristalina seja da ordem dos parâmetros da cela unitária do cristal, os polarons são conhecidos como pequenos polarons. Além disso, a energia de interação local elétron-molécula é linearmente dependente do desvio  $x_n$ :  $E(x_n) = -Ax_n$ . Nesse modelo, a função de onda eletrônica,  $\Psi(\mathbf{r}, x_n)$ , é representada como uma superposição de funções de ondas locais  $\Phi(\mathbf{r} - n\mathbf{a}, x_n)$ , onde  $\mathbf{a}$  é um vetor de rede unitário.

A equação resultante da aplicação da equação de Schrödinger ( $i\hbar(d\Psi/dt) = H_S\Psi$ ) possui um termo associado com a constante de interação de troca entre vizinhos mais próximos ( $J$ ).[11] A constante de troca  $J$  está relacionada com a energia de ligação do pequeno polaron  $E_p = -2J + (A^2/2M\omega_0^2)$ , onde  $M$  é a massa relativa entre os átomos que conformam as moléculas da rede cristalina e  $\omega_0$  é a frequência do modo óptico relevante. A energia  $E_p$  representa a energia requerida para dissociar o pequeno polaron resultando em um estado eletrônico livre. No regime de altas temperaturas ( $T > \theta_D/2$ , sendo  $\theta_D$  a temperatura de Debye do sólido), a constante de troca proporciona a possibilidade de *hopping* eletrônico mediante transições não diagonais.[11] Em transições não diagonais, quando o elétron salta para o sítio mais próximo, a energia vibracional do sistema é modificada e o mecanismo de transporte tem um comportamento termicamente ativado onde o movimento do elétron consiste de saltos aleatórios entre sítios vizinhos. A condutividade elétrica é proporcional a media térmica da probabilidade de que um elétron salte para um sítio vizinho  $W_T$ : [10,11,12]

$$\sigma = \frac{ne^2 a^2 W_T}{k_B T} \quad (2.1)$$

onde  $a$  é a distância de *hopping*,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $n$  é a densidade de portadores de carga. A probabilidade  $W_T$  assume formas e valores diferentes dependendo do regime físico do sistema. No *regime adiabático*, o período da vibração do modo óptico é maior em comparação com aquele do evento do salto de elétrons. Essa condição implica que a frequência de *hopping* ( $\Omega_0$ ), a qual representa a frequência de tentativas de saltos do elétron para vizinhos próximos, é maior do que a frequência do modo óptico ( $\Omega_0 > \omega_0$ ). Portanto, o valor da probabilidade de *hopping* do polaron é relativamente alto e a resistividade elétrica ( $\rho = 1/\sigma$ ) é dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp\left\{\frac{E_a}{k_B T}\right\} \quad (2.2)$$

onde,  $E_a$  é a energia de ativação e o prefator  $\rho_0$  é expressado por  $\rho_0 = 2\pi k_B / g_d n a^2 e^2 \omega_0$ ;  $g_d$  é um fator geométrico.[13] Por outro lado, no regime *não adiabático*, a frequência de *hopping* é menor do que a frequência do fônon óptico ( $\Omega_0 < \omega_0$ ) e o polaron tem uma probabilidade de *hopping* relativamente pequena. Esse regime é ativado quando a constante de troca do sistema ( $J$ ) é muito pequena fazendo possível a aplicação da teoria de perturbação dependente do tempo para obter a probabilidade de *hopping*: [11]

$$W_T = \frac{J^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\pi}{\pi^{-1} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \operatorname{csc} h \left[ \frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right] dk} \right\}^{1/2} \exp \left\{ \frac{-1}{\pi} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \tanh \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right] dk \right\} \quad (2.3)$$

onde a frequência  $\omega_k$  introduz a possibilidade de correlação entre as frequências de modos normais da rede e é descrita pela relação de dispersão  $\omega_k^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos k$ , sendo  $\omega_1$  o fator de acoplamento entres as frequências de modos normais e  $k$  é definido como o produto do número de onda com a distância de *hopping*  $k = (2\pi / \lambda)a$ . Finalmente, a constante  $\gamma_k$  é descrita pela seguinte equação: [11]

$$\gamma_k = \frac{A^2}{2M\omega_k^3 \hbar} (1 - \cos k) \quad (2.4)$$

Por outro lado, note que as integrais que aparecem na equação (2.3) não têm soluções analíticas. Assim, para poder obter soluções dessa equação, no regime *não adiabático* é comumente assumido que  $\hbar \omega_k / k_B T \ll 1$ , o qual é conhecido como limite clássico. Neste limite, as funções hiperbólicas que aparecem nas integrais da equação (2.3) podem ser aproximadas por:

$$\operatorname{csc} h \left( \frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right) = \frac{2k_B T}{\hbar \omega_k}; \quad \tanh \left( \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right) = \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T}$$

Assim, a equação (2.3) resulta em:

$$W_T = \frac{J^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\pi \hbar^2}{8E_a k_B T} \right\}^{1/2} \exp \left\{ \frac{-E_a}{k_B T} \right\} \quad (2.5)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação dos pequenos polarons a qual é definida como:

$$E_a = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\gamma_k \hbar \omega_k}{2} dk \quad (2.6)$$

Assim, a resistividade elétrica, que é inversamente proporcional a  $W_T$ , é dada pela equação:

$$\rho(T) = \rho_0 T^{3/2} \exp\left\{\frac{E_a}{k_B T}\right\} \quad (2.7)$$

onde  $\rho_0$  é uma constante que está relacionada com a frequência *hopping* ( $\Omega_0$ ) através da equação:[14]

$$\rho_0 = \frac{k_B}{na^2 e^2 \Omega_0 T^{1/2}} \quad (2.8)$$

### 2.1.2. Correlações magnéticas no estado paramagnético

Nesta seção são apresentados os princípios básicos propostos na literatura para explicar a natureza das interações magnéticas entre os íons magnéticos observadas na fase paramagnética (PM) de sistemas magnetoresistivos. De acordo com a lei de Curie-Weiss, a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética na fase paramagnética é dada pela equação:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_w} \quad (2.9)$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $\theta_w$  é a temperatura de Weiss. Se  $\theta_w > 0$ , o material é ferromagnético e espera-se que  $\theta_w = T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura de Curie. A equação (2.9) descreve a susceptibilidade magnética produzida por íons livres, ou seja, íons que não interagem entre si. Note que a curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$  deve apresentar uma dependência linear com a temperatura, onde o inverso do coeficiente angular ( $\alpha$ ) dessa curva é igual à constante de Curie. Além disso, o momento efetivo médio pode ser obtido experimentalmente através da equação  $p_{eff} = 2.82\sqrt{1/\alpha}$ . A temperatura de Weiss ( $\theta_w$ ) e o coeficiente  $\alpha$  podem ser obtidos através de um ajuste linear da curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$ . Por outro lado, o momento magnético efetivo médio da amostra em análise é dado por  $p_{eff} = g[S(S+1)]^{1/2}$ , onde  $p_{eff}$  é dado em unidades de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ),  $g$  é o fator giromagnético que é igual a 2 (para  $L = 0$ ) e  $S$  é a média ponderada dos spins dos íons magnéticos presentes na amostra. No entanto, alguns compostos

magnetoresistivos apresentam desvios desde comportamento linear esperado através  $d\chi^{-1}$  vs  $T$ . Esse comportamento revela a existência de correlações magnéticas em altas temperaturas que são amplamente explicadas como devido à formação de *clusters* ferromagnéticos de curto alcance.[15] Dentro desses clusters, o mecanismo de dupla troca estaria operando, onde os elétrons  $e_g$  estão deslocalizados, produzindo uma interação ferromagnética.[2,16] O mecanismo de dupla troca é amplamente usado para descrever o comportamento magnético de muitos óxidos de metais de transição dopados. Diversos trabalhos têm revelado a presença de ordem ferromagnético de curto alcance embebido em uma matriz paramagnética.[17,18,19] Acredita-se que o composto  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  exibe regiões ferromagnéticas de curto alcance na fase paramagnética, onde o comprimento da correlação aumenta com o campo magnético aplicado, indicando que o tamanho dos clusters FM aumenta.[20,21,22,23] Isto sugere que as correlações magnéticas presentes acima de  $T_C$  são as precursoras do efeito de magnetorresistência colossal (CMR). De acordo com esse cenário, os momentos magnéticos interagindo e formando um *cluster* podem ser pensados como *spins gigantes* com susceptibilidade magnética grande. Assim, o efeito de CMR ocorrerá devido à percolação dessas entidades FM. Por outro lado, medidas de susceptibilidade magnética acima de 400 K são escassas na literatura. Assim, o entendimento sobre as contribuições à susceptibilidade paramagnética e a natureza das fases precursoras que originam o estado FM observado em baixas temperaturas são contraditórios. Realmente, apesar de recentes avanços no mecanismo de dupla troca abaixo de  $T_C$ , o entendimento da interação entre spins e a estrutura magnética de curto alcance dentro dos clusters acima de  $T_C$  é ainda um assunto pouco entendido. Neste trabalho, foram estudadas essas correlações magnéticas presentes na fase paramagnética. Isto foi feito através de um estudo sistemático do momento magnético efetivo. A natureza da interação magnética para estabelecer um *cluster* magnético e a sua evolução com a temperatura e portadores de carga foi analisada. Os resultados encontrados sugerem que a interação magnética dentro dos clusters não pode ser descrita pelo mecanismo de dupla troca como sugerido por muitos estudos. Sugere-se a presença de interações do tipo supertroca as quais conduzem a ordem ferromagnética e antiferromagnética de curto alcance.

A interação de supertroca explica as interações de íons magnéticos separados por um íon negativo de forma que a distância entre eles é relativamente grande. Assim, a superposição entre as funções de onda eletrônicas é pequena e as interações de supertroca são mediadas pelo íon negativo. Para óxidos de metais de transição, os orbitais envolvidos nessa interação são os orbitais  $d$  do íon magnético (Mn) e os orbitais  $p$  do íon negativo (O). Goodenough e Kanamori desenvolveram um conjunto de regras semiempíricas para descrever o mecanismo de supertroca as quais parecem explicar a grande variedade dos ordenamentos magnéticos observados em muitos

materiais.[24,25] Essas regras são conhecidas na literatura como as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA). As regras GKA surgem quando se leva em conta a interação de troca direta entre os cinco orbitais  $d$  com os três orbitais  $p$ . Sabe-se que a interação de troca direta resulta ser ferromagnética quando os orbitais envolvidos são ortonormais, ou seja, quando não existe superposição entre esses orbitais.[26] Esse é o caso para a interação dos orbitais  $d_\varepsilon \perp p_\sigma$  e  $d_\gamma \perp p_\pi$ , onde  $d_\varepsilon = d_{xy}, d_{yz}$  ou  $d_{xz}$ ,  $d_\gamma = d_{3z^2-r^2}$  ou  $d_{x^2-r^2}$ ,  $p_\sigma$  corresponde ao orbital  $p$  cujo eixo aponta para um dos íons magnéticos e  $p_\pi$  corresponde ao orbital  $p$  cujo eixo é perpendicular à linha que conecta o íon magnético com o ânion ligante. Por outro lado, a interação de troca direta resulta ser antiferromagnética quando os orbitais envolvidos não são ortonormais.[26] Esse é o caso para a interação dos orbitais  $d_\gamma \perp p_\sigma$  e  $d_\varepsilon \perp p_\pi$ . Como existe uma superposição entre os orbitais envolvidos neste caso, uma ligação covalente pode ser formada. Assim, o elétron que inicialmente pertencia ao orbital  $p$ , pode “saltar” para o orbital  $d$ . Esse processo será chamado de “transferência de carga”. Portanto, as regras GKA podem ser resumidas da seguinte forma:

- i.  $d_\gamma \perp p_\sigma$ : transferência de carga; ordenamento antiferromagnético.
- ii.  $d_\gamma \perp p_\pi$ : sem transferência de carga; ordenamento ferromagnético.
- iii.  $d_\varepsilon \perp p_\pi$ : transferência de carga; ordenamento antiferromagnético.
- iv.  $d_\varepsilon \perp p_\sigma$ : sem transferência de carga; ordenamento ferromagnético.

Por outro lado, é conhecido que o ordenamento magnético resultante da interação de supertroca é muito susceptível a variações no ângulo da ligação *cátion 1 – anion – cátion 2*. Em geral, esse ângulo pode ser  $180^\circ$  (configuração  $180^\circ$ ) ou  $90^\circ$  (configuração  $90^\circ$ ). As regras GKA correspondentes a essas configurações são mostradas na tabela 2.1.1. Note que na configuração  $90^\circ$ , o orbital  $p$ , que na interação *cátion 1 – anion* é considerado como  $p_\sigma$  ( $p_\pi$ ), torna-se  $p'_\pi$  ( $p'_\sigma$ ) para a interação *anion – cátion 2* devido a que seu eixo de rotação é perpendicular ao eixo da ligação. Isto não acontece na configuração  $180^\circ$ .

**Tabela 2.1.1-** Regras GKA para as configurações 90° e 180° respectivamente.

Ligação		Configuração 90°	Configuração 180°
$d\varepsilon - p_\sigma - d\varepsilon'$	$d\varepsilon \perp p_\sigma$	$p_\sigma (= p'_\pi) \perp d\varepsilon'$	$p_\sigma (= p'_\sigma) \perp d\varepsilon'$
$d\gamma - p_\sigma - d\gamma'$	$d\gamma \perp p_\sigma$	$p_\sigma (= p'_\pi) \perp d\gamma'$	$p_\sigma (= p'_\sigma) \perp d\gamma'$
$d\gamma - p_\pi - d\gamma'$	$d\gamma \perp p_\pi$	$p_\pi (= p'_\sigma) \perp d\gamma'$	$p_\pi (= p'_\pi) \perp d\gamma'$
$d\varepsilon - p_\pi - d\varepsilon'$	$d\varepsilon \perp p_\pi$	$p_\pi (= p'_\sigma) \perp d\varepsilon'$	$p_\pi (= p'_\pi) \perp d\varepsilon'$

## 2.2. Multiferroicos - $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ ; $\text{BiFeO}_3$

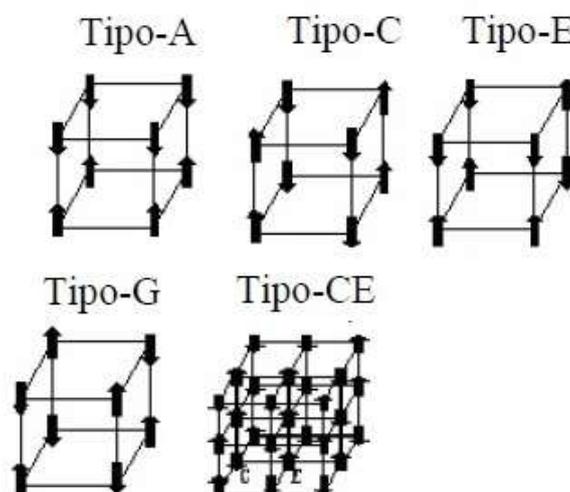
### 2.2.1. Materiais Magnéticos e Dielétricos

Na natureza, os materiais podem exibir diferentes formas de magnetismo as quais se originam pelas diversas interações e ordenamentos dos momentos magnéticos dos elétrons nos átomos. O momento de dipolo magnético atômico ( $\mu_{at}$ ) é a soma vetorial do momento magnético produzido pelo momento angular orbital dos elétrons ( $\mathbf{L}$ ) e do momento magnético produzido pelo spin dos elétrons ( $\mathbf{S}$ )  $\mu = \mu_B [\mathbf{L} + 2\mathbf{S}]$ . O momento angular total ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) depende da estrutura eletrônica de cada átomo. Por exemplo, em metais de transição, o momento angular orbital é “*quenched*” ( $L = 0$ ) de forma que  $\mu_{at}$  é gerado unicamente pelo momento magnético de spin.

Nesse sentido, os materiais podem ser classificados em duas classes: os materiais que possuem momento de dipolo magnético atômico nulo  $\mu_{at} = 0$  e os materiais que possuem  $\mu_{at}$  finito. A primeira família envolve os materiais diamagnéticos coloquialmente chamados “materiais não magnéticos”. A camada eletrônica desses materiais está totalmente cheia ( $J = 0$ ). A segunda família representa os materiais paramagnéticos com eventual ordenamento ferromagnético (FM), ferrimagnético ou antiferromagnético (AFM) dos dipolos. A estabilização de um desses ordenamentos é determinada pela origem de seus dipolos e pela natureza da interação entre eles (interações de troca, supertroca ou dupla troca). Os estados ordenados magneticamente são estudados usando a teoria de campo médio molecular. A ideia principal dessa teoria é que todos os átomos no material sentem um mesmo campo molecular (proporcional à magnetização  $H_{mol} = \lambda M$ ) o qual é gerado pelos átomos mais próximos a cada sítio cristalográfico.[27]

A maioria de materiais exibe transições de fase desde um estado paramagnético para um estado ferromagnético ou antiferromagnético. Isto acontece em uma temperatura crítica definida como temperatura de Curie ( $T_C$ ) ou temperatura de Neel ( $T_N$ ), respectivamente. No estado paramagnético (PM), os momentos de dipolo atômico estão desordenados e não interagem entre eles. Neste caso, a

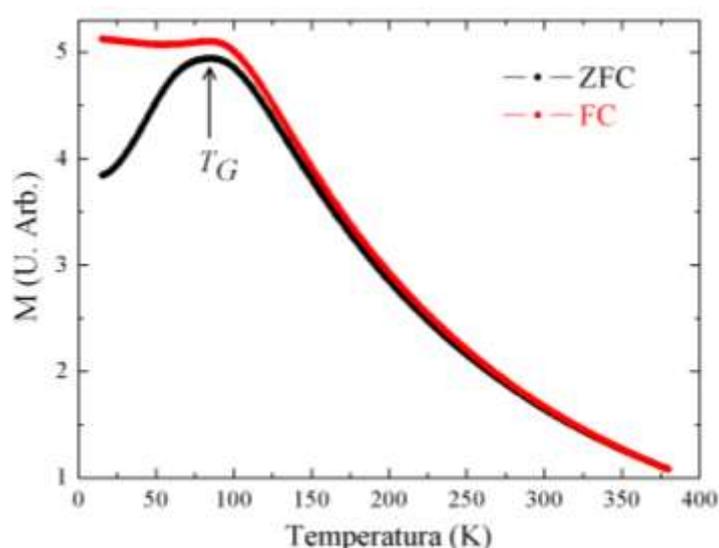
magnetização é nula pois a soma de todos os momentos desordenados é zero. No entanto, uma magnetização finita pode ser obtida aplicando um campo magnético externo. Por outro lado, quando existe uma interação magnética entre os momentos de dipolo, pode-se observar estados ordenados como o FM e o AFM. Em um estado FM, os momentos de dipolo estão ordenados paralelamente. Neste caso, uma magnetização espontânea é observada abaixo de  $T_C$ . Materiais com esse tipo de comportamento são muito importantes para aplicações tecnológicas, principalmente quando  $T_C$  ocorre em temperaturas maiores à temperatura ambiente. O estado AFM pode ser estudado como sendo composto por duas subredes magnéticas em que cada uma das redes está magnetizada até a saturação, mas com magnetizações opostas em campo nulo cancelando-se entre si e exibindo um momento magnético nulo. Neste caso, existem muitas formas de arranjar átomos com spins opostos dentro da rede cristalina. A existência de um desses arranjos depende do tipo de cela unitária do material estudado. Na Fig. 2.2.1 são mostrados os diferentes tipos de estruturas antiferromagnéticas. A estrutura magnética do tipo CE é uma combinação das estruturas C e E. Em materiais que cristalizam em uma estrutura cubica do tipo perovskita, como por exemplo  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaCrO}_3$ , é muito comum encontrar um ordenamento do tipo G.



**Fig. 2.2.1** – Diferentes tipos de estruturas antiferromagnéticas. A estrutura do tipo CE é uma combinação das estruturas do tipo C e E.

Todos os compostos multiferróicos estudados neste trabalho apresentam transições antiferromagnéticas em diferentes intervalos de temperatura. Além disso, quando o tamanho da partícula é reduzido para a escala nanométrica, um comportamento do tipo *spin-glass* tem sido sugerido estar presente em baixas temperaturas. Em um estado *spin-glass*, os momentos magnéticos sofrem um “congelamento” abaixo de uma temperatura de transição chamada  $T_f$  (*Freezing temperature*) ou  $T_G$  (temperatura de transição vítrea). Acima dessa temperatura, o

material exibe um comportamento paramagnético. Neste estado existe uma distribuição aleatória das interações de troca magnéticas. Este fenômeno é decorrente da frustração magnética do material na qual as interações magnéticas não conseguem ser estabelecidas para todos os pares de *spins* e, conseqüentemente, não é estabelecido um ordenamento magnético de longo alcance. Essa situação pode surgir quando há competição entre diferentes tipos de interações de troca entre os momentos magnéticos. A dependência com a temperatura da magnetização pode ser ilustrada por medidas do tipo ZFC e FC (do inglês *Zero Field Cooling/Field Cooling*). A Fig. 2.2.2 apresenta de forma esquemática uma simulação de medidas ZFC/FC de um material com transição *spin-glass* em  $T_G = 85$  K.



**Fig. 2.2.2** – Magnetização (ZFC/FC) em função da temperatura de um composto magnético cuja transição de *spin-glass* ocorre em  $T_G = 85$  K.

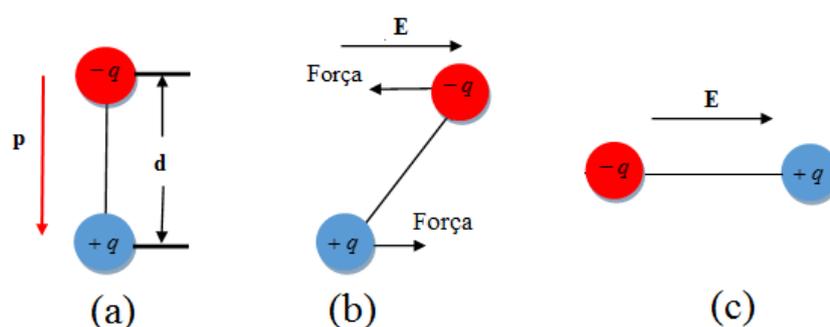
No procedimento FC, as medidas são realizadas resfriando a amostra na presença de um campo magnético. Acima da transição ( $T > T_G$ ), a magnetização exibe um típico comportamento paramagnético obedecendo a lei de Curie Weis. Quando a temperatura atinge a temperatura de transição  $T_G$ , os momentos magnéticos são “congelados” e a magnetização possui um valor diferente de zero. Abaixo da transição ( $T < T_G$ ), a magnetização exibe um comportamento aproximadamente constante. Já no procedimento ZFC, a amostra é resfriada em ausência de campo magnético até uma temperatura menor que  $T_G$  antes de iniciar a medida. Neste estágio, o congelamento aleatório dos momentos magnético conduz a uma magnetização nula. Um campo magnético é aplicado produzindo um rápido aumento da magnetização devido ao ordenamento parcial dos spins na direção do campo magnético. Com o aumento da temperatura, o ordenamento aleatório dos *spins* é quebrado pela agitação térmica causando um aumento monótono da magnetização.

Acima da transição ( $T > T_G$ ), o material exibe um típico comportamento paramagnético onde a dependência com a temperatura da magnetização obedece a lei de Curie-Weis.

Por outro lado, um material dielétrico pode ser conformado por moléculas polares com dipolos elétricos permanentes ou por moléculas não polares. No entanto, a aplicação de um campo elétrico externo ( $\mathbf{E}$ ) pode induzir a formação de dipolos elétricos dentro de um dielétrico apolar. Além disso, o campo elétrico aplicado pode causar o deslocamento das cargas positivas (na direção de  $\mathbf{E}$ ) e das cargas negativas (na direção oposta de  $\mathbf{E}$ ). Esses deslocamentos estão limitados pela aparição de forças restauradoras muito intensas produzidas pela mudança na configuração das cargas dentro das moléculas. Macroscopicamente, esse comportamento é conhecido como polarização elétrica e está associado ao deslocamento de toda a carga positiva em relação à carga negativa. Um dipolo elétrico representa uma separação de cargas positivas e negativas como mostrado na Fig. 2.2.3. O momento dipolar elétrico ( $\mathbf{p}$ ) é um vetor dirigido desde a carga negativa para a carga positiva e é descrito pela seguinte equação:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d}$$

onde  $q$  é a magnitude das cargas que contém o dipolo elétrico e  $\mathbf{d}$  é a separação dessas cargas. Na presença de um campo elétrico, as cargas sentem a ação de uma força (ou torque) que tende a alinhar os dipolos elétrico atômicos (ou moleculares) na direção do campo elétrico induzindo uma polarização do material.

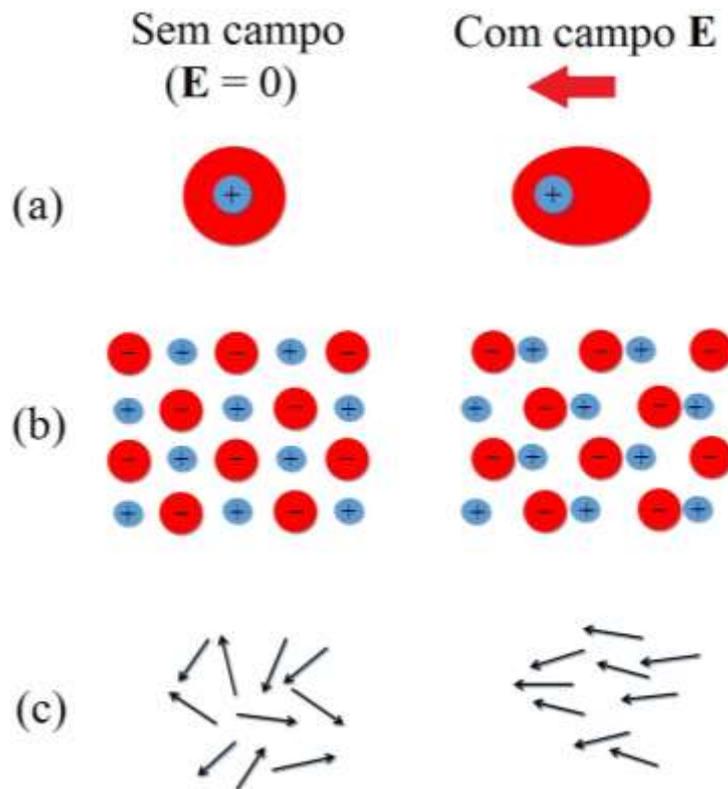


**Fig. 2.2.3** – (a) Representação esquemática do momento dipolar elétrico ( $\mathbf{p}$ ) produzido pela separação das cargas  $q$ . (b) Forças que sentem as cargas devido à aplicação de campo elétrico. (c) Dipolo elétrico alinhado com o campo elétrico.

A polarização elétrica de um material pode ser definida como o vector que quantifica a densidade de momentos dipolares elétricos permanentes e/ou induzidos. Assim, a polarização se define como o momento dipolar elétrico total por unidade de volume.

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i}{\Delta V}$$

onde  $\mathbf{p}_i$  é momento dipolar do  $i$ -ésimo dipolo elétrico. Os materiais dielétricos, dependendo das propriedades do material e das condições de aplicação do campo elétrico externo, basicamente podem apresentar 3 tipos de polarização (um, dois ou mais simultaneamente), eletrônica ( $P_e$ ), iônica ( $P_i$ ) e por orientação de dipolos permanentes ( $P_o$ ). A polarização eletrônica está presente em todos os materiais e torna-se mais importante na região de frequências ópticas. Neste caso, o dipolo elétrico é induzido por um ligeiro deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo causado pela aplicação de um campo elétrico. Esse tipo de polarização existe unicamente na presença do campo elétrico. A polarização eletrônica diminui com o aumento da temperatura, devido a dilatação do dielétrico e conseqüente diminuição do número de partículas por unidade de volume. A polarização iônica envolve o deslocamento de íons positivos e negativos sob a ação de um campo elétrico aplicado sendo o tipo mais comum nos materiais cerâmicos. Neste caso, o aumento da temperatura debilita as forças “elásticas” interiônicas, aumentando as distâncias entre os íons quando o corpo se dilata, favorecendo o deslocamento dos íons por ação do campo elétrico. Assim, é esperado um aumento de  $P_i$  com a temperatura. Esse tipo de polarização pode produzir constantes dielétricas relativamente grandes devido a que o campo elétrico aplicado ao material pode provocar um deslocamento iônico comparativamente grande ( $< 1.0 \text{ \AA}$ ). A polarização por orientação de dipolos permanentes está presente em materiais formados por moléculas polares. Algumas moléculas, devido a sua estrutura não simétrica, possuem momento de dipolo elétrico intrínseco, mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Nessas moléculas, os centroides das distribuições de carga negativas e positivas estão permanentemente separados por uma certa distância. Os íons que conformam a molécula sofrem um leve deslocamento por ação de um campo elétrico externo. Assim, a aplicação de um campo elétrico produz um torque que tende a alinhar à molécula na mesma direção do campo. Fig. 2.2.4 mostra uma representação esquemática dessas três polarizações.



**Fig. 2.2.4** – Representação esquemática dos diferentes tipos de polarização (a) Polarização eletrônica, (b) Polarização iônica e (c) Polarização por orientação de dipolos elétricos permanentes.

Por outro lado, em materiais que apresentam regiões eletricamente heterogêneas pode aparecer um quarto tipo de polarização, conhecido como *polarização interfacial* ( $P_I$ ). Esse tipo de polarização, também conhecida como polarização de Maxwell–Wagner–Sillars, é causada pela presença de cargas espaciais as quais podem se situar nas interfaces das regiões heterogêneas. A polarização interfacial ocorre em dielétricos multifásicos (polímeros, policristalinos e cerâmicas heterogêneas). Quando uma das fases presentes possui resistividade e/ou permissividade elétrica muito diferente da outra, um campo elétrico externo aplicado pode causar um acúmulo de cargas elétricas nas interfaces. Em sistemas nanoestruturados é muito comum observar esse tipo de polarização. Por exemplo, nanopartículas de diversos materiais são compostas por regiões semicondutoras dentro do grão e por regiões mais isolantes no contorno do grão, causando um aumento da polarização nas interfaces dessas duas regiões. Portanto, a polarização total ( $P_T$ ) que pode exibir um material dielétrico é representada como a soma de todas as contribuições possíveis.

$$\mathbf{P}_T = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_o + \mathbf{P}_I$$

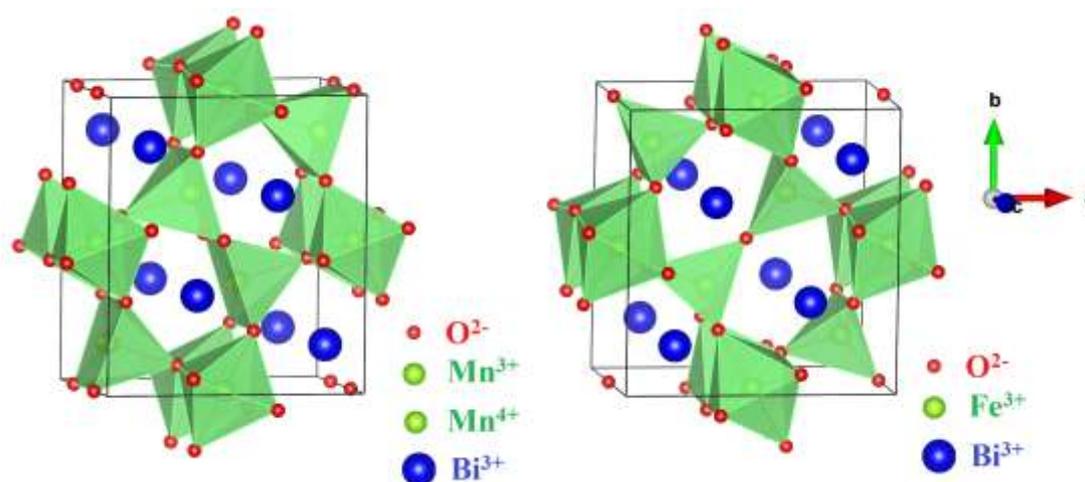
A seguir é tratada a dependência com a frequência e com a temperatura de cada uma dessas contribuições. Experimentalmente, o campo elétrico aplicado é alternado, ou seja, a sua direção não é constante e muda com o tempo. Assim, por cada reversão da direção do campo elétrico, os dipolos elétricos tentam se reorientar nessa mesma direção. Todos as contribuições à polarização do dielétrico possuem um dado tempo de resposta para induzir os dipolos elétricos no caso da polarização eletrônica e iônica ou para que os já existentes possam seguir a reversão do campo elétrico. Esse tempo é conhecido como tempo de relaxação e está associada a uma frequência de relaxação através da seguinte relação  $\tau = 1/f$ . Quando o período (frequência) do campo elétrico aplicado é menor (maior) do que a frequência de relaxação associada com certo tipo de polarização, o dipolo elétrico não pode manter a troca de direções do campo elétrico. Nesse caso, esse tipo de polarização não contribuirá à polarização e à constante dielétrica do material.

Note que as contribuições dos quatro tipos de polarização podem ser separadas devido a frequência de relaxação de cada uma delas ser diferente. A polarização eletrônica possui uma frequência de relaxação da ordem de  $10^{16}$  Hz e, conseqüentemente, é predominante na região de frequências ópticas. Esse tipo de polarização é o único processo suficientemente rápido para acompanhar variações muito rápidas de um campo elétrico alternado. Esse comportamento pode ser entendido associando esse processo de relaxação ao deslocamento da nuvem eletrônica a qual possui uma massa muito pequena. Por outro lado, o processo de relaxação iônica é mais lento e torna-se importante na região do infravermelho do espectro ( $f < 10^{14}$ Hz). O processo de relaxação na polarização por orientação dos dipolos permanentes é bem mais lento ( $f < 10^{11}$ Hz) devido a movimentação de toda uma estrutura molecular que está sujeita a forças de restauração. Assim, esse tipo de polarização é ativado somente em frequência inferiores ao infravermelho UHF ou micro-ondas. Finalmente, a polarização por carga espacial (ou interfacial) é mais lenta, contribuindo unicamente em frequências muito baixas ( $f < 10^3$ Hz).

### 2.2.2. Propriedades Físicas do Sistema $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$

Nesta seção é apresentada uma revisão bibliográfica das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas da série  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ , com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Os membros extremos dessa série, com composição  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , cristalizam em uma estrutura cristalina do tipo *mullite*. Ambos compostos têm o mesmo grupo espacial de simetria (*Pbam*) e diferem unicamente por um oxigênio.[28,29] O composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  apresenta sítios de Mn com valência mista ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), onde o íon de  $\text{Mn}^{4+}$ , localizado no sítio  $4f$  é envolvido por seis oxigênios formando um octaedro ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ ) e o íon de  $\text{Mn}^{3+}$ , localizado no sítio  $4h$ , é

envolvido por cinco oxigênios formando uma pirâmide tetragonal ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ ). No composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , o íon magnético possui uma única valência  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste caso, o íon de  $\text{Fe}^{3+}$ , localizado no sítio  $4h$ , é envolvido por quatro oxigênios formando um tetraedro  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ . Nas duas estruturas, os octaedros  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  e  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  compartilham seus lados formando cadeias infinitas ao longo da direção  $c$ . As pirâmides ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ ) estão ligadas pela base enquanto que os tetraedros ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$ ) são unidos pelos ápices. Os íons maiores de  $\text{Bi}^{3+}$  são envolvidos por oito ( $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ) ou seis ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) átomos de oxigênios formando poliedros  $\text{BiO}_8/\text{BiO}_6$ . Na Fig. 2.2.5 são mostradas as duas estruturas cristalinas.

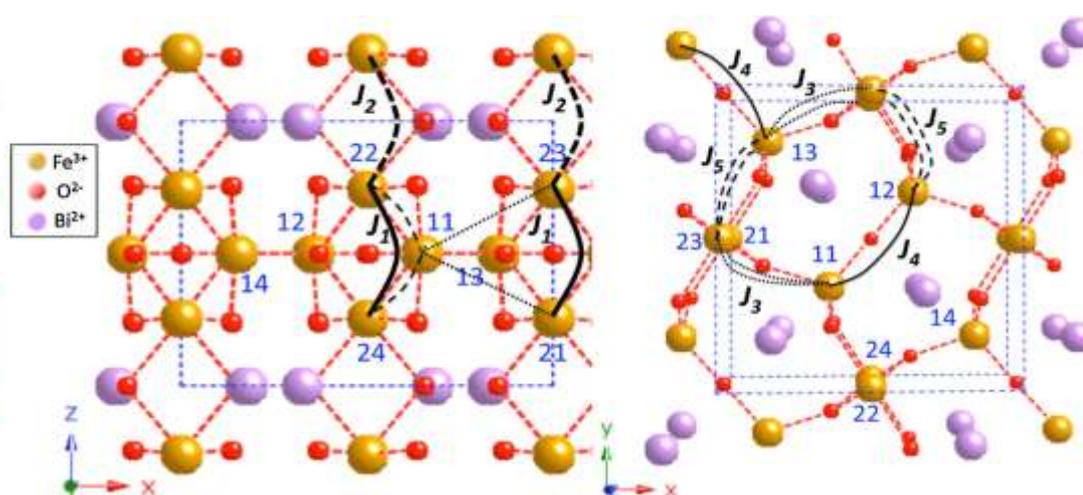


**Fig. 2.2.5** - Estruturas cristalinas dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Note que as cadeias de octaedros em  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  estão ligadas através de duas pirâmides, enquanto que em  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  os octaedros são ligados por meio de dois tetraedros.

Por outro lado, existe muita controvérsia na literatura em relação aos sítios cristalográficos que ocupam os íons de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e dos limites de substituição do íon de Mn na série  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ . K. Masuno e Zasshi mostraram que os intervalos para obter uma única fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  são  $0 < x < 0.9$  e  $3.6 < x < 4.0$ , respectivamente.[30] Na região intermediária,  $0.9 < x < 3.6$ , existe uma coexistência dessas duas fases. Giaquinta e Zur Loye sintetizaram um monocristal de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}$  usando um fluxo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . [31] O membro intermediário  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}$  foi encontrado ser de fase única e isoestrutural com  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Os autores mostraram também que o  $\text{Fe}^{3+}$  se encontra em uma coordenação octaédrica enquanto que o  $\text{Mn}^{4+}$  se localiza em um sítio com coordenação piramidal. Além disso, N. guyen *et. al.*[32] mostraram que é possível obter uma fase única do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  no intervalo  $3.0 < x < 4.0$ , usando o método convencional de reação de estado sólido. Um estudo mais recente mostrou a existência de uma região com duas fases ( $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) na composição intermediária  $1.0 < x < 3.0$ . [33] As fases isoestruturais como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$

estavam presentes nos intervalos  $0 < x < 1.0$  e  $3.0 < x < 4.0$ , respectivamente. Medidas de espectroscopia Mössbauer mostraram que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são distribuídos sobre os três sítios cristalográficos octaédrico, piramidal e tetraédrico.[32,33] O conhecimento da distribuição do  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalográfica é muito importante para a interpretação das propriedades estruturais e magnéticas desses compostos.

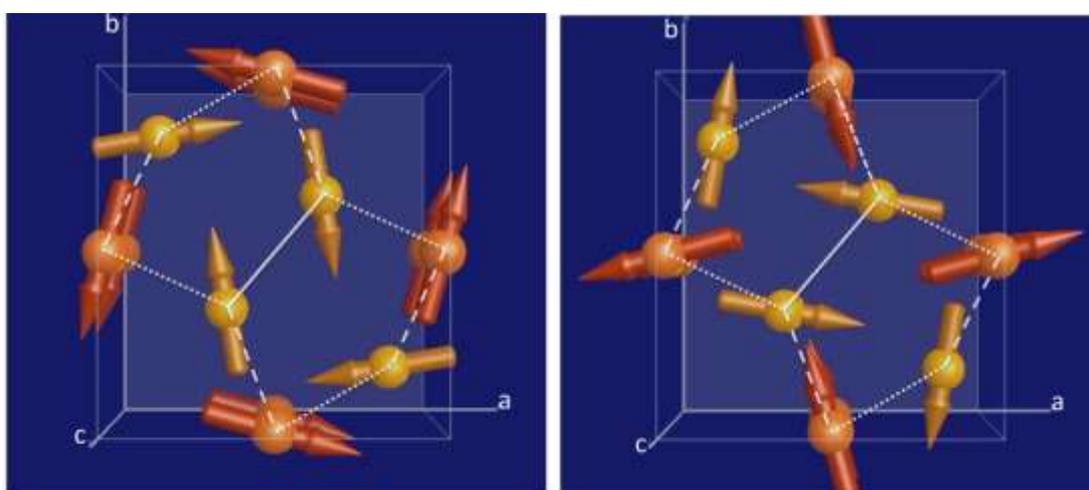
O composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  apresenta uma transição antiferromagnética com uma temperatura de Neel de aproximadamente  $T_N = 260 \text{ K}$ ,<sup>34</sup> a qual é muito maior que aquela do  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Como mostrado acima, a estrutura cristalina desse composto apresenta dois sítios cristalográficos:  $\text{Fe}_1$  ocupa sítios tetraédricos e  $\text{Fe}_2$  ocupa sítios octaédricos. A estrutura magnética desse composto foi resolvida por E. Ressouche *et al.*<sup>35</sup> usando difração de nêutrons. Os autores identificaram cinco interações magnéticas de supertroca:  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  e  $J_5$ . Como mostrado na Fig. 2.2.6, as interações  $J_1$  e  $J_2$  envolvem unicamente íons  $\text{Fe}_2$ , onde  $J_1$  descreve a interação entre os átomos dentro da mesma cela unitária e  $J_2$  descreve a interação entre átomos de celas unitárias adjacentes. Dentro de uma cela unitária, cada  $\text{Fe}_1$  interage com o seu vizinho mais próximo através de  $J_4$  e com o par  $\text{Fe}_2$  mais próximo através de  $J_3$  e  $J_5$ .



**Fig. 2.2.6** Estrutura cristalina do composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  mostrando as cinco principais interações  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  e  $J_5$ . (esquerda) projeção da estrutura no plano  $xz$  e (direita) projeção da estrutura no plano  $xy$ . Fig. reproduzida da referência [35].

Esse conjunto de interações conduz a estrutura magnética frustrada, o qual é causado principalmente pela estrutura cristalina complexa desse composto.<sup>35</sup> Além disso, abaixo de  $T_N$ , a estrutura magnética resulta ser comensurada com a cela unitária com um vetor de propagação  $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ , o qual significa que o tamanho da cela magnética é o dobro da cela cristalina nas três direções.<sup>35</sup> Interessantemente, a estrutura magnética do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é composta por dois domínios magnéticos, o qual difere daquela observada para  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , como será mostrado na sequência. Os dois domínios magnéticos são mostrados na Fig. 2.2.7. Os momentos magnéticos de todos

os átomos estão ordenados no plano  $ab$ . Neste caso, a interação de supertroca entre os íons  $\text{Fe}_2$  (sítios octaédricos) resulta ser antiferromagnética nos eixos  $a$  e  $b$  de ambos os domínios magnéticos. No eixo  $c$ , os íons  $\text{Fe}_2$  estão acoplados ferromagneticamente em ambos os domínios. Dentro de um mesmo sítio cristalográfico, os momentos magnéticos de cada par são perpendiculares entre si. A fase entre as duas sub-redes magnéticas  $\text{Fe}_1$  e  $\text{Fe}_2$  resultou ser  $155^\circ$ . Estudos detalhados da estrutura magnética dos compostos com  $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$  são escassos na literatura. N. Nguyen<sup>32</sup> mostrou medidas de susceptibilidade magnética na região paramagnética do composto com  $x = 3.0$ . Observou-se apenas que o inverso da susceptibilidade magnética desse composto obedece à lei de Curie-Weiss.

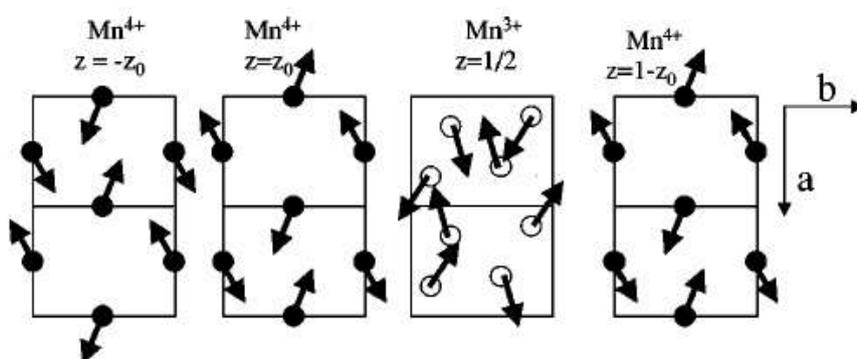


**Fig. 2.2.7** Domínios magnéticos encontrados no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . (Amarelo): Sítios tetraédricos –  $\text{Fe}_1$ . (Marrom) Sítios octaédricos –  $\text{Fe}_2$ . Fig. reproduzida da referência [35]

Por outro lado, o composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  apresenta uma transição antiferromagnética (AFM) com uma temperatura de Neel  $T_N = 39$  K.<sup>36</sup> A estrutura magnética é comensurada em relação à cela unitária com um vetor de propagação  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$ .<sup>36</sup> Foi mostrado que tal estrutura permanece estável em temperaturas muito baixas  $T = 1.6$  K.<sup>36</sup> A. Munõz *et. al.*<sup>36</sup> usando a técnica de difração de nêutrons de alta resolução, resolveram a estrutura magnética do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , mostrando que os momentos magnéticos estão ordenados no plano  $ab$ , como mostrado na Fig. 2.2.8. Note que os íons de  $\text{Mn}^{4+}$  são distribuídos em planos  $[001]$  formando cadeias ao longo da direção  $c$ , estando presentes nos planos  $z = 1 - z_0$ ,  $z = z_0$  e  $z = -z_0$  com  $z_0 = 0.261$ . Intercalados entre eles, estão os planos de íons de  $\text{Mn}^{3+}$  em  $z = 1/2$ . Além disso, devem considerar-se os planos de íons de  $\text{Bi}^{3+}$  situados em  $z = 0$ . Assim, os planos de  $\text{Mn}^{4+}$  situados em  $z = z_0$  e  $z = -z_0$  são separados por planos “não magnéticos” de  $\text{Bi}^{3+}$ , enquanto que os planos de  $\text{Mn}^{4+}$  situados em  $z = z_0$  e  $z = 1 - z_0$  são separados por planos “magnéticos” de  $\text{Mn}^{3+}$ . Dentro de cada plano de Mn, para as duas sub-redes de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , o mecanismo de supertroca é responsável pelas

interações entre os íons de Mn via os íons de  $O^{2-}$ ; dentro dos planos de  $Mn^{4+}$ , os oxigênios O1 e O4 são envolvidos na interação de supertroca; dentro dos planos de  $Mn^{3+}$ , os oxigênios O3 são envolvidos nesse processo. Ao longo da direção  $b$ , a interação de supertroca resultante, para ambas sub-redes de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , é ferromagnética e ao longo da direção  $a$ , é antiferromagnética.

Ao longo das cadeias de octaedros  $Mn^{4+}O_6$  (direção  $c$ ) foram observadas diferentes interações entre planos de  $Mn^{4+}$  separados por planos de  $Bi^{3+}$  e aqueles separados por planos de  $Mn^{3+}$ . No primeiro caso, a interação de supertroca “direta”  $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$  resulta ser antiferromagnética. No segundo caso, as interações magnéticas devem ser consideradas como uma mistura de uma interação de supertroca “direta” entre os planos de  $Mn^{4+}$  ( $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ ) com uma integral de troca  $J_1$  e uma interação de supertroca “indireta” mediada pelos íons de  $Mn^{3+}$  ( $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ ), onde a interação  $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$  tem uma integral de troca  $J_2$ . Ambas as interações,  $J_1$  e  $J_2$ , devem ser antiferromagnéticas. No entanto, a interação  $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ , descrita por  $J_2$ , parece predominar de forma que o acoplamento final entre os cátions de  $Mn^{4+}$  situados nos planos  $z_0$  e  $1 - z_0$  é ferromagnético. Assim, os momentos magnéticos de  $Mn^{4+}$  são alternadamente acoplados ferromagneticamente e antiferromagneticamente, ao longo do eixo  $c$ .



**Fig. 2.2.8** – Fig. reproduzida da referência [36]. Desenho esquemático do composto  $Bi_2Mn_4O_{10}$  no plano  $ab$ , ao longo de planos sucessivos na direção  $c$ . Círculos fechados representam íons de  $Mn^{4+}$ . Círculos abertos representam íons de  $Mn^{3+}$ .

O fato de que a estrutura magnética do composto  $Bi_2Mn_4O_{10}$  seja comensurada com a rede está diretamente relacionada com o acoplamento ferromagnético puro entre íons de  $Mn^{4+}$  resultando da interação de supertroca “indireta” ( $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ ) mencionada acima. Em outros membros da série  $R_2Mn_4O_{10}$ , os momentos magnéticos daqueles acoplamentos de  $Mn^{4+}$  formam um ângulo diferente de zero. Assim, os íons de  $Mn^{4+}$  não se acoplam ferromagneticamente, resultando em uma estrutura magnética incomensurada. A existência desse paralelismo imperfeito indica uma competição entre a interação de supertroca “direta” ( $J_1$ ) e a interação de supertroca “indireta” ( $J_2$ ). A relativa magnitude das duas interações está de fato

relacionada com a separação da ligação Mn-O-Mn. O composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  apresenta uma distância  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}_2$  maior que qualquer outro membro da série  $\text{R}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ; isto resulta em um enfraquecimento do acoplamento “direto”  $J_1$ , de forma que o acoplamento “indireto” ( $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ) predomina ( $J_2 \gg J_1$ ). Para os outros membros da série  $\text{R}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , (R = Tb e Dy) a separação da ligação  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}_2$  é menor e leva a um aumento na magnitude das interações “diretas”  $J_1$ , de forma que  $J_1 \approx J_2$ . A competição entre a interação “direta” e “indireta” resulta no alinhamento imperfeito dos momentos magnéticos do  $\text{Mn}^{4+}$  e na estrutura magnética incomensurada observada nesses compostos.

Note que a substituição total dos íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  pelo íon de  $\text{Fe}^{3+}$  elimina as interações diretas  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  e indiretas  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  e introduz uma única interação  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  ao longo dos três eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$ . O ordenamento resultante da interação de supertroca dependerá do ângulo dessa ligação. Além disso, a perda de um oxigênio O1 na estrutura cristalina influenciara a interação magnética entre os momentos magnéticos dos íons octaédricos ao longo das direções  $a$  e  $b$ . Todos esses efeitos modificam a estrutura magnética do sistema conduzindo ao comportamento magnético bem diferente observado no como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Por outro lado, O composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  apresenta uma transição ferroelétrica com uma temperatura de Curie ( $T_C$ ) de aproximadamente  $T_C = 250$  K.<sup>37</sup> Um estudo recente, realizado por J. K. Xin *et. al.*,<sup>38</sup> sugere que o mecanismo de transporte elétrico de um filme crescido sobre um substrato de silício ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Si}$ ) é bem descrito pelo regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons no intervalo de temperatura  $210 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Neste caso, é sugerida a presença de vacâncias de oxigênios. Para manter a neutralidade de carga do sistema, uma fração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se  $\text{Fe}^{2+}$ . Assim, o mecanismo de condução é realizado mediante *hopping* dos portadores de carga entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O primeiro estudo sobre as propriedades ferroelétricas do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  foi desenvolvido por I. D. Zhitomirskii *et. al.*<sup>39</sup> Os autores indicaram que esse composto apresenta ordem ferroelétrica abaixo de 290 K devido à presença de íons de  $\text{Bi}^{3+}$ , os quais possuem um par de elétrons não compartilhados, altamente polarizáveis. Além disso, estudos posteriores mostraram que  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  sofre uma transição ferroelétrica na vizinhança da transição antiferromagnética ( $T_N = 39$  K).[36,40,41] No entanto, um trabalho mais recente abordou um estudo bem detalhado das propriedades dielétricas desse composto.<sup>42</sup> Nesse trabalho foi encontrado que a relaxação dielétrica que acontece em torno de 290 K está relacionada com a presença de defeitos associados com vacâncias de oxigênios ( $V_o$ ) ao invés de ferroeletricidade. Um dos modelos para explicar o comportamento ferroelétrico próximo a  $T_N$  é o conhecido como *exchange-striction*. Nesse modelo, íons de valências diferentes aproximam-se ou afastam-se devido ao

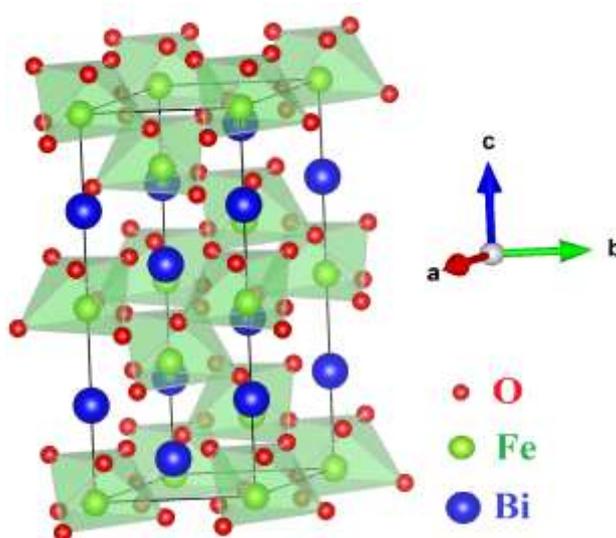
acoplamento magnético gerando uma polarização.[43,44,45] Esse modelo leva em conta pequenos deslocamentos dos íons de Mn que ocorrem na estrutura cristalina com o objetivo de minimizar a energia total do sistema e satisfazer completamente o pareamento antiferromagnético dos spins. Esses deslocamentos causam uma diminuição na simetria da estrutura cristalina conduzindo à aparição de dipolos elétricos os quais podem ser alinhados com aplicação de campo elétrico e/ou diminuindo a temperatura. Medidas de condutividade elétrica *dc* em função da temperatura não são encontradas na literatura. Na maioria dos casos a condutividade *dc* é obtida extrapolando medidas *ac* para baixas frequências e o mecanismo de transporte elétrico é estudado em um intervalo de temperatura limitado ( $300 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ ).<sup>46</sup> O regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons tem sido sugerido para descrever o mecanismo de transporte elétrico desse composto.<sup>42</sup> O mecanismo de condução é realizado mediante *hopping* dos portadores de carga entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . A energia de ativação obtida através do ajuste dos dados experimentais é 0.37 e 0.12 eV para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Si}$ , respectivamente. Uma observação importante que deve ser feita é que no regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons a resistividade elétrica é relativamente pequena comparada com aquela do regime não adiabático. Devido a que os compostos  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  apresentam resistividade elétrica bastante alta, espera-se que o regime não adiabático descreva o mecanismo de transporte elétrico desses compostos. Além disso, o modelo de Arrhenius também deve ser levado em conta na descrição do mecanismo de transporte elétrico desses compostos. Um estudo comparativo usando esses regimes não foi realizado nos trabalhos mencionados acima. Adicionalmente, estudos sobre o mecanismo de transporte elétrico dos compostos intermediários  $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$  não são encontrados na literatura.

### 2.2.3 Propriedades Físicas do Composto $\text{BiFeO}_3$

Recentemente, o estudo de ferritas de bismuto tem atraído muita atenção devido à coexistência de propriedades magnéticas e ferroelétricas que exibem esses compostos tornando possível a sua aplicação em diferentes áreas tecnológicas.[7,47,48,49,50] Nesse trabalho foram estudadas as propriedades físicas da ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  com propriedades multiferróicas. A seguir é feita uma revisão bibliográfica das principais propriedades físicas desse composto.

O composto multiferróico  $\text{BiFeO}_3$  possui propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas em temperaturas relativamente altas tornando possível a sua potencial aplicação na fabricação de memórias e sensores.[51]  $\text{BiFeO}_3$  também cristaliza em uma estrutura do tipo *perovskita*. Neste caso, os sítios A são ocupados

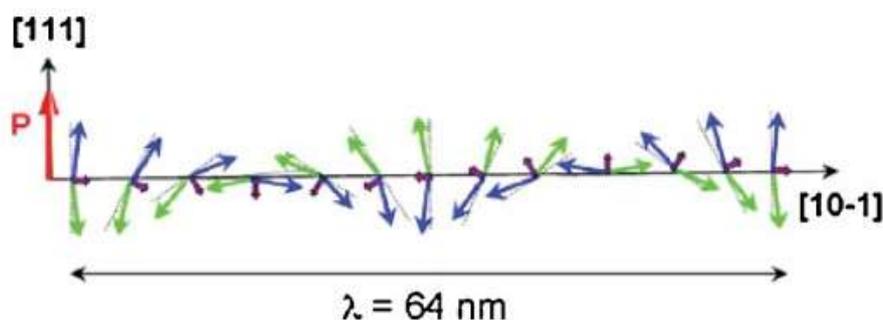
pelos átomos maiores de Bi enquanto que os sítios B são ocupados pelos átomos de Fe. Esse composto apresenta distorções a partir da estrutura cúbica ideal formando uma estrutura romboédrica com grupo espacial de simetria  $R3c$ , [52] como mostrado na Fig. 2.2.9. Os parâmetros de rede romboédricos desse composto são  $a_r = b_r = c_r = 5.63 \text{ \AA}$ , ou alternativamente, na representação hexagonal são  $a_{hex} = b_{hex} = 5.58 \text{ \AA}$  e  $c_{hex} = 13.87 \text{ \AA}$ . [53,54,55] S. M. Selbach *et. al.* [52] realizaram um estudo sobre a dependência das propriedades multiferroicas com a variação do tamanho desse composto. Os autores mostraram que para domínios cristalográficos (cristalitos) com tamanhos menores que 30 nm, a estrutura cristalina torna-se gradualmente mais simétrica aproximando-se à estrutura cúbica ideal da *pervoskita*. É importante salientar que uma estrutura cúbica não permite o desenvolvimento de ferroeletricidade. Assim, um tamanho crítico para a presença da fase ferroelétrica foi encontrado através da extrapolação dos dados experimentais. O valor desse tamanho crítico foi de 9 nm.



**Fig. 2.2.9-** Estrutura cristalina do tipo *perovskita* com distorção romboédrica do composto  $\text{BiFeO}_3$ .

Por outro lado, o composto *Bulk*  $\text{BiFeO}_3$  apresenta uma transição antiferromagnética com uma temperatura de Neel de aproximadamente  $T_N = 643 \text{ K}$ .<sup>52</sup> Kiselev *et. al.*<sup>56</sup> realizaram experimentos de difração de nêutrons e mostraram que o ordenamento magnético local de curto alcance é do tipo *G*, ou seja, cada spin de  $\text{Fe}^{3+}$  é acoplado antiferromagneticamente com os seus seis vizinhos mais próximos de  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, a resolução nesse experimento não foi suficiente para determinar a orientação exata do spin. I. Sosnowska *et. al.*<sup>57</sup> realizaram um estudo de difração de nêutrons de alta resolução. Os autores observaram que os spins não estão perfeitamente antiparalelos, mas estão inclinados (*canted*) produzindo um momento magnético fraco. Além disso, uma estrutura magnética espiral das sub-redes

ordenadas antiferromagneticamente foi também observada. Essa estrutura espiral é incomensurada com a rede cristalina e possui uma modulação de longo alcance (com periodicidade de 62 - 64 nm) e um vetor de propagação ao longo da direção [110] ou [10-1].<sup>[57,58]</sup> O plano de fácil magnetização (plano de rotação dos spins) é definido pelo vetor de propagação e pelo vetor de polarização elétrica [111]. Um desenho esquemático dessa estrutura magnética espiral é mostrado na Fig. 2.2.10. Note que a inclinação (*canted*) dos spins dá origem a um momento magnético finito (setas púrpuras) cuja média espacial é zero devido à estrutura espiral.



**Fig. 2.2.10-** Desenho esquemático da estrutura antiferromagnética espiral do BiFeO<sub>3</sub>. Fig. reproduzida de referencia [58].

Evidência da presença de mais duas transições magnéticas dentro da fase antiferromagnética de monocristais de BiFeO<sub>3</sub> foram reportadas nos anos 2007 e 2008. Cazayous *et al.*<sup>59</sup> reportaram uma transição em 140 K e, independentemente, Singh *et al.*<sup>60</sup> encontrou essa mesma transição e uma outra em 200 K a qual é aparentemente mais pronunciada. Essas duas transições foram interpretadas como devido a uma reorientação do spin. Geralmente, transições de reorientação de spin ocorrem em pares: na temperatura maior os spins começam a rotacionar fora do plano de fácil magnetização; e na temperatura menor, a rotação é completada de forma que os spins acabam sendo perpendiculares ao plano de fácil magnetização. Essas transições são comuns em ortoferritas, tais como ErFeO<sub>3</sub>, onde a reorientação do spin ocorre em 90 e 103 K. Nesses compostos, acredita-se que esse fenômeno é causado pela influência magnética dos íons de terra rara.<sup>61</sup> Claramente isto não acontece no composto BiFeO<sub>3</sub> devido a que o Bi tem momento magnético nulo. Essa observação levanta algumas dúvidas sobre se as transições observadas em 140 e 200 K são realmente causadas por uma reorientação de spin.

Por outro lado, um comportamento do tipo *spin-glass* tem sido sugerido estar presente na fase antiferromagnética de filmes e monocristais de BiFeO<sub>3</sub>.<sup>62, 63</sup> As evidências encontradas são: (i) Abaixo de 240 K, existe uma grande diferença entre as curvas de magnetização *field-cooling* (FC) e *zero-field-cooling* (ZFC).<sup>62,63</sup> (ii) A susceptibilidade magnética apresenta um máximo em 50 K;<sup>62</sup> e (iii) A temperatura

correspondente a esse máximo é fortemente dependente da frequência em medidas de susceptibilidade magnética *ac*.<sup>62</sup> Um estado de *spin-glass* exhibe interações magnéticas de troca frustradas onde as ligações ferromagnéticas e antiferromagnéticas estão distribuídas aleatoriamente. Kirkpatrick and Sherrington<sup>64</sup> usaram a teoria de campo médio para desenvolver o modelo inicial que descreve o estado de *spin glass*. Todos os sistemas estudados experimentalmente são centrossimétricos, ou seja, a sua estrutura cristalina possui um centro de inversão. No entanto, a estrutura cristalina do composto BiFeO<sub>3</sub> não é centrossimétrica e não existe uma teoria que descreva o comportamento de sistemas não centrossimétricos. Isso torna difícil a confirmação de um estado de *spin glass* nesse composto.<sup>65</sup> Adicionalmente, existem alguns trabalhos que sugerem a presença de um estado ferromagnético fraco em monocristais de BiFeO<sub>3</sub>.<sup>66,67</sup> O ordenamento ferromagnético é revelado pela presença de um campo coercivo diferente de zero nas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em temperaturas baixas.<sup>66,67</sup> A possível existência de ferromagnetismo teria importantes consequências na estrutura magnética do sistema e revelaria também uma competição entre as interações antiferromagnéticas, causando o ordenamento local do tipo *G*, e ferromagnéticas. Essa competição pode levar a uma frustração das interações de troca o qual é consistente com um estado de *spin glass*. No entanto, a observação de ferromagnetismo não é universal e pode ser explicada por uma concentração muito pequena de impurezas. Lebeugle *et. al.*,<sup>68</sup> mostrou que apenas 1 mol % de Fe<sup>3+</sup>, provavelmente devido à presença de Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub>, pode ser responsável por todo o aumento do momento magnético observado em baixas temperaturas. A remoção dessas impurezas com HNO<sub>3</sub> elimina praticamente todos os traços de ferromagnetismo nas amostras.<sup>68</sup>

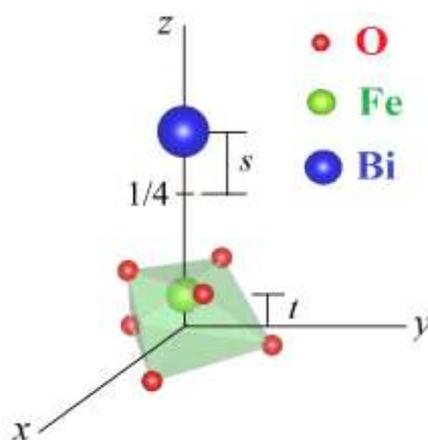
As propriedades magnéticas desse composto são alteradas quando o tamanho *Bulk* é diminuído para a escala nanométrica. Diversos estudos sistemáticos sobre a dependência das propriedades magnéticas com o tamanho de nanopartículas têm sido realizados.<sup>52,69,70,71,72,73</sup> Esses estudos mostram que a temperatura de Neel diminui com a redução do tamanho médio das nanopartículas.<sup>52</sup> Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado mostram que a magnetização aumenta monotonicamente com a redução do tamanho.<sup>69</sup> Esse aumento torna-se mais pronunciado em nanopartículas com tamanho médio menor que 62 nm, que é a periodicidade da estrutura espiral observada em compostos de tamanho *Bulk*. O aumento da magnetização é atribuído a um efeito de tamanho. Em partículas pequenas, a razão superfície/volume aumenta de forma que a contribuição magnética de spins não compensados na superfície torna-se mais importante, causando o aumento observado na magnetização. Além disso, em nanopartículas com tamanho médio menor que 62 nm, a estrutura espiral é quebrada e, conseqüentemente, a magnetização aumenta de forma mais pronunciada. Interessantemente, algumas

nanopartículas obtidas por métodos químicos diferentes e de tamanhos médios ( $d$ ) similares, exibem um estado fundamental magnético muito diferente. Por exemplo, Raghavender *et. al.*<sup>73</sup> usaram o método de sol-gel para obter nanopartículas com  $d = 60$  nm. A magnetização dessa amostra satura em  $H = 10$  kOe, indicando um ordenamento ferromagnético. O valor da magnetização medido em  $T = 300$  K e  $H = 10$  kOe foi  $2$  emu/g.<sup>73</sup> Por outro lado, Jaiswal *et. al.*<sup>71</sup> usou uma rota hidrotermal modificada para obter nanopartículas com  $d = 55$  nm. Neste caso, a magnetização aumenta monotonicamente com o campo magnético sem exibir saturação em campos de até  $H = 50$  kOe. Esse comportamento indica a presença de um estado antiferromagnético o qual é revelado por pequenos valores da magnetização. Assim, em  $T = 300$  K e  $H = 50$  kOe, a magnetização medida foi  $M = 0.8$  emu/g.<sup>71</sup> Levando em conta essas observações, acredita-se que a estrutura magnética de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  é fortemente dependente do método de sínteses utilizado.

Por outro lado, o ordenamento ferroelétrico nesse composto ocorre abaixo de uma temperatura crítica conhecida como a temperatura de Curie  $T_C = 1110$  K. Assim, um ordenamento magnético e elétrico é observado simultaneamente em temperatura ambiente, fazendo do  $\text{BiFeO}_3$  um ótimo candidato para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. É importante salientar que os ordenamentos magnéticos e ferroelétricos estão associados a sub-redes diferentes. O ordenamento antiferromagnético de longo alcance é produzido pelas interações de supertroca dos íons de Fe-O-Fe localizados no sítio  $B$  enquanto que a ferroeletricidade é produzida principalmente pelo deslocamento polar ( $s$ ) do íon de Bi (no sítio  $A$ ) em relação a sua posição de equilíbrio ( $s = 0$ ).<sup>[43,52,74,75]</sup> Esse deslocamento é causado pela presença de um par de elétrons na camada  $6s$  quimicamente inativos, ou seja, elétrons que não participam de ligação química alguma. Esses elétrons interagem eletricamente com a nuvem eletrônica dos íons de oxigênio causando o deslocamento do íon de Bi. Dessa forma, um desequilíbrio de carga é produzido no sistema conduzindo à formação de dipolos elétricos. Esses dipolos elétricos podem ser alinhados pela aplicação de um campo elétrico externo. Estudos teóricos de primeiros princípios indicam que o 98.5% da polarização espontânea total observada nesse composto é produzida pelo deslocamento  $s$  do íon de Bi.<sup>[75]</sup>

Na literatura, existe muita controvérsia acerca da dependência da polarização elétrica com o tamanho de partícula. Diversos trabalhos usam medidas de difração de raios x de alta resolução para estudar essa dependência.<sup>[52,76]</sup> Por exemplo, S. M. Selbach, *et. al.*<sup>52</sup> assumiram que a polarização elétrica é proporcional a  $P \sim (s - t)$ , onde  $t$  foi definido como um deslocamento polar do íon de Fe. Os dois deslocamentos  $s$  e  $t$  são mostrados esquematicamente na Fig. 2.2.11. Os autores observaram que a polarização elétrica do  $\text{BiFeO}_3$  diminui monotonamente com a redução do tamanho da partícula. Em particular, para amostras com tamanho de nanopartículas de 13 nm, foi

determinado que o valor de  $s - t$  é reduzido em 25% em comparação com aquele observado em amostras *bulk*. No entanto, S. Goswami. *et. al.*[76] observou que a polarização elétrica aumenta substancialmente quando o tamanho da partícula é reduzido para a escala nanométrica - 28 nm. Foi observado também que a polarização elétrica diminui com adicional redução do tamanho e eventualmente torna-se constante em um valor que é muito maior que aquele observado em amostras *bulk*.



**Fig. 2.2.11** – Representação esquemática dos deslocamentos polares  $s$  e  $t$  dos íons de Bi e Fe, respectivamente.

A dependência com a temperatura da resistividade elétrica de monocristais de BiFeO<sub>3</sub> exibe um comportamento termicamente ativado. Uma diminuição da energia de ativação dos portadores de carga, desde 1.3 eV até 0.5 eV, tem sido observada quando a amostra é aquecida em temperaturas maiores que a  $T_N$  do composto.[77] Além disso, alguns autores têm reportado a presença de uma anomalia no comportamento da resistividade perto de 460 K a qual foi inicialmente interpretada como devido a uma transição ferroelástica.[77] No entanto, Pashkin *et. al.*[78] reportou a mesma estrutura romboédrica em temperaturas menores e maiores de 460 K, aumentando a controvérsia sobre a origem dessa anomalia. Além disso, essa anomalia não é observada universalmente em todas as medidas de diferentes autores.[77] Em alguns casos, a anomalia é observada somente em medidas obtidas com o método de duas pontas e desaparece quando é usado o método de quatro pontas.[77] Esses resultados sugerem que tal anomalia é de origem extrínseco. Por outro lado, medidas ópticas revelam que o valor do *bandgap* de BiFeO<sub>3</sub> está no intervalo 2.3 - 2.8 eV.[79,80,81] Esses valores estão em concordância com cálculos de primeiros princípios *ab initio*, os quais revelam que BiFeO<sub>3</sub> é um semicondutor com um *bandgap* de aproximadamente 2.8 eV.[82,83]

Além do mecanismo semicondutor intrínseco associado com delocalização dos portadores de carga devido a ativação térmica, as propriedades elétricas desse composto podem também ser afetadas por outros três fatores. (i) A presença de

estados de valência mista dos íons de Fe ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). [84,85,86,87] É conhecido que devido ao princípio de neutralidade de carga, ligeiras deficiências de oxigênio podem conduzir à aparição de  $\text{Fe}^{2+}$  nos sítios octaédricos da estrutura cristalina. Assim, a coexistência de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  favorece o *hopping* eletrônico entre esses íons via átomos de oxigênio. (ii) O segundo fator que afeta significativamente as propriedades elétricas desse composto está relacionado com a microestrutura das amostras, ou seja, volume de grão, contorno de grão e densidade do material. [88,89] Medidas de espectroscopia de impedância têm mostrado que  $\text{BiFeO}_3$  possui regiões eletricamente heterogêneas, onde a resistividade elétrica dentro do grão é muito menor que aquela no contorno do grão. [89] Com a redução do tamanho de grão, a razão superfície/volume aumenta e a contribuição do contorno de grão torna-se muito importante em amostras nanoestruturadas, causando um aumento da resistividade elétrica. (iii) A concentração de vacâncias de oxigênio produzidas devido à natureza altamente volátil do átomo de Bi. [90,91] Essas vacâncias de oxigênio irão gerar níveis de energia dentro do gap de energia, proporcionando um caminho para o *hopping* dos portadores de carga o qual pode ser estimulado pela aplicação de um campo elétrico externo e/ou pelo aumento da temperatura. Além disso, a mobilidade das vacâncias de oxigênio pode também ser induzida eletricamente e termicamente, afetando também a condutividade elétrica do material.

Cada um desses fatores é predominante em certas regiões de temperaturas. Medidas de espectroscopia de impedância revelam que a constante dielétrica de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  exibe três processos de relaxação em intervalos de temperatura diferentes:  $233 \text{ K} < T < 323 \text{ K}$ ,  $323 \text{ K} < T < 443 \text{ K}$  e  $443 \text{ K} < T < 650 \text{ K}$ . Esses três processos de relaxação são conhecidos como *low-temperature dielectric relaxation* (LTDR), *middle-temperature dielectric relaxation* (MTDR) e *high-temperature dielectric relaxation* (HTDR), respectivamente. [92,93] Os valores das energias de ativação, obtidas através da dependência com a temperatura do tempo de relaxação de cada um desses processos, são aproximadamente 0.338 eV, 0.772 eV e 0.9 eV para LTDR, MTDR e HTDR, respectivamente. [92,93] A existência do processo LTDR é considerada ser uma característica típica de *hopping*, entre íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , de portadores de carga localizados dentro do grão enquanto que o processo MTDR surge de regiões eletricamente heterogêneas tais como contorno de grão. [92,93] O último processo HTDR, com energia de ativação relativamente maior do que os anteriores, está relacionado com o *hopping* de curto alcance de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e/ou ao mecanismo termicamente ativado intrínseco do material. [92,93]

### III. Técnicas Experimentais

#### 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de estudar a morfologia e o tamanho das nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  produzidas, experimentos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados usando um microscópio modelo JSM-6701F da *Jeol Thermocientific*.

Um microscópio eletrônico de varredura é constituído por um canhão de elétrons que produz um feixe de elétrons numa coluna sob vácuo com pressões inferiores a  $10^{-4}$  mbar.<sup>94</sup> A energia de um elétron do feixe incidente pode ser de algumas centenas de eV a 30 keV.<sup>94</sup> O feixe de elétrons é focado e dirigido de modo a incidir numa pequena superfície da amostra. Existe um conjunto de bobinas defletoras que permite, através da aplicação de campos elétricos, a varredura do feixe na superfície da amostra. Quanto mais lenta for a varredura, melhor será a qualidade da imagem. À medida que os elétrons incidem na amostra, várias interações podem ocorrer, resultando na emissão de elétrons de sua superfície. Uma parte desses elétrons emitidos é detectada. O sinal eletrônico produzido origina uma imagem que pode ser visualizada no computador. O detector mais utilizado é o Everhart-Thornley que faz a detecção simultânea dos elétrons secundários e dos retroespalhados.<sup>95</sup>

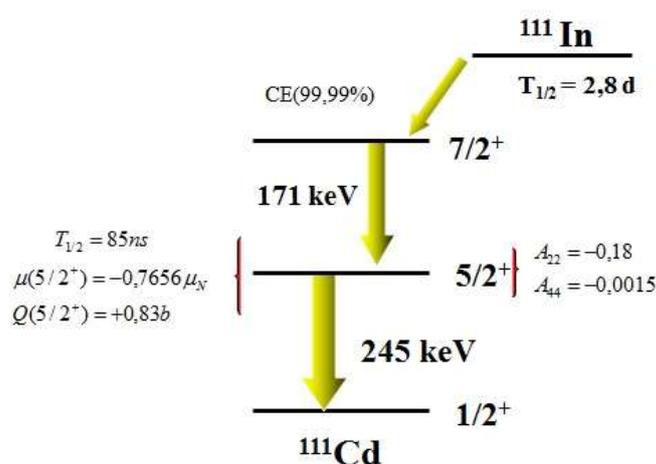
#### 3.2. Espectroscopia Mössbauer

Com o objetivo de obter informação sobre a distribuição dos íons de Fe nos sítios cristalográficos, medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente foram realizadas na série  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$ ,  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Os espectros Mössbauer foram obtidos usando um espectrômetro convencional no modo de transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), Lima, Perú. Utilizou-se uma fonte radioativa de Co-57 introduzida numa matriz cúbica de rhódio e com uma atividade média de 25 mCi. O ajuste dos espectros foi realizado usando o programa NORMOS de Brand na versão por sítios cristalinos. Para o armazenamento dos espectros foram usados 1024 canais.

#### 3.3. Técnica de Correlação Angular Perturbada

As propriedades locais dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  foram estudadas através de medidas de correlação angular perturbada (PAC das siglas em inglês) em função da temperatura ( $10 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$ ). Foi utilizado um núcleo de prova de índio

( $^{111}\text{In}$ ) o qual decai em cascata para o cádmio ( $^{111}\text{Cd}$ ). Na Fig. 3.3.1 é mostrado esquematicamente o decaimento do núcleo de prova ( $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ ) junto com as principais características do estado intermediário. Note que praticamente todos os decaimentos por captura eletrônica contribuem para a população da cascata de interesse. Além disso, o momento magnético nuclear e o momento de quadrupolo elétrico do estado intermediário são razoavelmente grandes e bem conhecidos facilitando a determinação do campo magnético hiperfino e do gradiente de campo elétrico local.



**Fig. 3.3.1-** Desenho esquemático do decaimento em cascata do núcleo de prova  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  e propriedades do estado intermediário.

A implantação dos núcleos de prova foi realizada através do método de difusão térmica. Nesse método, as amostras são dopadas com quantidades muito pequenas (parte por milhão) de cloreto de índio ( $^{111}\text{InCl}_3$ ) utilizando uma pipeta micrométrica. Esses núcleos irão substituir os átomos que ocupam o sítio de rede em que se deseja medir as interações elétricas e magnéticas locais, devido, em princípio, à afinidade química entre estes núcleos e os hospedeiros. As amostras dopadas com a sonda radiativa são colocadas em um cadinho de alumina e inseridas dentro de um tubo de quartzo. Neste estágio, é gerado vacuum, injetada baixa pressão de Hélio, e subsequentemente, os cadinhos são selados. Com o objetivo de propiciar o processo de difusão térmica dos núcleos de prova, um tratamento térmico em  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 hrs foi realizado. Após esse processo, as amostras com o acréscimo dos núcleos sofrem um resfriamento rápido em água. Após esse processo, as amostras foram retiradas do cadinho ficando prontas para a caracterização de suas propriedades locais. As medidas PAC foram obtidas usando um espectrômetro automático de correlação angular em colaboração com o Laboratório de Interações Hiperfínas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

### 3.4. Difração de Raios x

Todas as amostras produzidas durante o desenvolvimento desse trabalho foram caracterizadas por medidas de difração de raios x (DRX). Essas medidas têm como objetivo primário a identificação das fases cristalográficas nas amostras. As medidas de DRX foram obtidas através de um difratômetro Brucker modelo D8 Focus, com radiação de Cu a 40 kV e 30 mA; na configuração Bragg-Bretano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Utilizou-se um passo angular de 0.01 ( $2\theta^\circ$ ) com um tempo por passo angular de  $t = 1.5$  s. A estrutura cristalina foi refinada através do método Rietveld utilizando os programas GSAS<sup>96</sup> e EXPGUI<sup>97</sup>. Através do refinamento Rietveld foram obtidos todos os parâmetros estruturais das amostras. O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer.

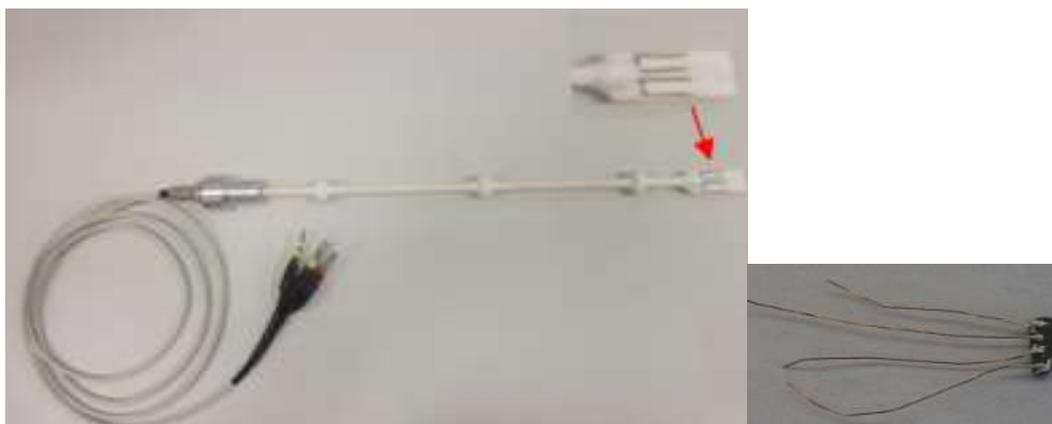
### 3.5. Medidas Magnéticas

Medidas de susceptibilidade magnética foram obtidas usando o equipamento “*Physical Property Measurement System*” (PPMS) da Quantum Design. Esse equipamento permite obter medidas de magnetização através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Todas as amostras foram caracterizadas através dessas medidas em função da temperatura  $5 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$  com aplicação de diferentes campos magnéticos e no modo *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC).

### 3.6. Medidas Elétricas

#### 3.5.1 - Resistividade Elétrica

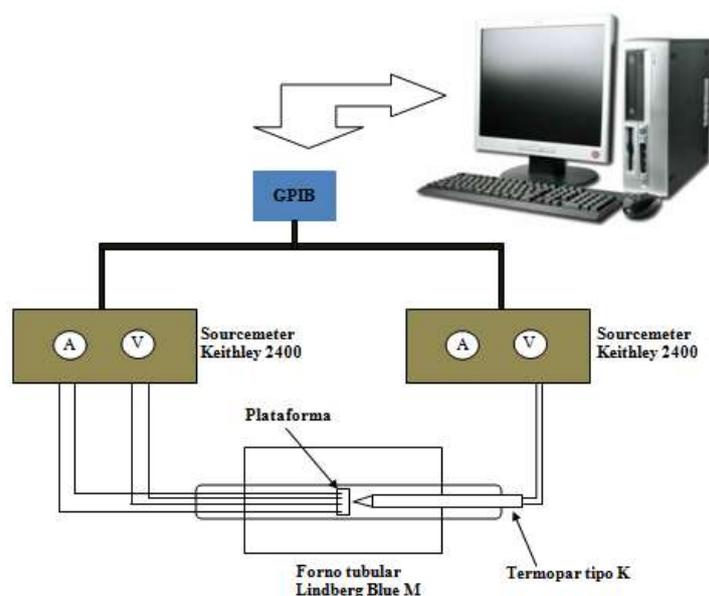
O mecanismo de transporte elétrico de todas as amostras produzidas nesse trabalho foi estudado através de medidas de resistividade elétrica *dc* em função da temperatura. Para isto, foi necessária a construção de um aparato capaz de medir resistividade elétrica em altas temperaturas. Um aspecto importante nessas medições é a preparação da amostra. Com o objetivo de obter pastilhas em forma de paralelepípedos, as amostras foram prensadas em alta pressão e sintetizadas em atmosfera inerte. Todas as medidas foram realizadas usando o método de quatro pontas em diferentes intervalos de temperatura. Foram utilizados quatro fios de cobre (ou platina) ultrafinos e tinta de prata para fazer os quatro contatos elétricos na amostra. Isto é mostrado na Fig. 3.5.1. Além disso, foi utilizada também tinta de prata para fazer a conexão entre os fios de cobre com o nikrotal 80. O porta-amostra foi construído de material cerâmico que além de isolante elétrico resiste altas temperaturas. Uma fotografia desse aparato é mostrada na Fig. 3.5.1.



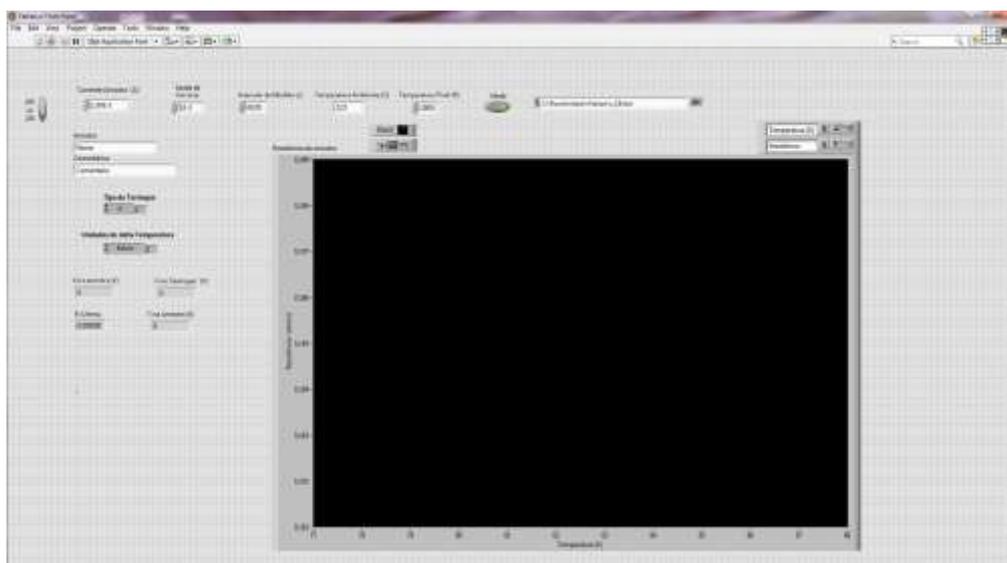
**Fig. 3.5.1-** Peça construída integralmente de cerâmica. A imagem inscrita mostra a plataforma onde se coloca a amostra e os quatro fios de nikrotal 80. No outro lado da peça, os quatro fios de nikrotal 80 são conectados com quatro contatos através de um flange. Fig. ao lado mostra os contatos elétricos realizados na amostra usando fios de cobre (ou platina) e tinta prata.

Como pode ser visto, a plataforma é conectada com uma flange através de quatro fios de nikrotal 80. Essa peça é colocada dentro de um tubo de quartzo, o qual é inserido em um forno tubular. Uma corrente elétrica contínua é aplicada nos contatos correspondentes aos fios mais externos. A voltagem produzida na amostra é medida nos contatos correspondentes aos fios mais internos. Posteriormente, essa voltagem é transformada em resistividade elétrica usando a lei de Ohm. Para a aplicação de corrente elétrica e medição da voltagem na amostra é usado um sourcemeter Keithley 2400 (SKI). No outro lado do forno, é colocado um termopar tipo K que serve para medir a temperatura. A voltagem no termopar é medida usando outro sourcemeter Keithley 2400 (SKII). Posteriormente, essa voltagem é convertida em temperatura. Usa-se uma placa GPIB para realizar a interface entre os instrumentos (SK1 e SK2) e o computador. Um desenho esquemático é mostrado na Fig. 3.5.2.

Para a visualização e controle da medida foi desenvolvido um programa usando a plataforma LabView. O painel de controle desse programa é mostrado na Fig. 3.5.3. Esse painel foi desenhado para visualizar os dados de entrada, os dados de saída e um gráfico que mostra a variação da resistência com a temperatura. Os principais dados de entrada requeridos para compilar o programa são: método de medida duas ou quatro pontas, corrente subministrada na amostra, intervalo de medida, ou seja, cada quanto tempo será armazenado um dado, caminho do arquivo onde os dados serão armazenados, e tipo do termopar. Os dados de saída consistem em: voltagem medida no termopar, temperatura estimada no termopar, voltagem medida na amostra e resistência estimada na amostra.



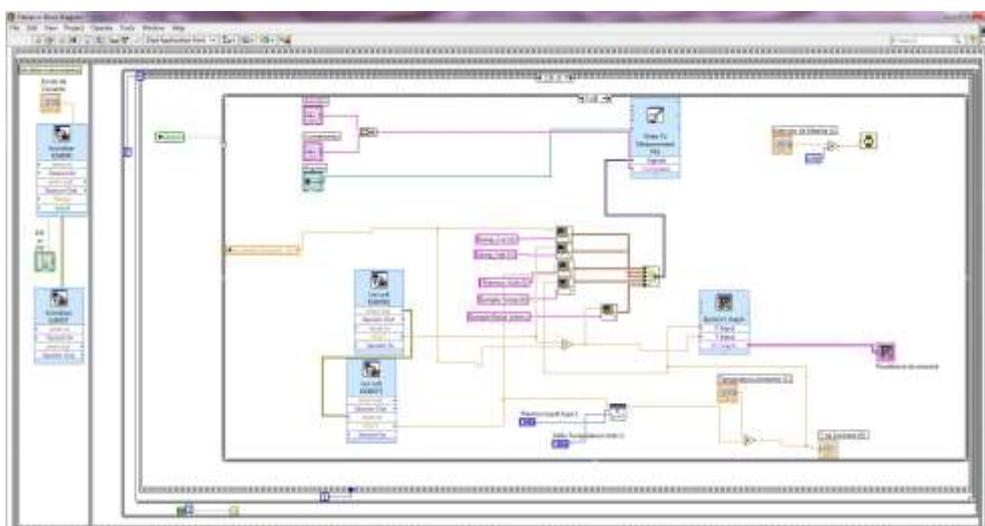
**Fig. 3.5.2-** Desenho esquemático da estação construída para realizar medidas de resistividade elétrica em altas temperaturas.



**Fig. 3.5.3 -** Painel de controle do programa LabView desenhado para obter as medidas de resistividade em função da temperatura.

As partes mais importantes do diagrama de bloco do programa desenhado são mostradas na Fig. 3.5.4. O lado esquerdo é o mesmo nos três painéis e serve para introduzir as configurações iniciais dos dois sourcemeter Keithley 2400 utilizados no experimento. Assim, o instrumento SKI é configurado para que funcione como fonte de corrente e medidor de voltagem e o instrumento SKII é configurado para que funcione somente como medidor de voltagem. Além disso, também são introduzidos outros parâmetros importantes dos sourcemeter Keithley 2400. Os mais importantes são: valor de *compliance*, escala da corrente, escala da voltagem, etc. O lado direito do painel é diferente e indica uma função específica no programa. No diagrama de

bloco define-se a corrente elétrica inserida no painel do controle que deverá passar pela amostra através do instrumento SK1. Na sequência, mede-se a voltagem na amostra com o mesmo instrumento SK1 e se obtém a resistência elétrica. Também necessita-se configurar o instrumento SK2 que deverá medir a voltagem no termopar. Além disso, um sub VI utilizado para converter a voltagem medida no termopar em temperatura é inserido no programa. Esse sub VI utiliza um polinômio correspondente ao tipo de termopar usado na medida. Neste caso, foi usado um termopar do tipo K. Adicionalmente, se utiliza os comandos *Write to Measurement file* e *Build XY Graph* para gerar o arquivo de saída e o gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura.



**Fig. 3.5.4** - Partes do digrama do bloco do programa LabView desenhado para obter as medidas de resistividade em função da temperatura.

### 3.5.2 - Espectroscopia de Impedância e Polarização Elétrica

As propriedades elétricas das nanopartículas  $\text{BiFeO}_3$  foram também estudadas através de medidas de espectroscopia de impedância  $Z(\omega)$  e de polarização elétrica. Para a obtenção dessas medidas é necessário a formação de um capacitor onde a amostra faz a função de dielétrico. Nesse sentido, as faces das amostras (pastilhas) em forma de paralelepípedo foram pintadas com tinta prata. Foram utilizados dois fios platina ultrafinos e tinta de prata para fazer os contatos elétricos em cada face da amostra. As medidas de espectroscopia de impedância foram obtidas utilizando um Impedancímetro, marca Solartron e modelo 1260A. As voltagens máximas usadas foram 1 e 3 V. O intervalo de frequências medido foi 10 mHz – 10 MHz. A espectroscopia de impedância tem se tornado uma ferramenta muito comum na pesquisa e desenvolvimento de materiais devido a que os resultados dessa técnica possibilitam a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes do

material, quando estes têm diferentes respostas em um determinado domínio de frequências. Por exemplo, é possível separar contribuições para a resistência elétrica dos grãos e contornos de grãos de materiais policristalinos.<sup>98</sup> Geralmente, os processos de transporte do contorno de grão estão associados com frequências baixas enquanto que as propriedades de transporte do grão estão associadas com frequências altas. O equipamento utilizado para as medidas de polarização elétrica em função da temperatura foi o Radiante Technologies, INC (PRECISION PREMIER II), modelo P-PM2. As medidas foram obtidas utilizando um sinal triangular *ac* a qual poder ser definida por dois parâmetros que podem ser escolhidos pelo usuário a voltagem máxima ( $V_0$ ) e o período ( $\tau$ ). As medidas foram realizadas mantendo um valor fixo para  $\tau$  e variando o valor da voltagem  $V_0$ . Na Fig. 3.5.5 mostra-se todo o aparato experimental utilizado.



**Fig. 3.5.5** - Equipamentos utilizados para as medições de resistividade elétrica, impedância e polarização elétrica.

## IV. Resultados e Discussão.

### 4.1. Estudo da Série $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse pelo estudo do mecanismo de transporte elétrico e das correlações magnéticas observadas em manganitas dopadas. Essas correlações magnéticas começam a se tornar pronunciadas em altas temperaturas.[17,18,19] Acredita-se que as correlações magnéticas dão origem as fases precursoras de todos os fenômenos que ocorrem em baixas temperaturas, tais como forte acoplamento *spin*-carga-orbital e o efeito de magnetorresistência colossal.[20,21,22,23] O conhecimento da natureza física dessas fases precursoras conduzirá a um melhor entendimento do rico diagrama de fases que apresentam esses compostos em baixas temperaturas.

Na grande maioria dos estudos realizados para descrever o mecanismo de transporte elétrico em altas temperaturas das manganitas, a resistividade elétrica é descrita pelo modelo de *hopping* de pequenos polarons. Nesses trabalhos, os regimes adiabático e não adiabático desse modelo, os quais foram descritos na seção II, são comumente utilizados. Certamente, uma transição de fase estrutural, a qual é acompanhada por uma alteração do regime não adiabático para o regime adiabático, tem sido observada em certos compostos.[99] No entanto, esses regimes divergem para alguns compostos, o que torna difícil a interpretação dos resultados experimentais.<sup>100,101,102,103,104,105</sup> Nesses casos, outros modelos que ajustam melhor os dados experimentais, juntamente com os seus mecanismos, são usualmente propostos.[101,102,103] Em alguns casos, pequenos desvios do modelo levam à proposição de outros mecanismos que tem uma origem física completamente diferente do que aquela do modelo de *hopping* de pequenos polarons. Por outro lado, as correlações magnéticas observadas em altas temperaturas são amplamente explicadas como devido à formação de *clusters* ferromagnéticos de curto alcance.[15] Dentro desses *clusters*, o mecanismo de dupla troca estaria operando, onde os elétrons  $e_g$  estão delocalizados, produzindo uma interação ferromagnética.[16]

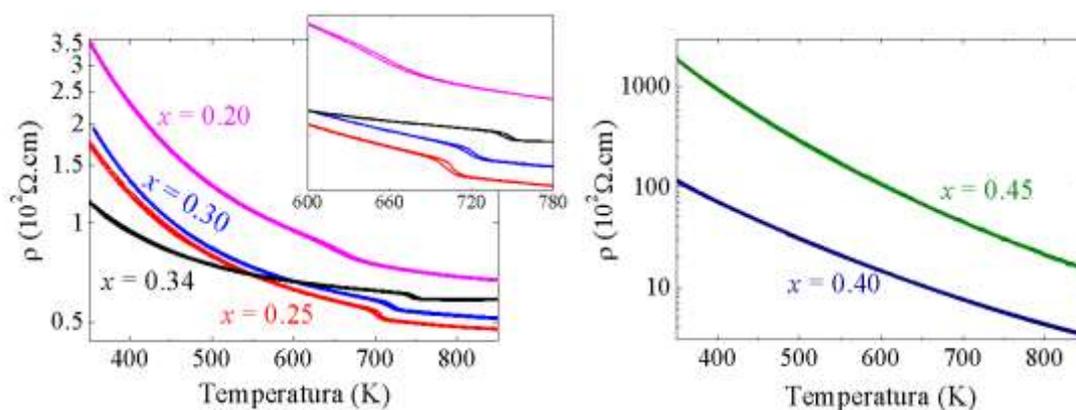
Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático das propriedades de transporte elétrico e magnéticas da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.20 < x < 0.45$ ). Essa série é interessante devido a que o modelo de *hopping* de pequenos polarons não é obedecido nos compostos com maior dopagem  $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ . O objetivo foi obter um melhor entendimento acerca do modelo que descreva os dados experimentais desses compostos. Além disso, todos os compostos apresentam um desvio da lei de Curie na fase paramagnética, sugerindo a presença de correlações magnéticas. Neste caso, o objetivo foi estudar a natureza dessas correlações

magnéticas. Em outras palavras, identificar o tipo de interação (troca, supertroca ou dupla troca) que governa a interação entre os íons magnéticos.

#### 4.1.1. Propriedades de Transporte Elétrico

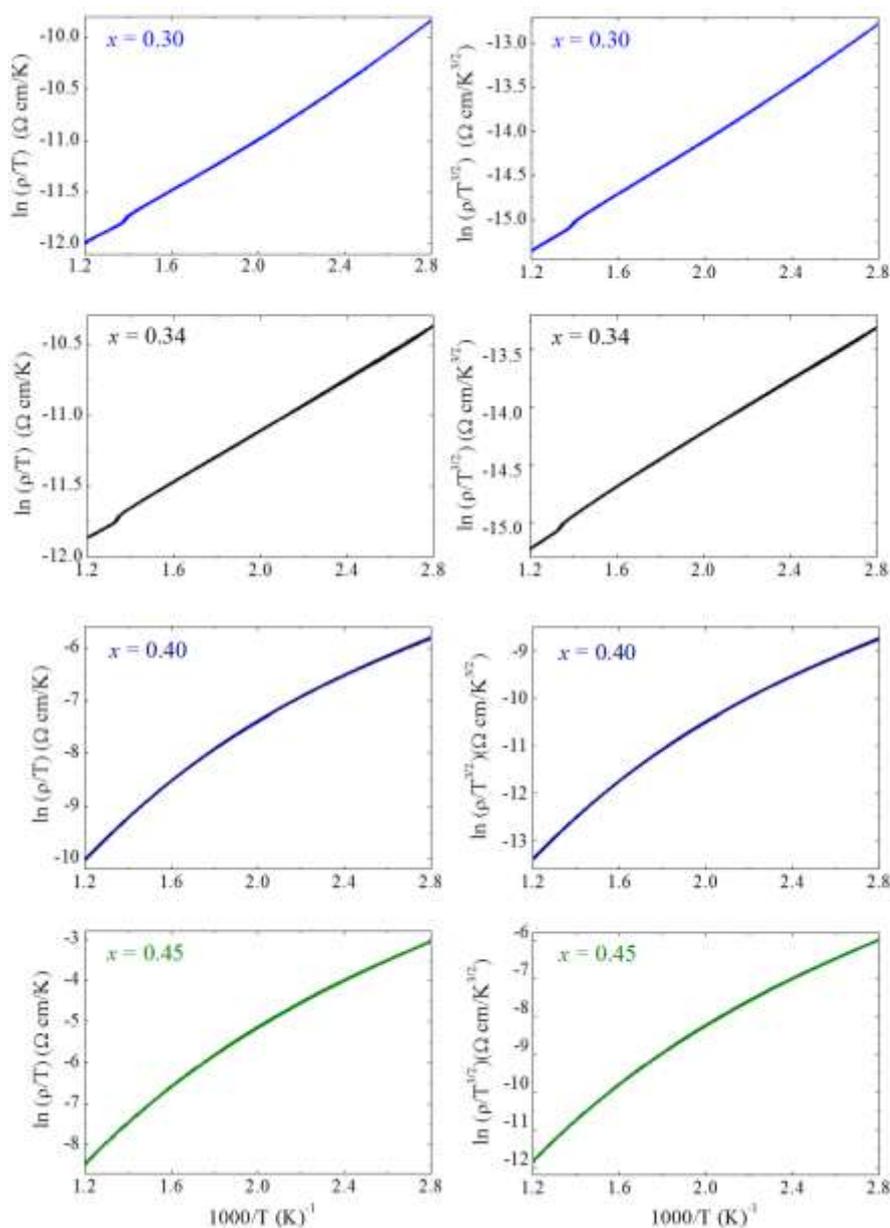
A série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ , experimenta uma transição de fase estrutural de romboédrica ( $R\bar{3}c$ ) para ortorrômbica ( $Pnma$ ) em altas temperaturas. Na Fig. 4.1.1 é mostrada, em escala logarítmica, a resistividade elétrica em função da temperatura para todas as amostras. Uma análise preliminar desses resultados indica um mecanismo de transporte termicamente ativado do tipo semicondutor, ou seja, quando a temperatura aumenta, a resistividade diminui. Nas amostras com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$  observa-se um comportamento de histerese térmica devido à transição estrutural - ortorrômbica para romboédrica. A temperatura de transição ( $T_{OR}$ ) varia com o aumento dos portadores de carga. Esse comportamento histerético não foi detectado através destas medidas nas amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$ , embora observada através de resultados de difração de raios x. Além disso, foi observado um aumento robusto da resistividade elétrica nas amostras com maior porcentagem de Ca ( $x = 0.40$  e  $0.45$ ). Esse aumento é da ordem de 100 vezes na amostra com  $x = 0.40$ , e da ordem de 1000 vezes na amostra com  $x = 0.45$ .

Uma análise bem detalhada indicou que o modelo de *hopping* de pequenos polarons é obedecido nos compostos com  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.34$ . Em particular, foi observado que para  $x = 0.30$  e  $0.34$ , o regime não adiabático é obedecido na fase  $Pnma$  abaixo de  $T_{OR}$  enquanto que o regime adiabático é ativado acima, na fase com grupo de simetria  $R\bar{3}c$ . [99] Na Fig. 4.1.2 são mostradas as curvas  $\ln(\rho/T^S)$  vs  $T^{-1}$  no regime adiabático ( $S = 1$ ) e não adiabático ( $S = 3/2$ ) para as amostras com  $x = 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ . Deve-se lembrar que de acordo com as equações (2.2) e (2.7), essas curvas devem apresentar um comportamento linear. Nota-se que o comportamento linear é observado somente nas amostras  $x = 0.30$  e  $0.34$  enquanto que para  $x = 0.40$  e  $0.45$  é observada uma curvatura pronunciada em todo o intervalo de temperatura medido. Esses resultados indicam que nos compostos  $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ , o modelo de *hopping* de pequenos polarons não é obedecido.



**Fig. 4.1.1-** Resistividade elétrica, em escala logarítmica, em função da temperatura para todas as amostras. O gráfico inscrito mostra o comportamento de histerese observado próximo à temperatura de transição estrutural  $T_{OR}$ .

Parte desses resultados foi obtido no final do mestrado e publicado recentemente por Ramirez *et al.*<sup>106</sup> Naquele trabalho foi mostrado que o aumento do parâmetro Grüneisen, observado nas amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$ , conduz a um aumento na frequência do fônon óptico, causando o aumento da resistividade elétrica e o desvio do modelo de *hopping* de pequenos polarons observado nesses compostos. No entanto, um estudo que envolva a proposição de um modelo teórico que descreva adequadamente o comportamento da resistividade elétrica desses compostos não foi realizado. Nesse cenário, o mecanismo de transporte elétrico das amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$  foi estudado através do regime não adiabático com termos de ordem superior. Por completeza e comparação, a resistividade elétrica das amostras com  $x = 0.30$  e  $0.34$  foram também ajustadas usando os dois enfoques: o regime não adiabático convencional descrito pela equação (2.7) e considerando termos de ordem superior (equação 4.4).



**Fig. 4.1.2-** Resistividade elétrica como função da temperatura no regime adiabático ( $S = 1$ ) e no regime não adiabático ( $S = 3/2$ ) para as amostras com  $x = 0.20, 0.25, 0.30$  e  $0.35$ .

Na busca de um modelo ou variação do mesmo que descreva o comportamento da resistividade elétrica desses compostos, o regime não adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons foi revisitado. Assim, foi realizado um estudo teórico-experimental desse regime tendo como resultado a sua generalização. Uma hipótese que poderia levar a falha na descrição dos resultados experimentais usando as equações (2.2) e (2.7) seria a condição  $\hbar\omega_k / k_B T \ll 1$ . Nesse sentido, tal aproximação foi desconsiderada no processo de resolução da equação que descreve a probabilidade de *hopping*:

$$W_T = \frac{J^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\pi}{\pi^{-1} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \operatorname{csc} h \left[ \frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right] dk} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{-1}{\pi} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \tanh \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right] dk \right\} \quad (4.1)$$

Essa equação foi resolvida considerando três termos na série da tangente hiperbólica que aparece na função exponencial com maior peso:

$$\tanh \left( \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right) = \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} - \frac{1}{3} \left( \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right)^3 + \frac{2}{15} \left( \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right)^5 \quad (4.2)$$

Essa série tem uma forte influência sobre a probabilidade de *hopping* e consideração de termos de ordem superior equivale a considerar valores pequenos de  $\hbar \omega / k_B T$ , mas com suficiente magnitude para que termos de ordem superior na tangente hiperbólica necessitem ser considerados. No entanto, o primeiro termo na série da cossecante hiperbólica ainda será muito maior do que os termos de ordem superior, de forma que eles podem ser desprezados. Assim, uma equação analítica para a probabilidade de *hopping* pode ser encontrada substituindo a equação (4.2) em (4.1). Para a primeira integral no denominador da equação (4.1) tem-se:

$$I_1 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \operatorname{csc} h \left[ \frac{\hbar \omega_k}{2k_B T} \right] dk = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi 2\gamma_k \omega_k^2 \left[ \frac{2k_B T}{\hbar \omega_k} \right] dk$$

$$I_1 = \frac{4k_B T}{\hbar \pi} \int_0^\pi \gamma_k \omega_k dk = \frac{8E_a k_B T}{\hbar^2}$$

A integral dentro da função exponencial pode-se resolver da seguinte forma:

$$I_2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi 2\gamma_k \tanh \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right] dk = \frac{-2}{\pi} \int_0^\pi \gamma_k \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right] dk \\ + \frac{2}{3\pi} \int_0^\pi \gamma_k \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right]^3 dk - \frac{4}{15\pi} \int_0^\pi \gamma_k \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right]^5 dk$$

Introduzindo a definição da energia de ativação (equação 2.6) na primeira integral, obtém-se:

$$I_2 = -\frac{E_a}{k_B T} + \frac{2}{3\pi} \int_0^\pi \gamma_k \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right]^3 dk - \frac{4}{15\pi} \int_0^\pi \gamma_k \left[ \frac{\hbar \omega_k}{4k_B T} \right]^5 dk$$

Aqui, usa-se a definição do parâmetro  $\gamma_k$  (equação 2.4) e  $\omega_k^2 = \omega_0^2 + \omega_1^2 \cos k$ :

$$I_2 = -\frac{E_a}{k_B T} + \frac{\hbar^2 A^2}{192M\pi k_B^2 T^3} \int_0^\pi (1 - \cos k) dk - \frac{2\hbar^4 A^2}{15360M\pi k_B^5 T^5} \int_0^\pi \omega_k^2 (1 - \cos k) dk$$

$$I_2 = -\frac{E_a}{k_B T} + \frac{\hbar^2 A^2}{192M\pi k_B^2 T^3} - \frac{2\hbar^4 A^2}{15360M\pi k_B^5 T^5} (2\omega_0^2 - \omega_1^2)$$

Assim, a média térmica da probabilidade de *hopping* é descrita pela equação:

$$W_T = \frac{J^2}{\hbar^2} \left[ \frac{2\pi\hbar^2}{8E_a k_B T} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{-E_a}{k_B T} + \frac{C}{T^3} - \frac{D}{T^5} \right\}$$

onde os parâmetros  $C$  e  $D$  são descritos por:

$$C = \frac{A^2 \hbar^2}{192Mk_B^3} \quad (4.3a)$$

$$D = \frac{A^2 \hbar^4}{15360Mk_B^5} (2\omega_0^2 - \omega_1^2) \quad (4.3b)$$

Neste ponto deve-se lembrar que a constante  $A$  está relacionada com a energia de interação local elétron-molécula  $E(x_n)$  e com a energia de ligação  $E_p$ . Além disso, de acordo com as equações (2.4) e (2.6), a energia de ativação é também diretamente proporcional à constante  $A$ . Portanto, considerando termos de ordem superior, a resistividade elétrica pode ser descrita como:

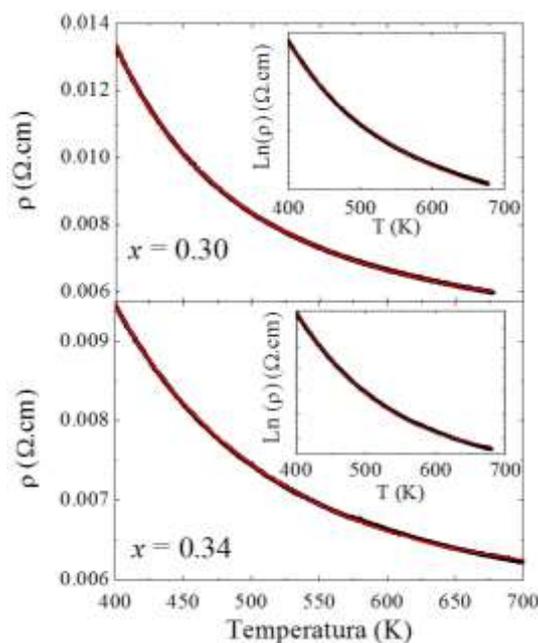
$$\rho(T) = \rho_0 T^{3/2} \exp \left\{ \frac{E_a}{k_B T} - \frac{C}{T^3} + \frac{D}{T^5} \right\} \quad (4.4)$$

onde  $\rho_0$  é ainda descrito pela equação (2.8). No entanto, a autoconsistência das equações (4.4) e (2.8), requiere que:

$$\Omega_0 = \frac{k_B T}{na^2 e^2 \rho(T)} \exp \left\{ \frac{E_a}{k_B T} - \frac{C}{T^3} + \frac{D}{T^5} \right\} \quad (4.5)$$

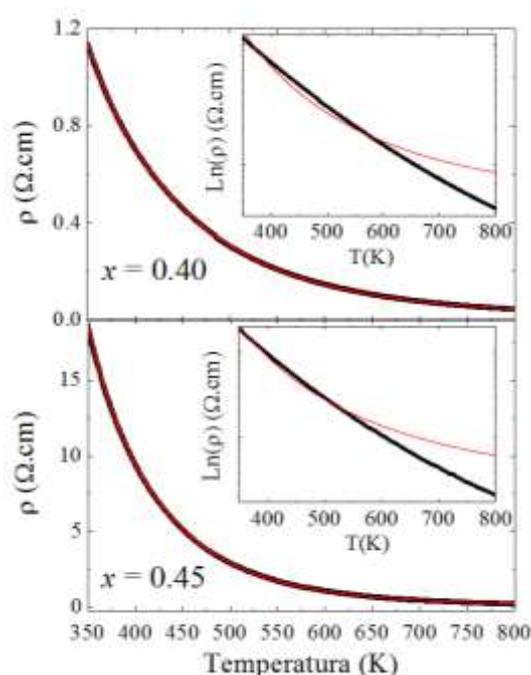
Note que dois novos termos aparecem na probabilidade de *hopping*, resistividade elétrica e frequência de *hopping*:  $C/T^3$  e  $D/T^5$ . De acordo com a equação (4.3), ambos os termos são proporcionais à constante  $A$ . Essa constante depende de  $E(x_n)$ ,  $E_p$  e  $E_a$ . Assim, os termos  $C/T^3$  e  $D/T^5$  serão importantes quando  $E(x_n)$ ,  $E_p$  e  $E_a$  sofram um aumento drástico devido a, por exemplo, dopagem ou desordem, causando um aumento no valor da resistividade elétrica. Além disso, pode-se notar também que o termo  $D/T^5$  será influenciado quando a frequência do modo óptico característico ( $\omega_0$ ) e/ou o acoplamento entre modos normais de vibração ( $\omega_1$ ) assumam valores significativos.

Na Fig. 4.1.3 é mostrado o ajuste usando a equação (4.4) para a resistividade elétrica das amostras com  $x = 0.30$  e  $0.34$ . Nos gráficos inscritos, mostra-se o ajuste usando a equação (2.7). Observa-se que a resistividade elétrica é bem descrita por ambas as equações. Os valores da energia de ativação  $E_a$  encontrados do ajuste com a equação (2.7) são 132(5) meV e 100(5) meV para  $x = 0.30$  e  $0.34$ , respectivamente. Por outro lado, Os valores de  $E_a$  obtidos do ajuste usando os termos de ordem superior são 128(4) meV e 111(4) meV. Esses resultados sugerem que para compostos onde o valor de resistividade elétrica é pequeno, a aplicação dos termos de ordem superior tem pouca influencia sobre o ajuste dos dados experimentais.



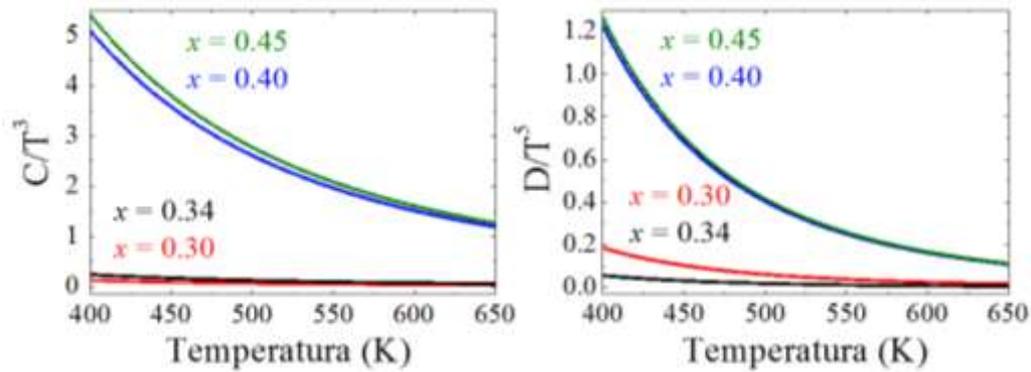
**Fig. 4.1.3-** Resistividade elétrica em função da temperatura para  $x = 0.30$  e  $0.34$ . As linhas vermelhas representam o ajuste considerando termos de ordem superior. Os gráficos inscritos mostram o ajuste usando a equação (2.7).

Na Fig. 4.1.4 é mostrado o ajuste usando a equação (4.4) para a resistividade elétrica das amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$ . Os gráficos inscritos mostram claramente que a resistividade elétrica dessas amostras não é descrita pelo regime não adiabático convencional como também mostrado na Fig. 4.1.2. Por outro lado, o ajuste usando o regime não adiabático com termos de ordem superior resulta ser mais preciso. Esses resultados indicam que os termos de ordem superior são importantes na descrição do mecanismo de transporte elétrico de amostras onde o valor de resistividade elétrica é alto. Isto será discutido detalhadamente mais para frente.

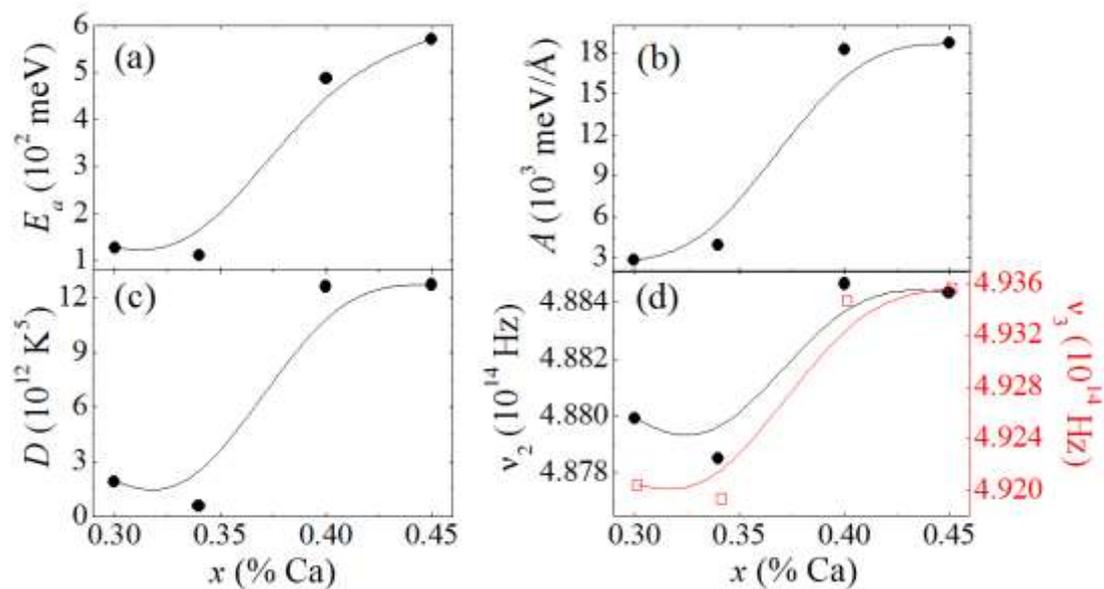


**Fig. 4.1.4-** Resistividade elétrica em função da temperatura para  $x = 0.40$  e  $0.45$ . As linhas vermelhas representam o ajuste considerando termos de ordem superior. Os gráficos inscritos mostram o ajuste usando a equação (2.7).

Com objetivo de entender essas observações, um estudo da dependência com a temperatura dos termos  $C/T^3$  e  $D/T^5$  foi realizado. Os resultados são mostrados na Fig. 4.1.5. Observa-se que os valores de  $C/T^3$  e  $D/T^5$  são maiores para as amostras com maior dopagem. Adicionalmente, os valores dos dois termos tendem rapidamente para zero tornando-se menos significativos no regime de baixa resistividade (menor dopagem e/ou altas temperaturas). Esses resultados explicam porque a resistividade elétrica das amostras com menor dopagem pode ser descrita pelo regime não adiabático sem considerar os termos de ordem superior, ou seja,  $C/T^3 \sim D/T^5 \sim 0$ .



**Fig. 4.1.5-** Dependência com a temperatura dos termos  $C/T^3$  e  $D/T^5$  para todas as amostras estudadas.



**Fig. 4.1.6-** Os valores de  $E_a$ ,  $A$ ,  $D$  e das frequências dos modos de vibração *bending* ( $v_2$ ) e *stretching* ( $v_3$ ) como função dos portadores de carga.

Os valores de  $E_a$ ,  $A$  e  $D$  obtidos do ajuste são mostrados na Fig. 4.1.6. Todos os parâmetros exibem um aumento nas amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$ . O aumento de  $A$ , implica um aumento na energia de interação local elétron - molécula e na energia de ligação do polaron. Adicionalmente, o aumento de  $E_a$  indica que os portadores de carga tornam-se mais localizados resultando na grande resistividade elétrica observada nessas amostras. Por outro lado, os parâmetros obtidos do ajuste podem também proporcionar acesso às frequências  $\omega_0$  e  $\omega_1$  que definem as frequências vibracionais  $\omega_k$ . A equação (2.6) pode ser resolvida assumindo que  $\omega_0 > \omega_1$  e obter o seguinte resultado:

$$E_a = \frac{A^2}{2M} \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 + \sqrt{\omega_0^4 - \omega_1^4}} \right) \quad (4.6)$$

Combinando as equações (4.3a), (4.3b) e (4.6), é possível determinar as frequências  $\omega_0$  e  $\omega_1$  em função dos parâmetros  $E_a$ ,  $C$  e  $D$ . O resultado é a seguinte equação quadrática:

$$4\omega_0^4 + b\omega_0^2 + c = 0 \quad (4.7)$$

onde  $b = 2N - 4L$  e  $c = L^2 + N^2$ , com  $L \equiv (80k_B^2 / \hbar^2)(D/C)$  e  $N \equiv (96k_B^3 / \hbar^2)(C/E_a) - L$ . Resolvendo a equação (4.7) para  $\omega_0$ , a frequência  $\omega_1$  pode ser obtida usando a igualdade:  $\omega_1^2 = 2\omega_0^2 - L$ . As quatro soluções de (4.7) são:

$$\omega_0 = \pm \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{-b + \sqrt{b^2 - 16c}} \quad (4.8a)$$

$$\omega_0 = \pm \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{-b - \sqrt{b^2 - 16c}} \quad (4.8b)$$

Usando os valores de  $E_a$ ,  $C$  e  $D$ , é possível resolver as equações (4.8a) e (4.8b). Das quatro possíveis soluções, somente uma produz valores reais e positivos para as frequências  $\omega_0$  e  $\omega_1$ . Assim, os valores calculados para  $x = 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$  são  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 9.177 \times 10^{13}$  Hz,  $3.538 \times 10^{13}$  Hz,  $4.985 \times 10^{13}$  Hz e  $4.859 \times 10^{13}$  Hz e  $\nu_1 = \omega_1/2\pi = 9.175 \times 10^{13}$  Hz,  $3.438 \times 10^{13}$  Hz,  $4.772 \times 10^{13}$  e  $4.668 \times 10^{13}$  Hz, respectivamente. Note que para todas as concentrações  $x$ , os valores de  $\omega_1$  são muito próximos de  $\omega_0$ , indicando que o acoplamento entre os modos vibracionais locais desempenha um papel importante na dinâmica de transporte das manganitas estudadas. Um método alternativo para obter informação sobre a ordem de magnitude das frequências  $\omega_0$  e  $\omega_1$  é dividir a equação (4.3a) pela (4.3b), obtendo-se:

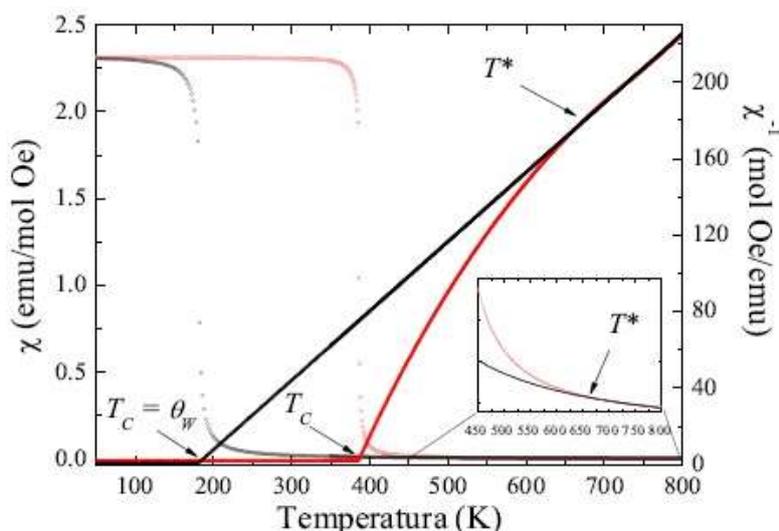
$$\omega^* = \sqrt{\frac{80k_B^2 D}{\hbar^2 C}} \quad (4.9)$$

onde  $\omega^* = \sqrt{2\omega_0^2 - \omega_1^2}$  contêm as contribuições de  $\omega_0$  e  $\omega_1$ . Os valores obtidos para  $\omega^*$  são  $5.765 \times 10^{14}$  Hz e  $2.239 \times 10^{14}$  Hz para  $x = 0.30$  e  $0.45$ , respectivamente. No limite de modos normais desacoplados ( $\omega_0 \approx \omega_1$ ), usando a equação (4.9), pode-se obter que  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 9.175 \times 10^{13}$  Hz e  $5.039 \times 10^{13}$  Hz para  $x = 0.30$  e  $0.45$ , respectivamente. Os valores das frequências dos modos de vibração *bending* ( $\nu_2$ ) e *stretching* ( $\nu_3$ ), foram obtidos por espectroscopia Raman<sup>106</sup> e são mostrados na Fig. 4.1.6(d). Note que as frequências obtidas a partir da análises da resistividade elétrica – uma propriedade macroscópica – são muito próximas que aquelas obtidas por

espectroscopia Raman, apesar de que nossa estimativa para a frequência  $\omega_0$  em  $x = 0.45$  é substancialmente menor que em  $x = 0.30$ , enquanto que Fig. 4.1.6(d) indica que em  $x = 0.45$ , essa frequência é ligeiramente maior em  $x = 0.30$ . É razoável obter variações nesses valores devido a dificuldade em levar em conta contribuições do contorno do grão em nossas medidas de resistividade elétrica dc. Além disso, foi calculada também a frequência de *hopping*  $\Omega_0$  em temperatura ambiente usando a equação (4.5). O valor de  $n$  foi obtido usando  $n = (2/V)x(1-x)$  onde  $V$  é o volume da cela unitária. A distância de *hopping*  $a$  foi assumida ser a separação mais próxima entre os íons de Mn. Os valores encontrados para  $\Omega_0$  estão no intervalo de  $1.51 - 7.10 \times 10^{14}$  Hz sendo muito próximos aos valores de  $\omega^*$ . Esses resultados corroboram a aplicabilidade da equação (4.4).

#### 4.1.2. Correlações Magnéticas na Fase Paramagnética

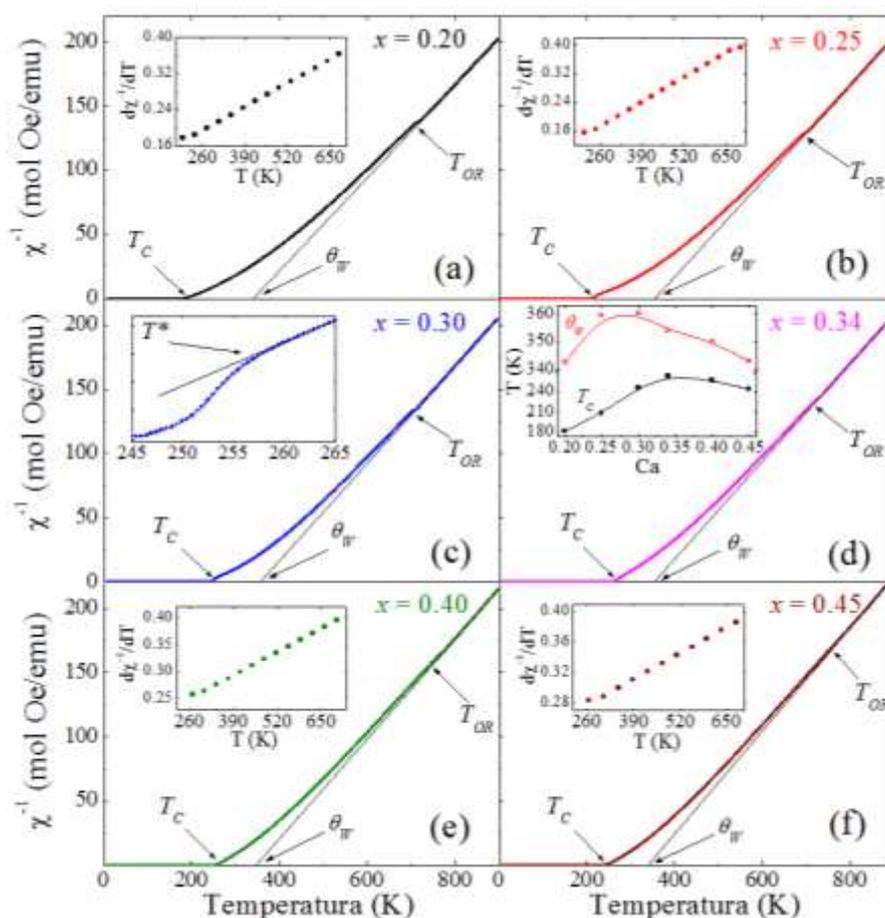
Nesta seção será apresentado uma análise acerca das correlações magnéticas presentes na fase paramagnética do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ . Isto foi feito através de um estudo sistemático do momento magnético efetivo em função dos portadores de carga e da temperatura. Na Fig. 4.1.7, é mostrada uma simulação de duas curvas de susceptibilidade magnética ilustrando a ordem ferromagnética (FM) de curto alcance, embebida numa matriz paramagnética (PM). Ambas as curvas foram simuladas usando a lei de Curie-Weiss. No entanto, para a curva de cor vermelha foi assumido que a constante de Curie depende da temperatura:  $C \sim T^{1/2}$ . Duas transições de fase ferromagnética são simuladas: a primeira corresponde a uma transição FM convencional onde a lei de Curie Weiss é obedecida enquanto que a segunda curva representa o cenário onde a ordem de curto alcance aparece em altas temperaturas  $T^* > T_C$ . De acordo com esse cenário, os clusters ferromagnéticos, os quais são formados mediante a interação de dupla troca, possuem *spins gigantes* e susceptibilidade magnética grande em comparação com aquela onde as correlações magnéticas desaparecem (ver gráfico inscrito na Fig. 4.1.7).



**Fig. 4.1.7-** Susceptibilidade magnética simulada e o seu inverso como função da temperatura. A curva preta representa uma transição FM convencional onde a lei de Curie – Weiss é obedecida. A curva vermelha simula também uma transição FM, mas com a presença de ordenamento de curto alcance, formado via o mecanismo de dupla troca, aparecendo em altas temperaturas  $T^*$ .

A lei de Curie – Weiss indica que a susceptibilidade magnética no estado PM deve exibir uma dependência linear com a temperatura como simulado na Fig. 4.1.7 (curva preta). Na Fig. 4.1.8 é revelado claramente que tal comportamento linear é observado somente acima da transição de fase estrutural em todas as amostras. Esse resultado sugere que os íons de  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$  estão totalmente livres na fase romboédrica. O valor esperado do momento magnético efetivo ( $p_{eff}$ ) para íons não interagentes é dado pela equação (4.7) quando  $n = 0$ . Os valores de  $p_{eff}$  obtidos do ajuste linear estão em excelente concordância com o esperado para spins não interagentes (Fig. 4.1.7 – símbolos quadrados). Abaixo de  $T_{OR}$ , foi observada uma curvatura pronunciada na curva  $\chi^{-1}$  versus  $T$  desviando do comportamento previsto pela lei de Curie – Weiss. Esse comportamento revela a existência de correlações magnéticas entre os íons de Mn. Interessantemente, o comportamento observado na Fig. 4.1.8 é muito diferente daquele mostrado na Fig. 4.1.7. Primeiro, o inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) aumenta com a diminuição da temperatura ao invés de diminuir devido à presença de entidades FM com maior susceptibilidade magnética como representado na Fig. 4.1.7. Segundo, a temperatura de Curie  $T_C$  é menor que a temperatura de Weiss ( $T_C < \theta_w$ ). Esse resultado indica que a intensidade do campo molecular, o qual mede o efeito de ordenamento do sistema devido à interação de troca magnética microscópica, tem sido diminuído em contraste com o simulado na Fig. 4.1.7. Como será discutido mais à frente, o efeito da presença de ordenamento magnético de curto alcance influenciando a susceptibilidade magnética da mesma

forma como a simulada na Fig. 4.1.7 é observado somente perto de  $T_C$  como mostrado no gráfico inscrito da Fig. 4.1.8(c).



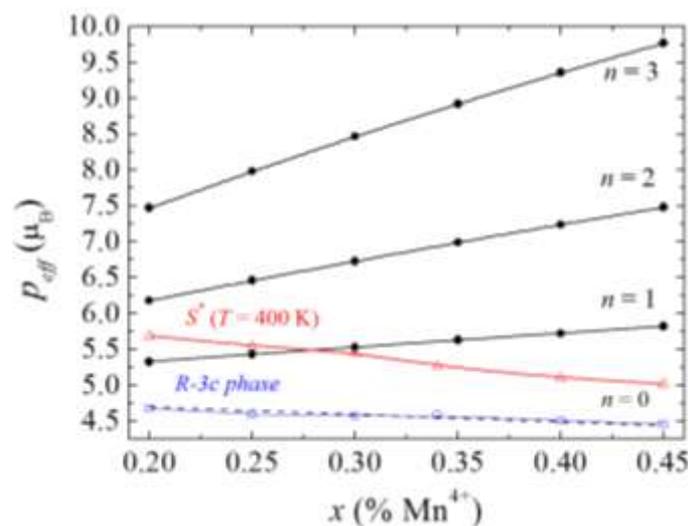
**Fig. 4.1.8-** Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para todas as amostras. A derivada  $d\chi^{-1}/dT$  confirma que o coeficiente angular  $A(T)$  depende da temperatura abaixo de  $T_{OR}$ . O gráfico inscrito de  $x = 0.30$  mostra o comportamento da susceptibilidade próximo a  $T_C$ . O gráfico inscrito de  $x = 0.34$  mostra  $T_C$  e  $\theta_w$  como função de Ca.

O atual entendimento da ordem magnética de curto alcance na fase PM leva em conta que a presença dos elétrons dentro dos *clusters* envolve um processo de dupla troca local onde os elétrons  $e_g$  estão delocalizados.<sup>2</sup> Por exemplo, de acordo com A. Daoud-Aladine *et. al.*,<sup>16</sup> a estrutura magnética na fase PM dessa série é composta por dímeros  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , com  $S = 7/2$ , momento efetivo médio dado por  $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} = 7.94\mu_B$ , e susceptibilidade magnética relativamente grande. Nesse cenário, o momento efetivo médio deve aumentar com a concentração de buracos, devido a que mais íons de  $Mn^{4+}$  estarão disponíveis para a transferência de elétrons localizados nos íons  $Mn^{3+}$ . Adicionalmente, o número de íons de  $Mn^{4+}$  acoplados com  $Mn^{3+}$ , ou seja, a configuração ótima (a razão de pares  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , 1/1, 1/2, 1/3) para estabelecer um *cluster* magnético e a sua evolução com a temperatura, pode revelar resultados importantes. Seguindo essa ideia, apresenta-se uma equação

que descreve o momento magnético efetivo produzido pela mistura de *clusters* FM, os quais são formados via dupla troca com diferentes configurações de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , e dos íons de  $Mn^{3+}$  restantes. Foi assumido que o  $Mn^{4+}$  nucleia a formação dos *clusters*:

$$p_{eff} = g\sqrt{x(S_1 + nS_2)(S_1 + nS_2 + 1) + (1 - x - nx)S_2(S_2 + 1)} \quad (4.7)$$

onde  $S_1 = 3/2$  e  $S_2 = 2$  é o spin para  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ , respectivamente,  $n$  é o numero de  $Mn^{3+}$  acoplados ao  $Mn^{4+}$  formando um cluster e  $(S_1 + nS_2)$  é o novo valor do spin de um cluster FM. O primeiro termo dentro da raiz quadrada é a contribuição do cluster magnético enquanto que o segundo termo corresponde à contribuição da parte restante de  $Mn^{3+}$ . Por exemplo, quando  $n = 0$  não existe a formação de cluster e os íons ( $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ ) estão livres;  $n = 1$  corresponde a clusters constituídos por dímeros de  $Mn^{4+} - Mn^{3+}$ ;  $n = 2$  os clusters são formados por trímeros  $Mn^{3+} - Mn^{4+} - Mn^{3+}$ , etc. Na Fig. 4.1.8 são mostrados os valores de  $p_{eff}$  (círculos sólidos) calculados usando a equação (4.7) para diferentes configurações ( $n = 0, 1, 2$  e  $3$ ) e como função da concentração de buracos ( $Mn^{4+}$ ). Note que o momento magnético efetivo aumenta com  $x$  para configurações com  $n \neq 0$  em concordância com o esperado. Um resultado importante revelado na Fig. 4.1.9 é a grande concordância entre o valor do momento efetivo médio medido com aquele esperado para  $n = 0$  (íons livres) na fase romboédrica.



**Fig. 4.1.9-** O momento magnético efetivo esperado e induzido por clusters FM, para  $n = 1, 2$  e  $3$ , como função da concentração de buracos, sugerido pela equação (4.7). As linhas tracejadas indicam o  $p_{eff}$  esperado para íons livres ( $n = 0$ ). Símbolos quadrados são os valores experimentais de  $p_{eff}$  obtidos na fase  $R\bar{3}c$ . Símbolos triângulos são os valores de  $S^*$  obtidos experimentalmente na fase ortorrômbica em  $T = 400$  K.

Voltando à análise dos resultados experimentais, a Fig. 4.1.8 mostra claramente uma curvatura pronunciada em  $\chi^{-1}$  versus  $T$  abaixo de  $T_{OR}$  indicando um

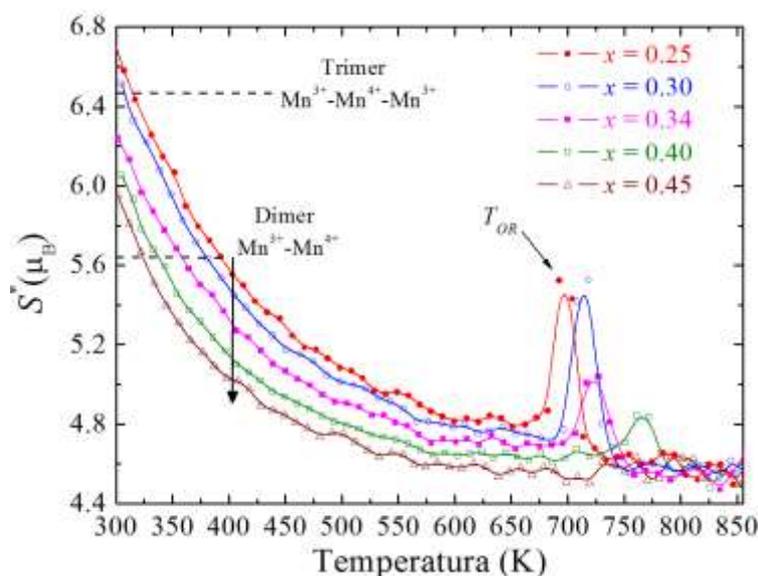
desvio do estado PM convencional. Esse comportamento revela que a constante de Curie é dependente da temperatura  $C(T)$ . Assim, com objetivo de obter informação sobre a natureza das interações magnéticas dos íons de Mn na fase ortorrômbica, um estudo empírico do comportamento de  $C(T)$  foi realizado. Nesse sentido, a susceptibilidade magnética na fase ortorrômbica ( $1.1T_C < T < T_{OR}$ ) foi redefinida como:

$$\chi(T) \equiv \frac{C(T)}{T - \theta_w} \quad (4.8)$$

Conseqüentemente, o parâmetro  $C(T)$  foi relacionado com um momento magnético efetivo global ( $S^*$ ),  $C(T) = nS^*/3k_B$ . É importante salientar que nesta definição empírica,  $S^*$  não é o momento magnético de spin convencional, mas sim um momento magnético geral que engloba todas as possíveis contribuições/correlações magnéticas de qualquer natureza. Esse parâmetro magnético geral é dependente da temperatura como empiricamente imposto por  $C(T)$ . O comportamento de  $S^*(T)$  junto com a sua natureza microscópica são muito importantes para o entendimento das propriedades físicas nesse sistema fortemente correlacionado. Assim, o parâmetro  $S^*(T)$  foi estudado empiricamente usando o valor experimental do coeficiente angular  $A(T) = 1/C(T)$  da curva  $\chi^{-1}$  versus  $T$  como:

$$S^*(T) \equiv \sqrt{\frac{3k_B}{n}} \sqrt{\frac{1}{A(T)}} \quad (4.9)$$

onde  $S^*(T)$  é dado em unidades de  $\mu_B$  e  $A(T)$  é empiricamente obtido usando  $A(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{d\chi^{-1}}{dT}$ . Na Fig. 4.1.10 é apresentado o parâmetro  $S^*(\mu_B)$  como função da concentração de portadores de carga e da temperatura. É importante enfatizar que acima de  $T_{OR}$ , onde a lei de Curie-Weiss é obedecida, foi observado que  $S^*(\mu_B) = p_{eff}(\mu_B)$  estando em total concordância com o esperado para íons livres  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ . Acredita-se que esta concordância proporciona um bom suporte para a análise realizada abaixo de  $T_{OR}$  usando as equações 4.8 e 4.9.

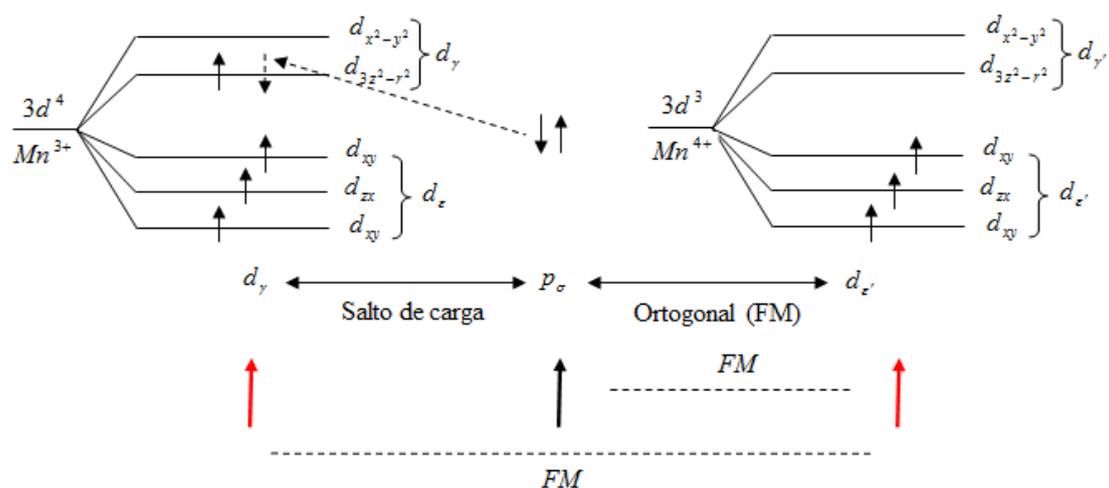


**Fig. 4.1.10-**  $S^*$  ( $\mu_B$ ) como função da temperatura e da concentração de portadores de carga. A seta indica a diminuição de  $S^*$  ( $\mu_B$ ) em  $T = 400$  K. As linhas tracejadas indicam os supostos valores para dímeros e trímeros.

A observação mais importante extraída desses resultados experimentais, Fig. 4.1.10, é que  $S^*$  diminui com o aumento da quantidade de íons de  $Mn^{4+}$  em todo o intervalo de temperatura. Por exemplo, o valor de  $S^*(T = 400K)$  diminui de 5.69, 5.55, 5.45, 5.27, 5.10 até 5.02  $\mu_B$  quando íons de  $Mn^{4+}$  são introduzidos no sistema (mostrado na Fig. 4.1.9). Esse resultado revela que qualquer entidade magnética formada, com spin grande devido à introdução de buracos, não está presente no sistema. Em vez disso, a evolução de  $S^*$  segue a mesma tendência observada para íons livres. Isto é devido ao fato de que o  $Mn^{4+}$  possui um momento de spin menor que aquele do  $Mn^{3+}$  (ver Fig. 4.1.9). Além disso, os valores gerais de  $S^*$  são menores que o mínimo valor para a formação de um dímero. Por exemplo, o mínimo valor de formação do dímero ( $n = 1$ ) para  $x = 0.25$  é 5.43  $\mu_B$  enquanto que para um trímero é 6.46  $\mu_B$ . De acordo com a Fig. 4.1.10, esses valores são atingidos somente em baixas temperaturas. Acredita-se que esse cenário ocorra em  $T^*$  que, neste caso particular, é próximo a  $T_C$  (ver gráfico inscrito na Fig. 4.1.8(c)). Se a formação de um dímero ou trímero fosse o caso, uma variação em  $S^*$  em uma dada temperatura deveria marcar o acoplamento dos íons e se observaria um desvio nos dados experimentais. Esse desvio não é observado na Fig. 4.1.10, ao invés um aumento monotônico é observado quando  $T$  é diminuído desde  $T_{OR}$  até  $1.1T_C$ . A evolução de  $S^*$  e como os *clusters* evoluem com a variação da temperatura também deveria depender da concentração de portadores de carga. Por outro lado, o valor da derivada do coeficiente angular ( $d^2\chi^{-1}/dT^2$ ) diminui de 5.3, 4.8, 3.4, 3.3 até 2.6  $\times 10^{-4}$  mol Oe/emu K<sup>2</sup>, com a introdução de portadores de carga no sistema, indicando um enfraquecimento da força

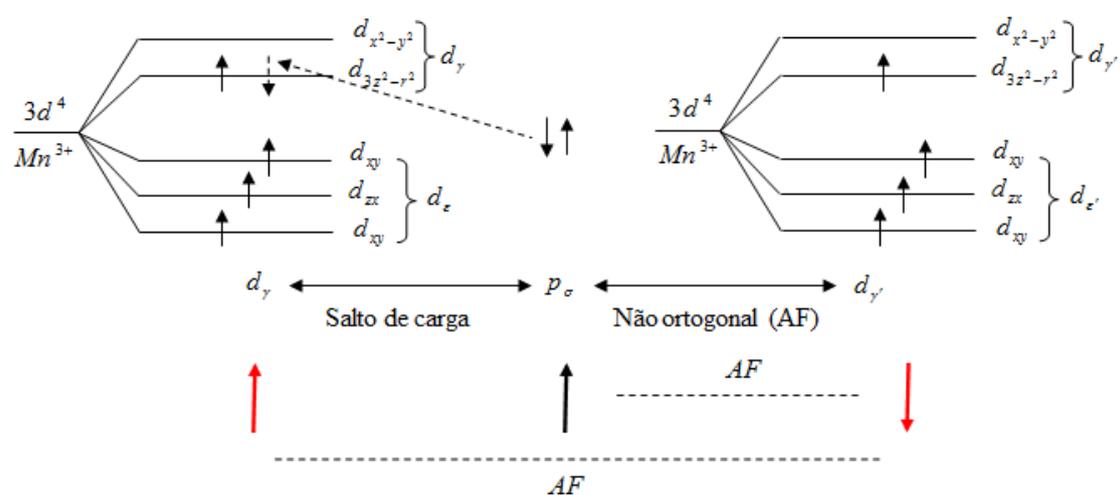
de interação magnética. Assim, pode-se concluir que o desvio da lei de Curie – Weiss não pode ser explicada através da existência de *clusters* ferromagnéticos de curto alcance devido ao mecanismo de dupla troca. É importante salientar que E. S. Bozin *et. al.*<sup>107</sup> sugeriram que o estado PM da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $0 < x < 0.50$ , não pode ser interpretada simplesmente como um estado polarônico. Os autores explicaram os seus resultados num cenário homogêneo onde a densidade eletrônica é uniformemente distribuída sobre todos os sítios de Mn.

Os resultados experimentais mostrados acima podem ser explicados considerando a presença de interações do tipo supertroca onde o elétron  $e_g$  está totalmente localizado sobre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  independentemente da presença de  $\text{Mn}^{4+}$ . P. W. Anderson<sup>108</sup> introduziu o caráter covalente da ligação cátion-ânion levando em conta a hibridização dos orbitais localizados  $3d$  e  $p$ . Como explicado na seção II, os ordenamentos magnéticos resultantes das interações dos íons de Mn podem ser estudados através das regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).<sup>109</sup> A Fig. 4.1.11 exemplifica o ordenamento magnético resultante da interação de supertroca da ligação  $\text{Mn}^{3+} (3d^4) - \text{O} (2p) - \text{Mn}^{4+} (3d^3)$  na configuração de  $180^\circ$ . No íon de  $\text{Mn}^{3+}$ , a degenerescência de ordem cinco que possuem os orbitais  $d$ , é totalmente quebrada através da ação combinada do campo cristalino e do efeito Jahn Teller. De acordo com as regras GKA, o orbital  $p_\sigma$  é ortogonal aos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , e não ortogonal com os orbitais  $d_{3z^2-r^2}$  e  $d_{x^2-r^2}$ . Assim, uma ligação covalente parcial pode ser formada entre  $p_\sigma$  e  $d_{3z^2-r^2}$  ou entre  $p_\sigma$  e  $d_{x^2-r^2}$ . Como o orbital  $d_{3z^2-r^2}$  corresponde a um estado de menor energia que aquele do orbital  $d_{x^2-r^2}$ , o elétron que está com spin para baixo no orbital  $p_\sigma$  “salta” para o orbital  $d_{3z^2-r^2}$  do íon de  $\text{Mn}^{3+}$ . O elétron restante no orbital  $p_\sigma$  (com spin para acima), que é ortogonal ao orbital  $d_{3z^2-r^2}$ , se acopla ferromagneticamente com os orbitais  $d_{3z^2-r^2}$  do íon de  $\text{Mn}^{4+}$ . Assim, a interação de supertroca entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  resulta ser ferromagnética. Uma análise similar pode ser realizada para as ligações  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$  na configuração  $180^\circ$ . Em ambos os casos, a interação de supertroca entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  resulta em ordenamento antiferromagnético.

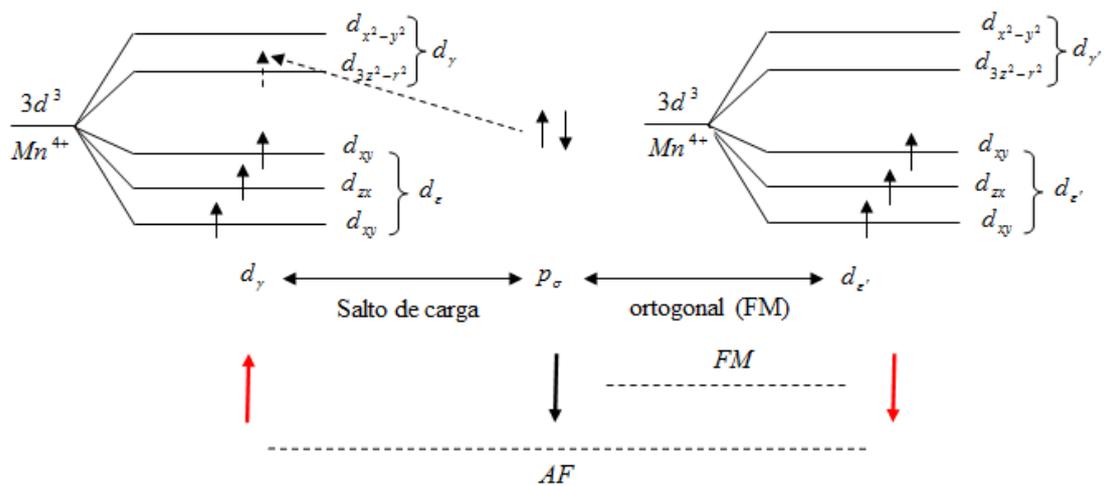


**Fig. 4.1.11** – Diagrama esquemático da interação de super troca ( $Mn^{3+} - 2p - Mn^{4+}$ ) na configuração de  $180^\circ$ .

De forma similar, a aplicação das regras GKA para as ligações  $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+} - O - Mn^{4+}$  na configuração  $180^\circ$  resulta em ordenamento antiferromagnético em ambos os casos como mostrado nas Figs. 4.1.12 e 4.1.13.



**Fig. 4.1.12** – Diagrama esquemático da interação de super troca ( $Mn^{3+} - 2p - Mn^{3+}$ ) na configuração de  $180^\circ$ .



**Fig. 4.1.13** – Diagrama esquemático da interação de super troca ( $Mn^{4+} - 2p - Mn^{4+}$ ) na configuração de  $180^\circ$ .

Além disso, é bem conhecido que os ordenamentos magnéticos resultantes da interação de supertroca são fortemente dependentes da orientação dos orbitais envolvidos nessa interação. Na configuração de  $90^\circ$ , a interação de supertroca resultante será ferromagnética para as ligações  $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+} - O - Mn^{4+}$ ; e antiferromagnética para a ligação  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ . Neste cenário, o momento magnético efetivo diminuirá com a concentração de íons de  $Mn^{4+}$  devido ao fato que o momento magnético de spin do  $Mn^{4+}$  é menor que aquele do  $Mn^{3+}$ . Isto está em concordância com os resultados mostrados nas Figs. 4.1.9 e 4.1.10. Esses resultados também sugerem que o mecanismo de dupla troca começa a operar somente em  $T^*$ , aproximadamente 20 K acima de  $T_C$  (ver gráfico inscrito na Fig. 4.1.8(c)), sendo ativado em  $T_C$  onde os elétrons  $e_g$  tornam-se itinerantes como observado experimentalmente.<sup>110</sup>

## 4.2. Estudo da Série $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$

Como mostrado na seção II, as propriedades estruturais, magnéticas e ferroelétricas dos membros extremos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  têm sido amplamente estudadas. No entanto, as propriedades físicas das composições intermediárias ( $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ ) são ainda pouco entendidas. Certamente, estudos sistemáticos em função da temperatura das propriedades locais e de transporte elétrico não são encontrados na literatura.

Nesta seção é apresentado um estudo detalhado das propriedades estruturais, locais, magnéticas e de transporte elétrico realizado na série  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ , com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Em particular as propriedades locais e de transporte elétrico foram estudadas no regime de altas temperaturas. Nesse sentido, a obtenção de informações sobre perda (ou ganho) de massa e/ou transições de fase é importante para o entendimento do comportamento das propriedades locais de transporte elétrico as quais foram obtidas no regime de altas temperaturas. Assim, experimentos de TGA e DSC foram realizados. Observa-se perda de massa significativa acima  $T = 800$  °C para todas as amostras. Uma importante conclusão desses resultados é que não existe perda de massa importante em temperaturas menores que  $750$  °C nessas amostras. Assim, as temperaturas máximas para obter medidas de correlação angular perturbada e de resistividade elétrica foram  $673$  K e  $600$  K, respectivamente.

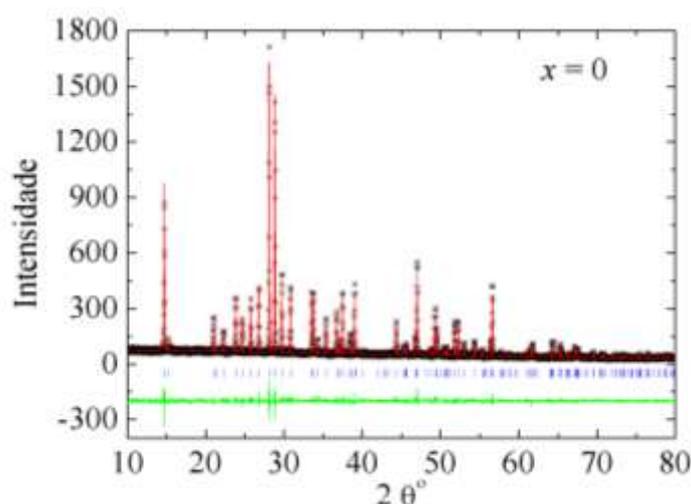
Um melhor entendimento das propriedades macroscópicas (estruturais, magnéticas e de transporte elétrico) nas composições intermediárias ( $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ ) foi alcançado. Além disso, os diversos efeitos observados nas propriedades macroscópicas dos membros extremos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  foram correlacionados com as propriedades locais.

### 4.2.1. Sínteses e Caracterização Estrutural

A série  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$  foi produzida através do método de reação no estado sólido. Neste método, os óxidos dos elementos necessários para a obtenção do composto desejado são misturados de forma estequiométrica. Os óxidos precursores utilizados nesse processo foram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99%)  $\text{MnO}_2$  (99.99%) da *Alfa Aesar*. O pó resultante é levado para diversos tratamentos térmicos, sendo macerado entre um tratamento térmico e outro. As temperaturas usadas não devem ultrapassar a temperatura de fusão dos óxidos precursores. Como o Bi possui baixa temperatura de fusão, qualquer variação pequena no tratamento térmico pode levar ao aparecimento de fase líquida na amostra. As temperaturas usadas foram  $700, 750$  e  $800$  °C (para  $x = 0$  e  $1$ );  $750, 800$  e  $850$  °C (para  $x = 2$ );  $800, 850$  e  $880$  °C (para  $x = 3$ );  $800, 850$  e  $900$  °C (para  $x = 4$ ) por intervalos de  $24, 24,$  e  $24$  h. Em todos os casos o pó

foi moído usando um morteiro de ágata entre um tratamento térmico e outro. O último passo do método de reação do estado sólido é compactar as amostras ( $P = 1.1$  Tonelada) e deixá-las na forma de pastilhas. As pastilhas foram sinterizadas ao ar nas temperaturas de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para  $x = 0$  e  $1.0$ ),  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para  $x = 2.0$ ),  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $x = 3.0$ ) e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $x = 4.0$ ), respectivamente, por um período de tempo de 15 h.

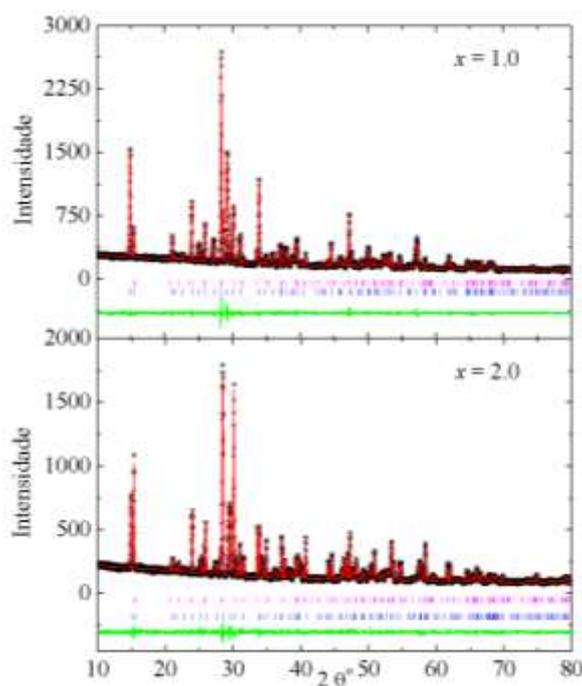
Como explicado na seção II, na temperatura ambiente, os membros extremos dessa série,  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , cristalizam em uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial de simetria  $Pbam$ , mas com valores de parâmetros de rede muito diferentes, sendo o tamanho da cela unitária do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  maior do que aquela do  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Com objetivo de estudar as propriedades estruturais das amostras, análises de refinamento Rietveld foram cuidadosamente realizadas em todas as composições estudadas. Os diagramas de difração de raios x correspondentes às amostras com  $x = 0$  e  $1.0$  foram refinados usando a fase  $Pbam$ , tomando como modelo estrutural inicial a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e/ou  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Na Fig. 4.2.1 é mostrado o refinamento os resultados obtidos a partir do refinamento na amostra com  $x = 0$ . Observa-se claramente que essa amostra é de fase única correspondente ao composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .



**Fig. 4.2.1-** Refinamento Rietveld do diagrama de difração de raios x da amostra com  $x = 0$ . Os traços verticais de cor azul representam as posições angulares permitidas das reflexões de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Por outro lado, os refinamentos realizados nas composições  $x = 1.0$  e  $2.0$  são mostrados na Fig. 4.2.2. Observa-se uma coexistência de fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Os valores diferentes que exibem os parâmetros de rede dos membros extremos, permitiu o uso das posições angulares das reflexões de Bragg para a identificação inicial das duas fases. Foi assumida uma distribuição uniforme dos íons sobre todos os sítios cristalográficos, ou seja, os íons de Mn e Fe estão igualmente distribuídos nos sítios pirâmida e octaédrico da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e igualmente

distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Isto não afeta os resultados do refinamento devido à similaridade das densidades eletrônicas dos íons de Mn e Fe. Para conseguir a convergência do refinamento do diagrama de difração de raios x dessas amostras, foi necessário refinar os parâmetros de microdeformação estrutural. A microdeformação estrutural refere-se à presença de diferentes tamanhos de celas unitárias em distintas regiões da amostra causando um alargamento nas reflexões de Bragg. Isto está em concordância com o fato de que a cela unitária da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é maior que aquela do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Os valores dos parâmetros estruturais determinados através do refinamento Rietveld são mostrados na tabela 4.2.1 para  $x = 2.0$  e  $x = 3.0$ . O volume da cela unitária e a qualidade do ajuste também são mostrados.



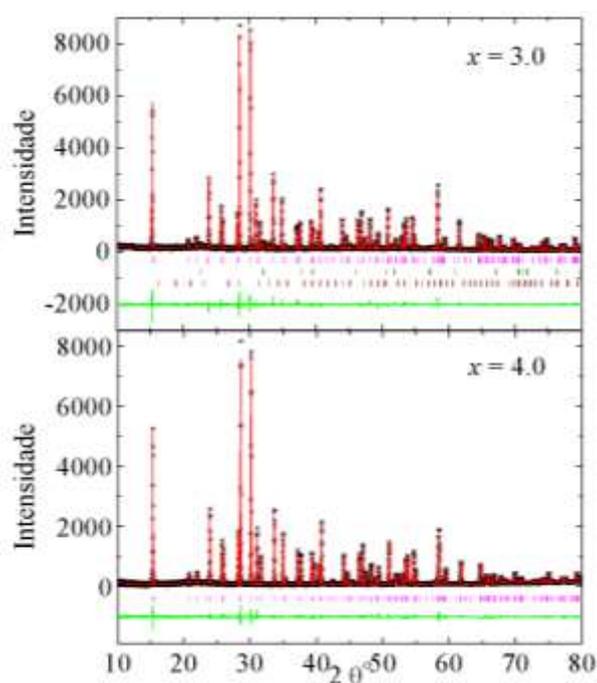
**Fig. 4.2.2-** Refinamento Rietveld dos diagramas de difração de raios x das amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$ . Os traços verticais de cor magenta e azul representam as posições angulares permitidas das reflexões de Bragg para as fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente.

**Tabela 4.2.1-** Valores dos parâmetros de rede e volume da cela unitária, obtidos através do refinamento Rietveld para as amostras  $x = 1.0$  e  $2.0$ .

Parâmetros obtidos do refinamento Rietveld	$x = 1.0$ Tipo $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	$x = 1.0$ Tipo $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$x = 2.0$ Tipo $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	$x = 2.0$ Tipo $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
Grupo espacial	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>
$a$ (Å)	7.561 (1)	7.8622 (4)	7.5683 (2)	7.782 (1)
$b$ (Å)	8.548 (1)	8.4207 (3)	8.5467 (2)	8.4316 (2)
$c$ (Å)	5.7659 (4)	5.9526 (3)	5.7724 (2)	5.9104 (2)

$V (\text{\AA}^3)$	372.7 (1)	394.1 (1)	373.38 (2)	387.79 (3)
$\chi^2$	0.86	0.86	0.76	0.76
wRp (%)	6.4	6.4	6.9	6.9
Rp (%)	5.1	5.1	5.4	5.4

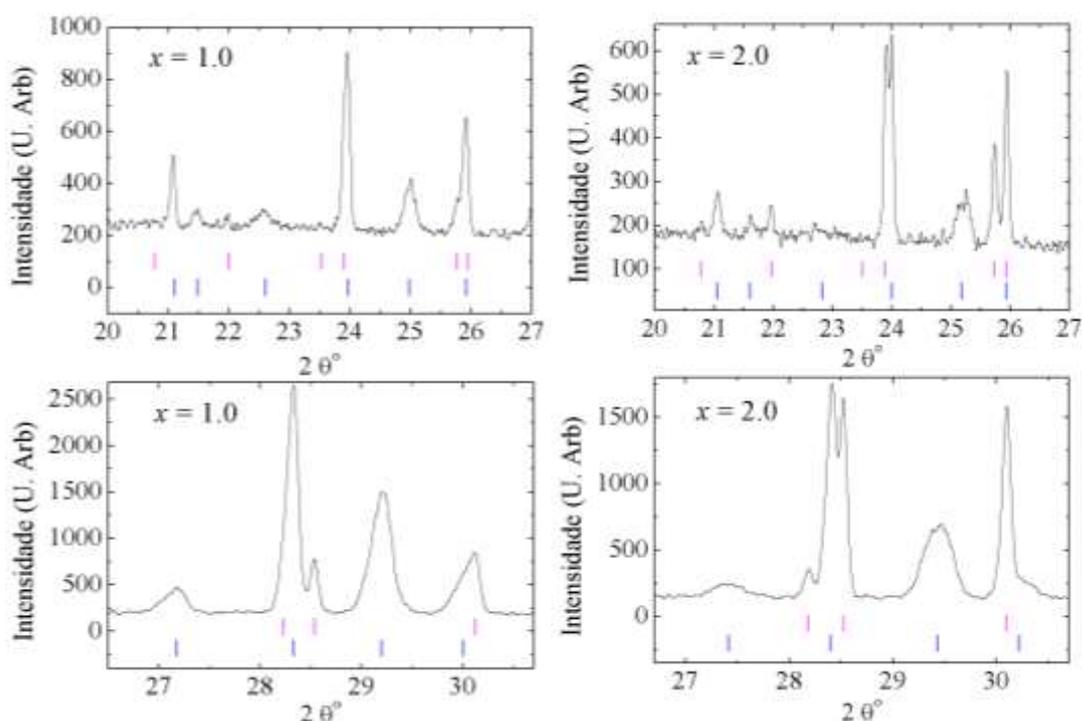
Na Fig. 4.2.3 são mostrados os refinamentos dos diagramas de difração de raios x correspondentes às amostras com  $x = 3.0$  e  $4.0$ . Esses refinamentos foram realizados tomando como modelo estrutural inicial a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Na amostra com  $x = 3.0$  foram observadas reflexões espúrias correspondentes ao  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . A porcentagem das fases espúrias obtida do diagrama de difração é de aproximadamente 4.3% e 3.8% para  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Essas fases espúrias também têm sido encontradas por outros autores usando temperaturas de sinterização maiores de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[33]</sup> Essa amostra foi sinterizada na temperatura de  $880\text{ }^\circ\text{C}$ . Alguns autores têm mostrado que usando uma temperatura de  $825\text{ }^\circ\text{C}$ , coexistência de fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é observada<sup>[33]</sup> enquanto que para uma temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  foi encontrada fase única do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ .<sup>32</sup> Na Fig. 4.2.3 também pode-se observar que amostra com  $x = 4.0$  é de fase única correspondente ao composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ .



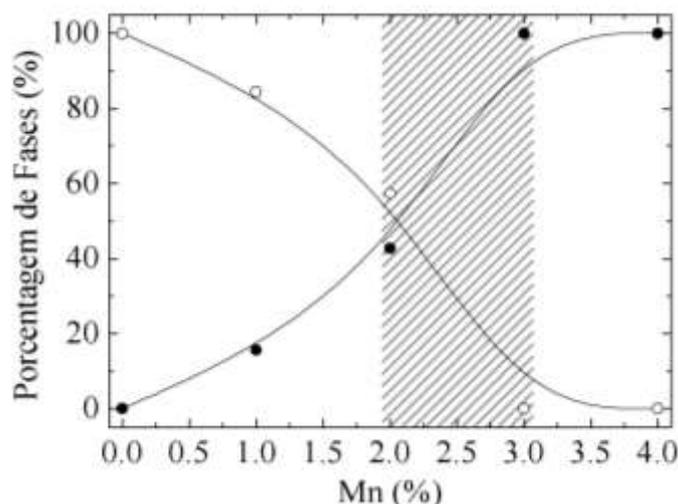
**Fig. 4.2.3-** Refinamento Rietveld do diagrama de difração de raios x da amostra com  $x = 3.0$  e  $4.0$ . Os traços verticais de cor magenta representam as posições angulares permitidas das reflexões de Bragg para a fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Na Fig. 4.2.4 é mostrada claramente a coexistência de fases (do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ) para as amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$ . Nota-se que com o

aumento da concentração de Mn, as intensidades dos picos de difração correspondentes à fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$  diminuem, indicando uma diminuição da porcentagem volumétrica dessa fase. Na Fig. 4.2.5 é apresentada a variação da porcentagem de fases como função da concentração de Mn. Na região de coexistência de fases, observa-se um aumento quase abrupto da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  com o aumento da concentração de Mn. Esse resultado revela o comportamento dinâmico da “transição” de fase estrutural que resulta em uma transição completa para  $x > 3.0$ .

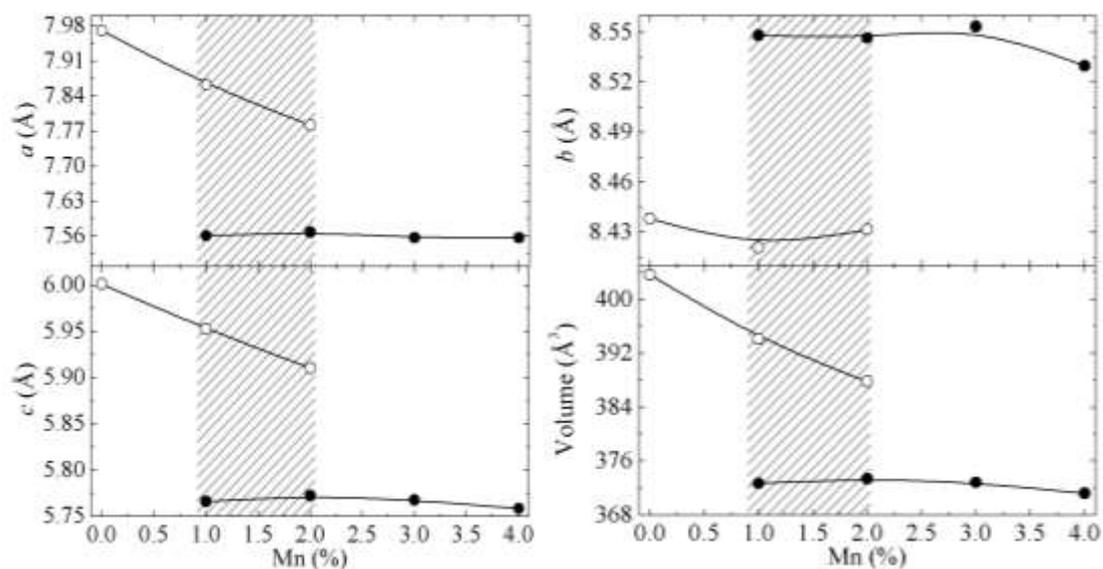


**Fig. 4.2.4-** Coexistência das fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  nas amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$ . A primeira e a segunda fila de traços verticais representam as posições angulares permitidas das reflexões de Bragg para as fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente.



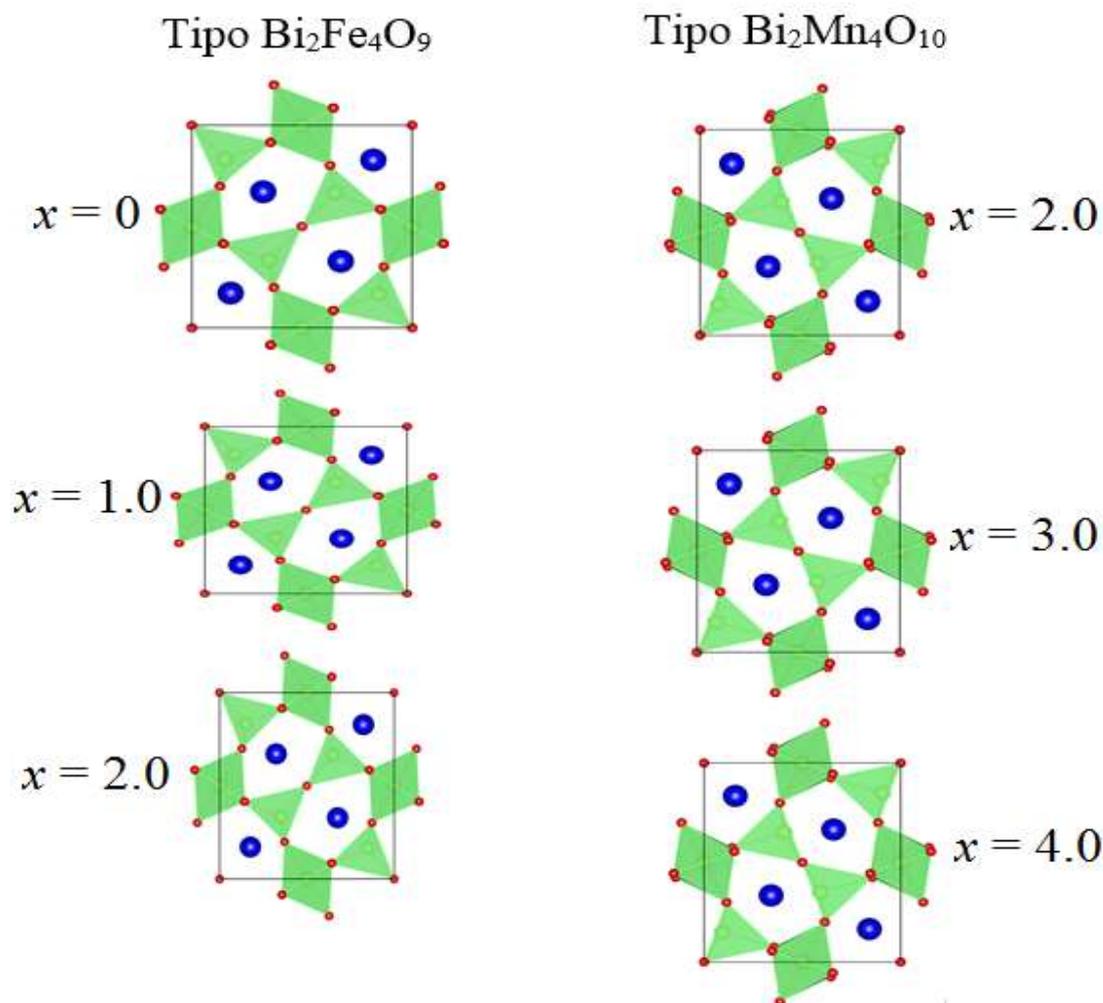
**Fig. 4.2.5-** Fração volumétrica das fases como função da concentração de Fe no sistema  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ , com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Símbolos fechados e abertos referem-se às fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente. A região de concentração de Fe hachurada corresponde ao intervalo de coexistência de fases.

Na Fig. 4.2.6 é mostrada a variação com a concentração de Mn dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária. Nota-se que a variação dos parâmetros estruturais correspondentes à fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é bem pronunciada. Os parâmetros  $a$  e  $c$  diminuem com a concentração de Mn, enquanto que o parâmetro  $b$  exibe um mínimo para  $x = 1.0$ . O volume da cela unitária também diminui com a concentração de Mn obedecendo à lei de Vegard.<sup>111</sup> Isto indica que a diminuição do volume é principalmente causada pela presença de íons com diferentes tamanhos dentro da estrutura cristalina. Por outro lado, observa-se um comportamento quase constante dos parâmetros estruturais correspondentes à fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Uma diminuição pronunciada do parâmetro  $b$  foi observada na amostra com  $x = 3.0$ . O volume da cela unitária da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  exibe um comportamento bastante similar aquele do parâmetro  $c$ , indicando que esse parâmetro tem maior influência sobre os seus valores.



**Fig. 4.2.6-** Parâmetros de rede como função da concentração do Mn no sistema  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{9+\delta}$ , com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Símbolos fechados e abertos referem-se às fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente. A região de concentração hachurada corresponde ao intervalo de coexistência de fases.

Na Fig. é mostrada 4.2.7 a evolução do tamanho da cela unitária (no plano  $ab$ ) com introdução do íon de Mn no sistema para as fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Note que a variação do tamanho da cela unitária é bem mais pronunciada na fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  enquanto que para a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  exibe um comportamento constante. Esses resultados estão em total concordância com o comportamento observado nos parâmetros de rede mostrados na seção anterior.



**Fig. 4.2.7-** Evolução com a introdução do íon de Mn das células unitárias correspondentes às fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , respectivamente. Para uma melhor visualização, as células unitárias são plotadas no plano  $ab$ . Círculos azuis, verdes e vermelhos representam os íons de Bi, Fe (Mn) e O, respectivamente.

Com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre a dependência com a dopagem que exibem os parâmetros de rede, medidas de Espectroscopia Mössbauer (EM) foram realizadas na temperatura ambiente para as amostras com  $x = 0, 1.0, 2.0$  e  $3.0$ . Essas medidas dão informação sobre a distribuição dos íons de Fe na estrutura cristalina permitindo estudar as distorções locais dos sítios octaédricos, tetraédricos e piramidais produzidas pela dopagem. Diversos trabalhos têm estudado a distribuição do Fe nos sítios cristalográficos da série  $\text{Bi}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$  através de medidas de espectroscopia Mössbauer (EM).[32,33] Como na temperatura ambiente todas as amostras estudadas exibem um comportamento paramagnético, espera-se observar sítios paramagnéticos (dubletos) e não sítios magnéticos (sextetos). Os parâmetros Mössbauer que caracterizam os sítios cristalográficos não magnéticos são o deslocamento isomérico (Iso) e o desdobramento quadrupolar ( $\Delta Q$ ). Os valores desses

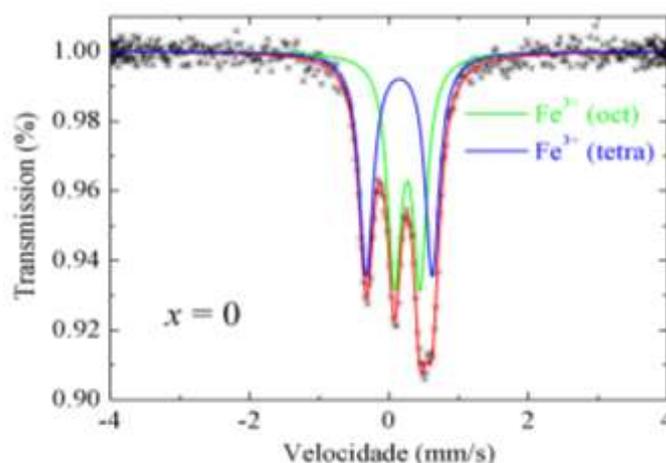
parâmetros, os quais foram usados como valores iniciais nos ajustes de todos os espectros Mössbauer, para as fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  são:[32]

**Tabela 4.2.2-** Valores dos parâmetros Mössbauer publicados na literatura para os membros extremos  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Fase do Tipo	Sítios Cristalográficos	Iso	$\Delta Q$
$\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$	$\text{Fe}^{3+}$ *	0.315	0.714
	$\text{Fe}^{3+}$ **	0.315	1.118
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Fe}^{3+}$ *	0.346	0.365
	$\text{Fe}^{3+}$ ***	0.226.	0.936

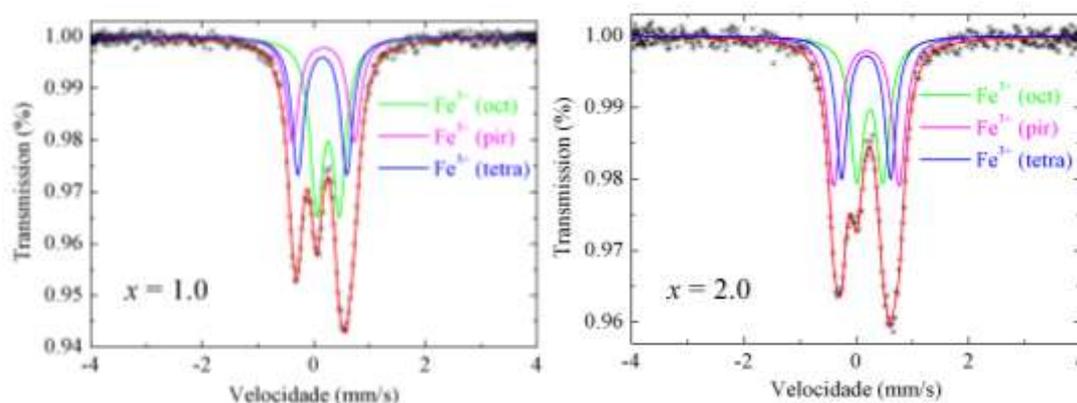
\* octaédrico, \*\* piramidal e \*\*\* tetraédrico.

Na Fig. 4.2.8 é mostrado o espectro Mössbauer obtido em baixa velocidade e temperatura ambiente para  $x = 0$ . O ajuste foi realizado usando dois dubletos paramagnéticos de  $\text{Fe}^{3+}$ , que correspondem aos sítios octaédrico e tetraédrico. Note que o sítio piramidal não está presente devido à ausência da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  nessa amostra.



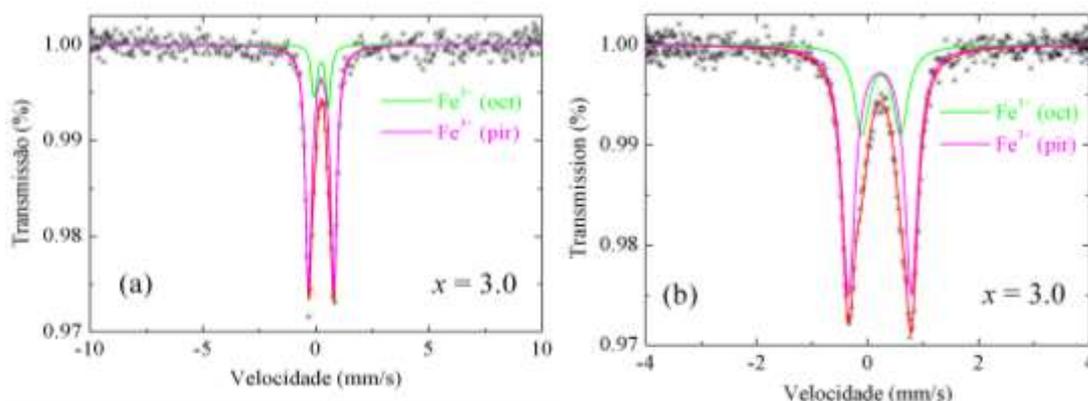
**Fig. 4.2.8-** Espectro Mössbauer obtido em baixa velocidade e em temperatura ambiente para amostra com  $x = 0$ . A linha vermelha representa o ajuste final do espectro.

Na Fig. 4.2.9 são mostrados os espectros Mössbauer obtidos em baixa velocidade e temperatura ambiente para  $x = 1.0$  e  $2.0$ . Um excelente ajuste é atingido usando três dubletos paramagnéticos de  $\text{Fe}^{3+}$  que correspondem aos sítios octaédrico, piramidal e tetraédrico. Isto está também em concordância com os resultados de difração de raios x os quais indicam que nessas amostras existe uma coexistência de fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Note que a área de absorção do sítio piramidal aumenta com a introdução de Mn no sistema. Isto é devido a que com o aumento da quantidade de Mn, a porcentagem de fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  aumenta de forma que existem mais sítios piramidais a serem ocupados pelos íons de Fe.



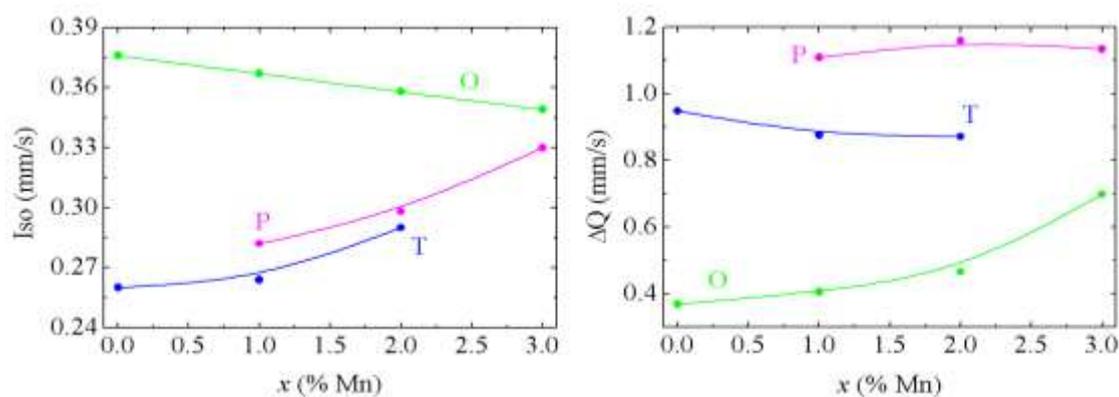
**Fig. 4.2.9-** Espectros Mössbauer obtidos em baixas temperaturas para as amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$ . A linha vermelha representa o ajuste final do espectro.

Como explicado anteriormente, o composto *bulk*  $\text{BiFeO}_3$  está presente como fase espúria na amostra com  $x = 3.0$ . O espectro Mössbauer em temperatura ambiente do  $\text{BiFeO}_3$  exibe um comportamento magnético sendo ajustado com dois sextetos.[69] Com o objetivo de descartar a presença desses sextetos, o espectro Mössbauer da amostra com  $x = 3.0$  foi inicialmente ajustado em alta velocidade como mostrado na Fig. 4.2.10(a). Note que não existe evidência da presença de comportamento magnético, indicando que a porcentagem da fase espúria  $\text{BiFeO}_3$  é muito pequena. Na Fig. 4.2.10(b) também é mostrado o ajuste do espectro Mössbauer obtido em baixa velocidade e em temperatura ambiente. Em ambos os casos, os espectros foram ajustados usando dois dubletos paramagnéticos de  $\text{Fe}^{3+}$  correspondentes aos sítios octaédrico e pirâmidal. Esses sítios cristalográficos correspondem à fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Note que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , embora estejam presentes em ambos os sítios octaédrico e piramidal, ocupam preferencialmente o sítio piramidal. Essas observações estão em concordância com os resultados de difração de raios x os quais indicam que essa amostra é isoestrutural com a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Note também que a porcentagem total de absorção diminui com a introdução de Mn no sistema sendo aproximadamente 10%, 6%, 4% e 3% para  $x = 1.0$ , 2.0, 3.0 e 4.0, respectivamente.



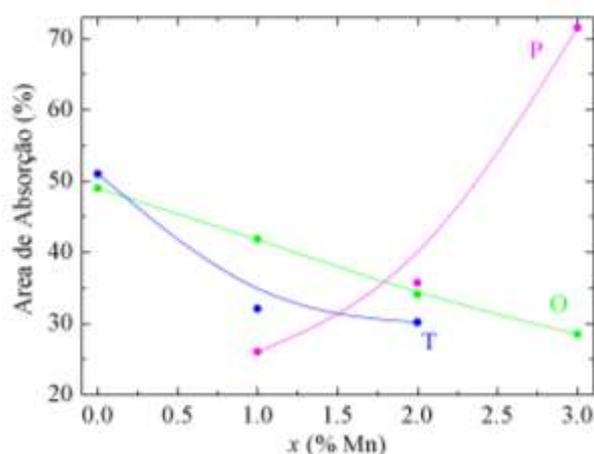
**Fig. 4.2.10-** Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente; em (a) alta e (b) baixa velocidade para a amostra com  $x = 3.0$ . A linha vermelha representa o ajuste final do espectro.

O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar são mostrados na Fig. 4.2.11. Todos os valores do Iso mostrados nessa Fig. são relativos ao Fe metálico e são característicos de  $\text{Fe}^{3+}$  para todos os três sítios.[32] Além disso, observa-se que o valor de Iso no sítio octaédrico diminui com a introdução de Mn enquanto que aumenta para os sítios piramidal e tetraédrico. Essa evolução revela uma variação no ambiente local do íon de  $\text{Fe}^{3+}$ . Tal variação pode ser entendida melhor através dos valores de  $\Delta Q$ . O desdobramento quadrupolar é consequência da interação entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico da rede cristalina. Esse gradiente de campo pode ser produzido pela densidade eletrônica do mesmo átomo de Fe e/ou por uma densidade eletrônica na vizinhança desse átomo. Na Fig. 4.2.11, observa-se que os valores de  $\Delta Q$  para o sítio octaédrico aumentam monotonamente com a introdução de Mn, revelando um aumento do gradiente de campo elétrico local. Também, a variação de  $\Delta Q$  para os sítios piramidal e tetraédrico é menos pronunciada. No entanto,  $\Delta Q$  exibe um máximo (mínimo) em  $x = 2.0$  ( $x = 1.0$ ) para o sítio piramidal (tetraédrico).



**Fig. 4.2.11-** Deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar para os sítios octaédricos, pirâmides e tetraédricos como função da concentração de Fe. O: octaédrico, P: piramidal e T: tetraédrico.

Na Fig. 4.2.12 é mostrada a área de absorção como função da concentração de Mn para os três sítios cristalográficos. Nota-se um aumento monótono da área do sítio piramidal causada pela aparição da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Além disso, observa-se que para  $x = 0$  existe uma distribuição equitativa dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  entre os sítios octaédricos e tetraédricos. Já na região de coexistência de fase observou-se que para  $x = 1.0$ , onde a porcentagem da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é maioritária, os sítios octaédricos são preferencialmente ocupados. No entanto, na amostra onde a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  é maioritária  $x = 2.0$ , os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estão uniformemente distribuídos nos três sítios tetraédrico, octaédrico e piramidal. Por outro lado, para  $x = 3.0$  os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estão preferencialmente distribuídos no sítio piramidal. É importante salientar que para  $x = 1.0$  e  $2.0$ , onde existe coexistência de fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , não é possível definir a fase à qual pertencem os sítios octaédricos ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$ . Assim, os valores das áreas de absorção desses sítios octaédricos possuem contribuições das duas fases cristalográficas ( $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ).



**Fig. 4.2.12-** Área de absorção para os sítios octaédricos, piramidais e tetraédricos como função da concentração de Fe. O: octaédrico, P: piramidal e T: tetraédrico.

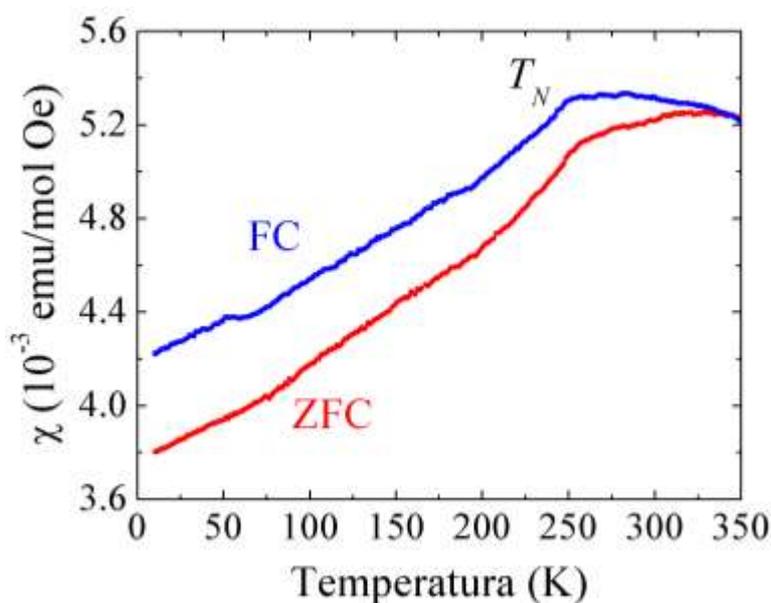
Antes de relacionar esses resultados com as propriedades estruturais, se deve lembrar que para  $x = 4.0$ , os sítios octaédrico e piramidal são inicialmente ocupados por  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ , respectivamente. Sabe-se que o raio iônico do  $\text{Mn}^{4+}$  é menor que aquele do  $\text{Fe}^{3+}$ . [112] Assim, a substituição de  $\text{Mn}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  diminui a distância com os seus vizinhos mais próximos, influenciando a densidade eletrônica local. Por outro lado, o raio iônico do  $\text{Mn}^{3+}$  é muito similar aquele do  $\text{Fe}^{3+}$ . [112] No entanto, o efeito Jahn Teller não é ativado no íon de  $\text{Fe}^{3+}$ , diminuindo a distorção local. Como explicado anteriormente, os resultados de difração de raios x, revelam um comportamento aproximadamente constante dos parâmetros de rede na fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . De acordo com os resultados mostrados na Fig. 4.2.12, esse comportamento é principalmente causado pela substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio

pirâmidal. Esse resultado sugere que a redução da distorção local, causada pela ausência do efeito Jahn Teller no íon de  $\text{Fe}^{3+}$ , tem pouca influência nos parâmetros de rede. Por outro lado, foi observado que a variação dos parâmetros de rede na fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é bem mais pronunciada. Neste caso, o volume da cela unitária diminui linearmente com a quantidade de Mn. Uma diminuição linear é também observada na área de absorção correspondente ao sítio octaédrico o qual pode ser devido à substituição do  $\text{Mn}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio octaédrico. Essa substituição leva à redução do volume da cela unitária. Além disso, a desaparecimento de sítios piramidais dando lugar à aparição de sítios tetraédricos, através da perda de um oxigênio, pode também causar o aumento observado no volume da cela unitária.

Um aspecto importante que merece destaque é a ausência de sítios paramagnéticos correspondentes a  $\text{Fe}^{2+}$ . A identificação de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  é muito importante devido a possibilidade de induzir uma perda de oxigênio para conservar a neutralidade de carga do sistema, produzindo amostras não estequiométricas. Isto influencia as propriedades físicas do sistema. Como explicado acima, o gradiente de campo pode ser produzido pela densidade eletrônica do mesmo átomo de Fe e por uma densidade eletrônica externa a esse átomo. No entanto, é conhecido que o desdobramento quadrupolar do  $\text{Fe}^{2+}$  é maior que aquele do  $\text{Fe}^{3+}$  devido a que possui um elétron a mais. Usualmente, os valores de  $\Delta Q$  associados com íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são maiores que 1.2 mm/s. Como pode ser visto na Fig. 4.2.11, os valores de  $\Delta Q$  são menores que 1.2 mm/s indicando a ausência de  $\text{Fe}^{2+}$  em todas as amostras.

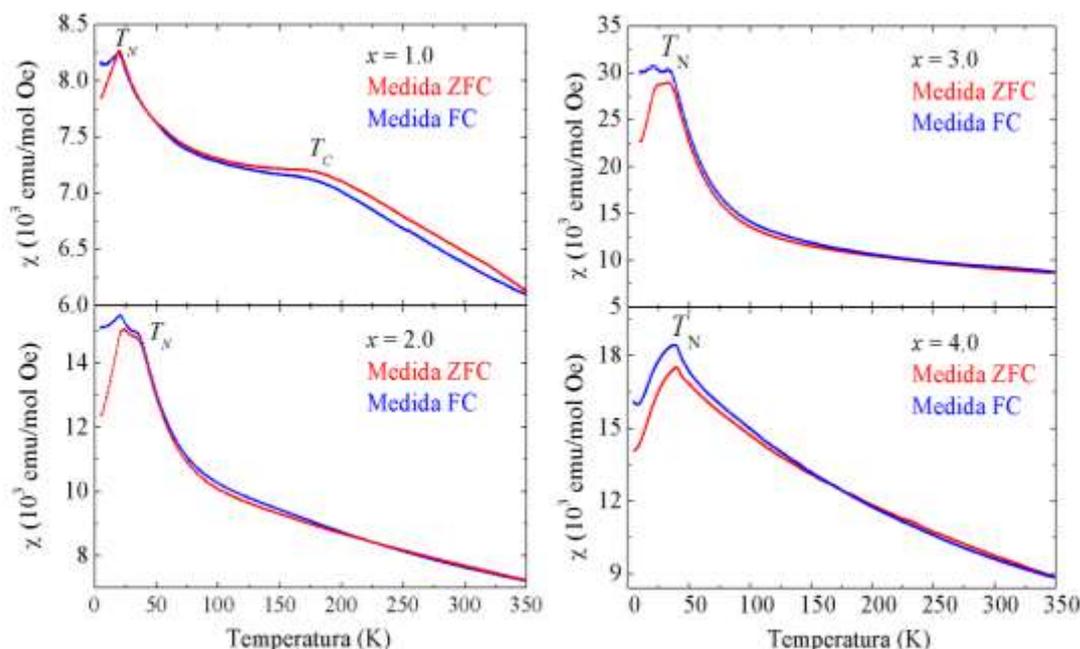
#### 4.2.2. Comportamento Macroscópico das Propriedades Magnéticas

Na Fig. 4.2.20 são mostradas as medidas FC e ZFC, obtidas com a aplicação de  $H = 1000$  Oe, da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra com  $x = 0$ . Essa amostra exibe um ordenamento antiferromagnético com uma temperatura de Neel  $T_N = 250$  K. Esse valor está em concordância com os valores publicados na literatura.



**Fig. 4.2.20** – Medidas ZFC e FC, obtidas com a aplicação de  $H = 1000$  Oe, da susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra com  $x = 0$ .

Por outro lado, na Fig. 4.2.21 são mostradas as medidas FC e ZFC da susceptibilidade magnética como função da temperatura, obtidas com a aplicação de  $H = 1000$  Oe, para as amostras com  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Como explicado acima, as amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$  exibem uma coexistência de fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . No entanto, a análise das medidas de susceptibilidade magnética indica que todas as amostras apresentam um comportamento similar aquele da fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , ou seja, exibem ordenamento antiferromagnético (AFM) em baixas temperaturas ( $T_N$ ). Para  $x = 1.0, 2.0$  e  $4.0$ , observa-se que em altas temperaturas, a magnitude da susceptibilidade magnética da curva FC é menor que aquela da curva ZFC. Isto pode ser devido à desordem dos spins causado pelo aumento da temperatura e que competem com o efeito do campo magnético para alinhar aos spins. Para  $x = 3.0$ , a evolução das curvas ZFC e FC é muito semelhante em todo intervalo de temperatura medido.

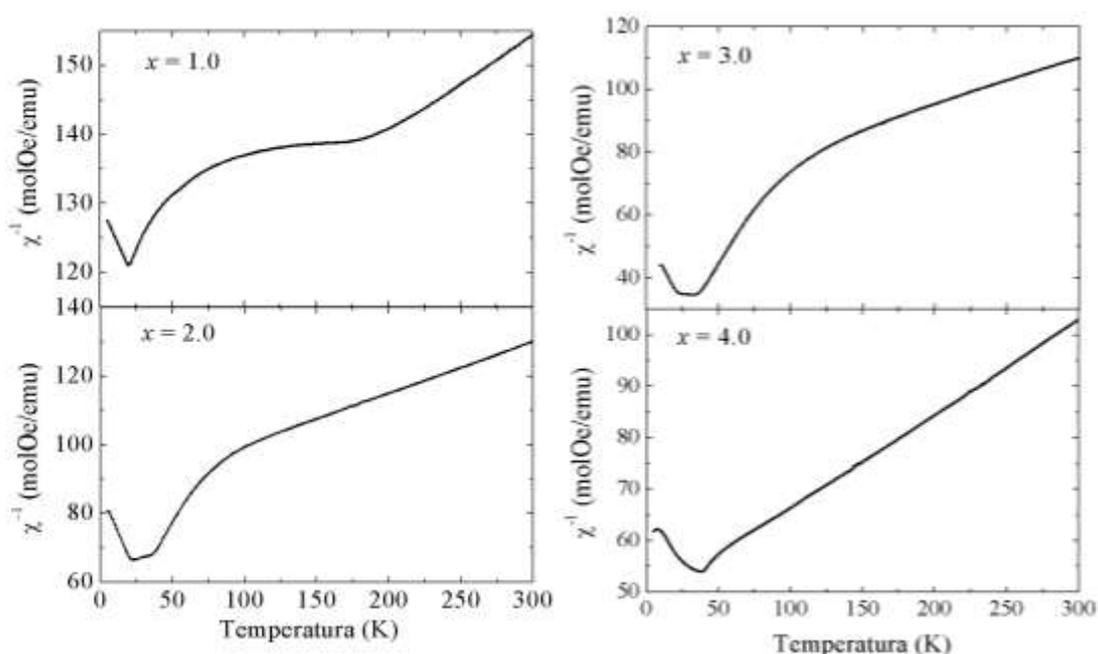


**Fig. 4.2.21** – Medidas ZFC e FC, obtidas com aplicação de  $H = 1000$  Oe, da susceptibilidade para as amostras com  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ .

Observa-se que a susceptibilidade apresenta um comportamento típico de uma transição antiferromagnética em  $T_N$ , indicando que os momentos magnéticos ordenam-se em forma antiparalela. Os valores da temperatura crítica do sistema são aproximadamente  $T_N = 20, 21, 31$  e  $40$  K para  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ , respectivamente. Note que  $T_N$  permanece quase constante para  $x = 2.0$  a partir do qual sofre um aumento pronunciado para  $x > 2.0$ . Além do ordenamento antiferromagnético de longo alcance, outro ordenamento magnético, mas de curto alcance é também observado na amostra com  $x = 1.0$ . A temperatura crítica ( $T_C$ ) onde ocorre esse ordenamento magnético é aproximadamente  $T_C = 180$  K.

Por outro lado, é de especial interesse identificar as ligações envolvidas na interação de supertroca das amostras estudadas. No entanto, a identificação dessas ligações para  $x = 1.0$  e  $2.0$  resulta difícil devido à coexistência de fases que exibem essas amostras. Esse tipo de análise pode ser realizado somente nas amostras com  $x = 3.0$  e  $4.0$  onde unicamente a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  está presente. Como explicado na seção II, o composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  possui dois acoplamentos ao longo da direção  $c$ : o acoplamento direto antiferromagnético  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$  ( $J_1$ ) e o acoplamento indireto ferromagnético  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  ( $J_2$ ). Na ligação direta o ângulo da ligação é  $180^\circ$ ; na segunda ligação  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$  (ou  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ) é  $90^\circ$ . A interação  $J_2$  é mais forte que  $J_1$ , conduzindo a uma estrutura magnética comensurada. Como mostrado na seção anterior, na amostra com  $x = 3.0$ , os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam preferencialmente os sítios piramidais substituindo os íons de  $\text{Mn}^{3+}$ . Assim, deve-se considerar um terceiro acoplamento  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  ( $J_3$ ). As regras GKA do

mecanismo de supertroca indicam que a ligação  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}$  (ou  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ), na configuração de  $90^\circ$ , conduz a uma interação antiferromagnética.[113] O ângulo da ligação  $\text{Mn}^{4+}\text{-O3-Fe}^{3+}$  obtido da análise de refinamento Rietveld das medidas de DRX é  $131.5^\circ$ . Assim, o acoplamento indireto  $J_3$  resulta em um ordenamento ferromagnético dos íons de  $\text{Mn}^{4+}$ . Da análise dos resultados de DRX também foram obtidos os valores da separação da ligação  $\text{Mn}^{4+}\text{-O2}$ :  $2.101 \text{ \AA}$  e  $2.096 \text{ \AA}$  para  $x = 3.0$  e  $4.0$ , respectivamente. Esses valores são maiores quando comparados com aqueles encontrados em qualquer outro membro da série  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Assim, a estrutura magnética comensurada observada para  $x = 4.0$  é conservada na amostra  $x = 3.0$ , onde as interações  $J_2$  e  $J_3$  predominam sobre  $J_1$  ( $J_2 \gg J_1$  e  $J_3 \gg J_1$ ).



**Fig. 4.2.22** – Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras com  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ .

Na Fig. 4.2.22 é apresentado o inverso da susceptibilidade magnética ( $\chi^{-1}$ ) em função da temperatura para as amostras com  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . A lei de Curie Weiss indica que a curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$  deve apresentar um comportamento linear no estado paramagnético. É importante salientar que o momento magnético efetivo médio da amostra em análise é dado por  $p_{eff} = g[S(S+1)]^{1/2}$ , onde  $p_{eff}$  é dado em unidades de magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ),  $g$  é o fator giromagnético que é igual a 2 (para  $L = 0$ ) e  $S$  é a média ponderada dos spins dos íons magnéticos presentes na amostra. Além disso, o momento efetivo médio pode ser obtido experimentalmente através da equação  $p_{eff} = 2.82\sqrt{1/\alpha}$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente angular da curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$ . A temperatura de Weiss ( $\theta_w$ ) e o coeficiente  $\alpha$  podem ser obtidos através de um ajuste linear da curva  $\chi^{-1}$  vs  $T$ . Na amostra com  $x = 1.0$  observa-se que acima de  $T_C$ , a lei de Curie Weiss é

obedecida. No intervalo  $T_N < T < T_C$  também foram observadas interações magnéticas entre os íons de  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  e/ou  $Fe^{3+}$ . Neste caso, o cálculo do valor esperado do momento efetivo médio resulta ser mais complicado devido à coexistência de fases. Para  $x = 2.0$ , a lei de Curie Weiss é obedecida somente acima de  $T > 100$  K, indicando que os íons estão totalmente livres nesse intervalo de temperatura. No intervalo  $T_N < T < 100$  K foram observadas interações magnéticas entre os íons de  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  e/ou  $Fe^{3+}$ .

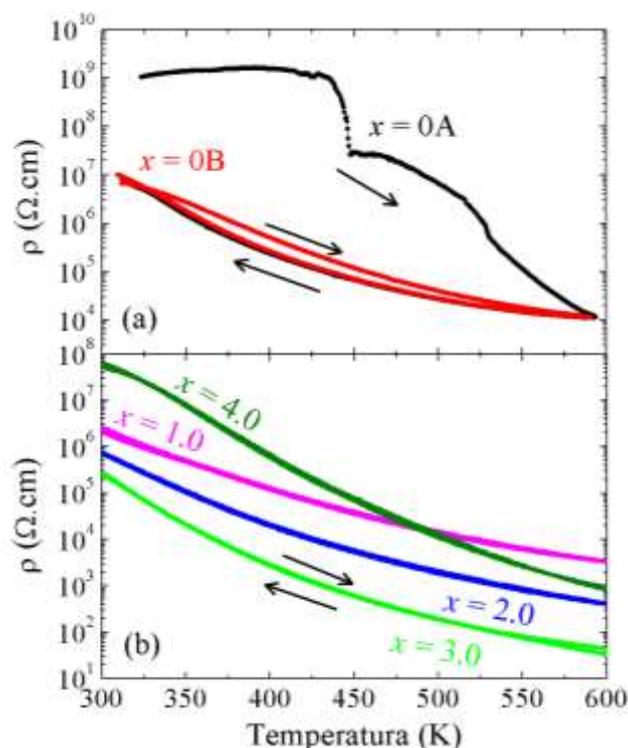
Na amostra com  $x = 3.0$ , a lei de Curie Weiss é obedecida somente acima de  $T > 180$  K. No intervalo  $T_N < T < 180$  K foi observada uma curvatura pronunciada o que sugere interações magnéticas entre os íons de  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  e/ou  $Fe^{3+}$ . N. Nguyen *et al.*<sup>32</sup> propuseram a formula molecular  $Bi_2[Mn_{1.66}^{4+}Fe_{0.34}^{3+}]O[Mn_{1.00}^{3+}Mn_{0.34}^{4+}Fe_{0.66}^{3+}]P O_{10}$  para essa composição. Note que o íon de  $Mn^{4+}$  é também susceptível a ocupar sítios piramidais. Nesse sentido, o valor esperado do momento efetivo médio nessa amostra pode ser calculado através de  $p_{eff} = g\sqrt{S_1(S_1 + 1) + 0.5S_2(S_2 + 1) + 0.5S_3(S_3 + 1)}$ , onde  $S_3 = 5/2$  é o spin do íon de  $Fe^{3+}$ . Assim, o valor esperado é igual a  $6.67 \mu_B$ .

Na amostra com  $x = 4.0$ , observa-se que acima de  $T_N$ , a lei de Curie Weiss é obedecida, indicando que os íons de Mn estão totalmente livres. Nessa amostra, o valor esperado do momento efetivo médio é igual a  $p_{eff} = g\sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1)}$ , onde  $S_1 = 3/2$  e  $S_2 = 2$  são os spins dos íons de  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ , respectivamente. Assim, o seu valor esperado é igual a  $6.24 \mu_B$ .

Os valores de  $p_{eff}$  encontrados experimentalmente são  $7.47(1)$ ,  $7.23(1)$ ,  $6.86(1)$  e  $6.55(1) \mu_B$  para  $x = 1.0$ ,  $2.0$ ,  $3.0$  e  $4.0$ , respectivamente. Note que o momento efetivo médio diminui monotonamente com a introdução de Mn no sistema. Esse comportamento é devido a que o spin dos íons de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  é menor que aquele do íon de  $Fe^{3+}$ , induzindo uma diminuição significativa na magnitude da interação de supertroca. Consequentemente, o momento magnético efetivo médio do sistema também diminui. Por outro lado, os valores de  $\theta_w$  encontrados experimentalmente são  $-748(3)$ ,  $-555(3)$ ,  $-249(3)$ ,  $-260(3)$  K para  $x = 1.0$ ,  $2.0$ ,  $3.0$  e  $4.0$ , respectivamente. Note que a temperatura de Weiss ( $\theta_w$ ) encontrada para  $x = 1.0$  é também negativa, indicando que a natureza do ordenamento magnético de curto alcance, observado em  $T_C = 180$  K, é do tipo antiferromagnético. Para transições antiferromagnéticas, o módulo da temperatura de Weiss  $|\theta_w|$  é inversamente proporcional ao campo molecular que mede a magnitude da interação de supertroca entre os íons magnéticos. Note que  $|\theta_w|$  exhibe um mínimo em  $x = 3.0$ , indicando que o campo molecular é maior nessa amostra.

### 4.2.3. Comportamento Macroscópico das Propriedades de Transporte Elétrico

O mecanismo de transporte elétrico das amostras foi estudado através de medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ) em função da temperatura variando a temperatura desde 300 K até 600 K em atmosfera de Ar. Essas medidas foram obtidas em dois regimes conhecidos como *warming* e *cooling*, onde a resistividade elétrica é obtida aquecendo e esfriando a amostra, respectivamente. Na Fig. 4.2.23(a) são mostradas duas medidas ( $x = 0A$  e  $x = 0B$ ) de resistividade elétrica em função da temperatura para o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . A curva  $x = 0B$  foi obtida imediatamente após o término da medida  $x = 0A$ . Note também que as curvas correspondentes aos regimes *warming* e *cooling* são indicadas pelas setas. Observa-se que a curva *warming* obtida na primeira medida ( $x = 0A$ ) exibe um comportamento muito complexo. No intervalo de temperatura  $320 \text{ K} < T < 430 \text{ K}$ , o valor da resistividade elétrica aumenta ligeiramente com a temperatura. Esse comportamento é seguido por uma diminuição abrupta até  $T = 450 \text{ K}$ . No intervalo  $450 \text{ K} < T < 530 \text{ K}$ , a diminuição da resistividade elétrica torna-se mais lenta, exibindo um comportamento não linear. Acima de 530 K, um comportamento aproximadamente linear foi observado. Já na curva *cooling* de  $x = 0A$ , a resistividade elétrica exibe um mecanismo de transporte termicamente ativado bem mais comportado. No entanto, o seu valor diminui drasticamente. Por exemplo, em  $T = 350 \text{ K}$ , o valor de  $\rho$  na curva *cooling* é duas ordens de magnitude menor que aquele obtido na curva *warming*. Observou-se também que as curvas *warming* e *cooling* da medida  $x = 0B$ , exibem um comportamento muito similar de aquele observado na curva *cooling* de  $x = 0A$ . A possível formação de fases espúrias após essas medidas foi descartada através de experimentos de difração de raios X. Esses experimentos mostram que a amostra continua sendo de fase única descartando o crescimento de alguma impureza devido ao tratamento térmico.



**Fig. 4.2.23-** Medidas de resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  obtidas utilizando o aparato experimental construído no Lab. 508 - UFABC. O gráfico inscrito mostra a dependência com a dopagem de Mn da resistividade elétrica obtida em  $T = 300$  K. As setas indicam as curvas obtidas no regime *warming* e *cooling*, respectivamente.

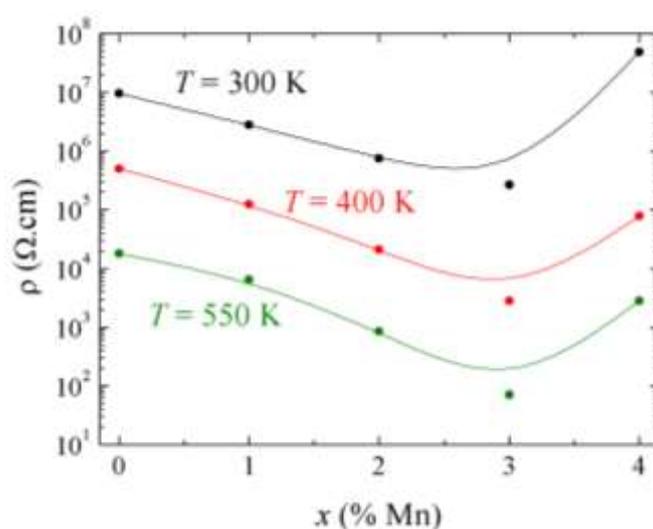
Sabe-se que o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  exibe propriedades de sensor de gás. Essas propriedades são causadas pela interação da superfície da amostra com as espécies de átomos presentes no ambiente local. Assim, adsorção de moléculas de vapor de água e/ou oxigênio pode ocorrer em temperatura ambiente. Em particular, a adsorção química/física dessas moléculas de água introduz portadores de carga protônicos ( $\text{H}^+$ ) no sistema induzindo uma diminuição da resistividade elétrica. Já a adsorção de íons de oxigênio ( $\text{O}^-$  e/ou  $\text{O}^{2-}$ ) diminui a quantidade de vacâncias presentes no sistema, causando um aumento da resistividade elétrica. Isto pode causar o enorme valor da resistividade elétrica ( $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) medido em temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, dessorção de moléculas de vapor de água (ou oxigênio) pode ocorrer, conduzindo a um aumento (diminuição) da resistividade elétrica. Acredita-se que o comportamento muito complexo observado na curva *warming* da medida  $x = 0A$  está associado com a dessorção dessas espécies de átomos inicialmente adsorvidas. O aumento inicial de  $\rho$  com a temperatura pode estar associado com a dessorção de moléculas de vapor de água adsorvidas fisicamente. Sugere-se que os comportamentos anômalos observados em  $T > 430$  K são causados pelo efeito combinado da dessorção de moléculas de água adsorvidas quimicamente e de espécies de oxigênio o qual ocorre acima dessa temperatura. Note que o processo de dessorção

é irreversível conduzindo a um comportamento bem mais estável da curva *cooling* de  $x = 0A$ . Isto é verificado pela na medida  $x = 0B$ , a qual reproduz o comportamento estável da curva *cooling* de  $x = 0 A$ . Assim, todas as análises sobre o mecanismo de transporte elétrico dessa amostra foram realizadas na medida  $x = 0B$ . Fig. 4.2.23(b) também mostra a resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras dopadas com Mn –  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Note que as curvas *warming* e *cooling* exibem um comportamento muito similar em cada amostra. Essas medidas foram repetidas até três vezes. Nas quatro amostras, foi observada a reprodutibilidade das medidas. A formação de novas fases cristalográficas foi descartada através de experimentos de DRX obtidas após a realização das medidas de resistividade elétrica. Esses resultados revelam que a introdução de Mn no sistema reduz a adsorção de espécies de átomos na superfície da amostra. Na Fig. 4.2.23(b) observa-se que todas as quatro amostras exibem um mecanismo de transporte termicamente ativado do tipo semiconductor, ou seja, quando a temperatura aumenta, a resistividade diminui.

Fig. 4.2.24 mostra a dependência com a dopagem  $x$  da resistividade elétrica medida em três temperaturas representativas  $T = 300$  K,  $400$  K e  $550$  K. Observa-se um comportamento muito semelhante nas três temperaturas medidas. Pode-se observar que  $\rho$  diminui monotonamente com a introdução de Mn até  $x = 3.0$  aumentando o seu valor para  $x = 4.0$ . No membro extremo da série  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , a condutividade elétrica é afetada pela presença de vacâncias de oxigênio. Para manter a neutralidade de carga do sistema, uma porção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  irá se tornar  $\text{Fe}^{2+}$ . O mecanismo de condução pode ser realizado mediante a deslocalização de vacâncias de oxigênio e/ou *hopping* dos portadores de carga entre os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Note que as medidas de espectroscopia Mössbauer revelaram a ausência de íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , sugerindo que todas as amostras são altamente estequiométricas com pouca quantidade de vacâncias. No entanto, em  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  isto pode ser causado pela adsorção de átomos de oxigênio, os quais se ligam quimicamente com as vacâncias, na sua superfície. Após a primeira medida ( $x = 0A$ ), os íons de oxigênio adsorvidos são expulsados da superfície. Isto conduz à mobilidade das vacâncias e a um aumento da quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ . Por outro lado, o outro membro extremo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  não apresenta adsorção de espécies iônicas na sua superfície, sugerindo de fato que a presença de vacâncias de oxigênio é muito pequena nessa amostra. Desta forma, o mecanismo de condução é realizado principalmente pelo *hopping* eletrônico entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Por tanto, a diminuição de  $\rho$  observada nas composições intermediárias ( $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ ) pode estar associada com a presença de íons de Mn com valência mista. Certamente, os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram que a porcentagem de Fe nos sítios octaédricos e tetraédrico diminuem monotonamente para  $x = 1.0, 2.0$  e  $3.0$ . Isto é devido principalmente ao aumento da fração de fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  onde o íon de  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) ocupa os sítios

octaédricos (piramidais). A presença de íons de Mn com valência mista favorecerá o *hopping* dos elétrons  $e_g$  entre  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ . Isto causaria a diminuição da resistividade como observado nessas amostras.

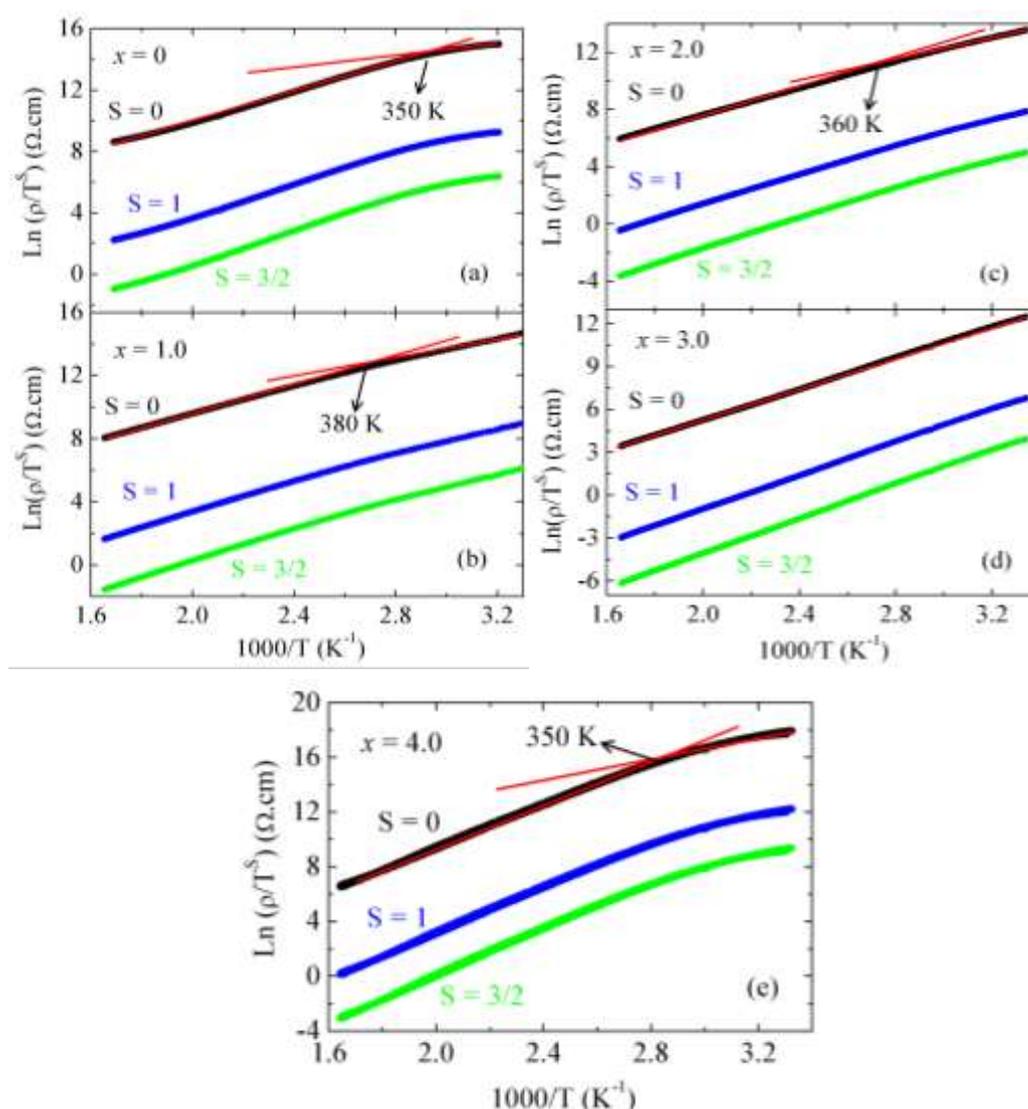
Por outro lado, os resultados de espectroscopia Mössbauer também revelaram que na amostra com  $x = 3.0$ , os íons de  $Fe^{3+}$  ocupam preferencialmente os sítios piramidais. Já na amostra com  $x = 4.0$ , esses sítios cristalográficos são totalmente ocupados pelos íons de  $Mn^{3+}$ . Neste contexto, a distorção Jahn-Teller cooperativa que apresentam esses íons torna-se importante aumentando a distorção local no sítio piramidal. Isto pode causar uma diminuição na frequência de *hopping* dos portadores de carga e/ou um aumento na energia de ativação do sistema, e conseqüentemente, um aumento na resistividade elétrica.



**Fig. 4.2.24-** Resistividade elétrica como função da dopagem obtida em três temperaturas diferentes  $T = 300$  K,  $400$  K e  $550$  K.

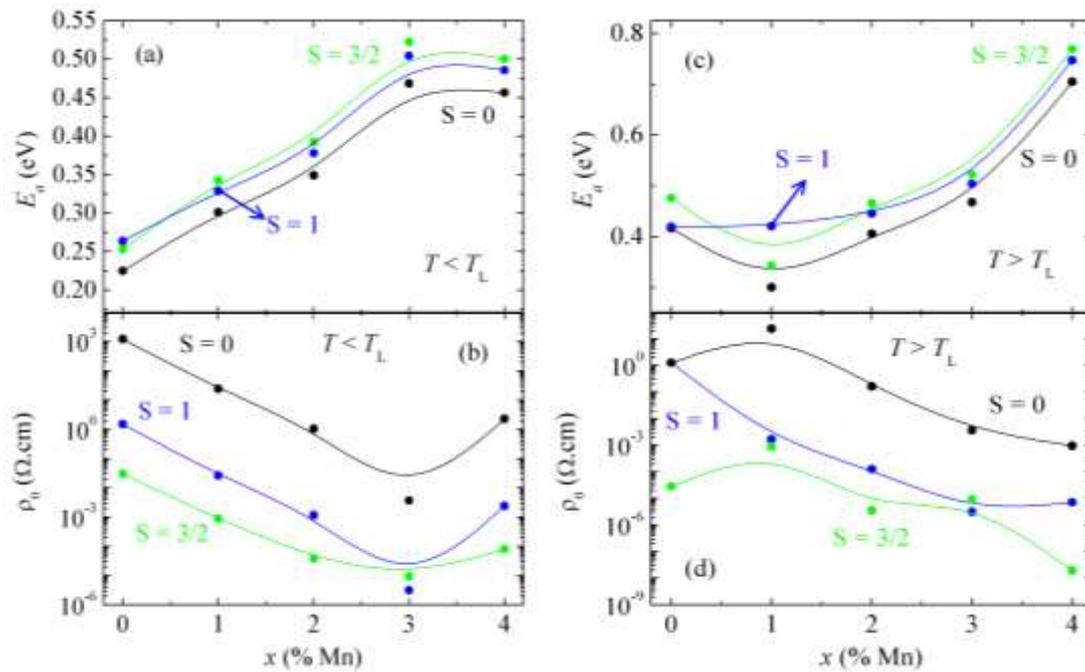
O mecanismo de transporte elétrico de todas as amostras foi estudado usando os modelos de Arrhenius e de *hopping* de pequenos polarons (HPP). O modelo de *hopping* de pequenos polarons foi amplamente discutido na seção 4.1. Esses modelos podem ser englobados em uma única equação  $\rho = \rho_0 T^S \exp(E_a/k_B T)$ , onde  $\rho_0$  é um prefator,  $E_a$  é a energia de ativação e  $S = 0, 1$  e  $3/2$  para o modelo de Arrhenius, regime adiabático e não adiabático do modelo de HPP, respectivamente. De acordo com essa equação, as curvas  $\ln \rho$  vs  $T^{-1}$  devem apresentar um comportamento linear. Na Fig. 4.2.25 são mostradas as curvas  $\ln \rho$  vs  $T^{-1}$  correspondentes a  $S = 0, 1$  e  $3/2$  para as amostras com  $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$ . Um comportamento linear muito semelhante foi observado em todos os casos. Note que para  $x = 0$ , uma alteração no *slope* do comportamento linear foi observada próximo a  $T_L$ . Note que a alteração do *slope* é bem menos pronunciada nas amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$  enquanto que

desaparece na amostra  $x = 3.0$ . Interessantemente, a variação do *slope* aparece novamente na amostra com  $x = 4.0$ . Os valores encontrados para  $T_L$  são 350 K, 380 K, 360 K e 350 K para  $x = 0, 1.0, 2.0$  e  $4.0$ , respectivamente. A alteração do *slope* observado nessas amostras sugere que a energia de ativação do sistema não é constante. Note que esse comportamento não é sistemático em função da dopagem, ou seja, não está relacionado com a aparição e/ou ausência das fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Acredita-se que esse comportamento está relacionado com a evolução com a temperatura estrutura cristalina e/ou o ordenamento magnético local de cada amostra. Nesse contexto, as medidas de espectroscopia Mössbauer não dão suficiente informação devido a que foram obtidas em temperatura ambiente. Esse assunto será abordado na seguinte seção onde medidas locais de Correlação Angular Perturbada em função da temperatura são apresentadas.



**Fig. 4.2.25** – Resistividade elétrica plotada na forma  $\text{Ln}(\rho/T^S)$  vs  $1000/T$ , onde  $S = 0, 1$  e  $3/2$  correspondem ao modelo de Arrhenius, regime adiabático e não adiabático do modelo de pequenos polarons, respectivamente. A linha sólida vermelha representa o ajuste linear usando a equação  $\rho = \rho_0 T^S \exp(E_a/k_B T)$ .

Com o objetivo de obter informação acerca da validade dos modelos de Arrhenius e de *hopping* de pequenos polarons, foi feito um ajuste linear das curvas  $\ln(\rho/T^S)$  vs  $1000/T$  usando a equação  $\rho = \rho_0 T^S \exp(E_a/k_B T)$ . Deve-se mencionar que os valores do parâmetro  $\chi^2$ , o qual indica a qualidade do ajuste, são muito similares para todos os modelos. Por exemplo, para  $T < T_L$  e  $x = 0$  encontrou-se que  $\chi^2 = 0.9954$ ,  $0.9949$  e  $0.9952$  para o modelo de Arrhenius, o regime adiabático e não adiabático do modelo de HPP, respectivamente. Isto torna difícil a determinação da validade de cada um desses modelos. No entanto, informações mais precisas podem ser obtidas através do estudo da dependência com a dopagem dos parâmetros  $E_a$  e  $\rho_0$ . Os valores de  $E_a$  e  $\rho_0$  obtidos do ajuste linear são mostrados na Fig. 4.2.26. Observa-se que a energia de ativação exibe um comportamento similar para todos os modelos  $S = 0, 1$  e  $3/2$ . Para  $T < T_L$ ,  $E_a$  aumenta com a introdução de Mn até  $x = 3.0$ , diminuindo levemente em  $x = 4.0$ . Já para  $T > T_L$ ,  $E_a$  diminui levemente para  $x = 1.0$  a partir do qual aumenta monotonamente com  $x$ . Note que a diminuição em  $x = 1.0$  não é observada no regime adiabático ( $S = 1$ ) do modelo de *hopping* de pequenos polarons. Nesse regime, um aumento monótono de  $E_a$  foi observado em todas as cinco amostras. Interessantemente, a dependência com a dopagem da energia de ativação não é consistente com aquela observada na resistividade elétrica. Como observado nas Figs. 4.2.23 e 4.2.24, o menor valor da resistividade elétrica é observado em  $x = 3.0$  para todo o intervalo de temperatura medido. Além disso, note que em ambos os intervalos de temperatura, o prefactor  $\rho_0$  correspondente a  $S = 1$  exibe a mesma tendência que a resistividade elétrica, ou seja, o seu mínimo valor é medido em  $x = 3.0$ .



**Fig. 4.2.26** – Valores de  $E_a$  e  $\rho_0$  obtidos através de um ajuste linear usando os modelos Arrhenius ( $S = 0$ ) e de *hopping* de pequenos polarons – regime adiabático ( $S = 1$ ) e regime não adiabático ( $S = 3/2$ ), respectivamente. Esses valores foram obtidos em (a) e (b)  $T < T_L$ ; (c) e (d)  $T > T_L$ .

Esses resultados sugerem que  $\rho_0$  influencia mais a variação com a dopagem do mecanismo de transporte elétrico. É importante salientar que fenomenologicamente o parâmetro  $\rho_0$  possui diferentes significados físicos em cada um dos modelos. No modelo de Arrhenius,  $\rho_0$  define o valor da resistividade elétrica em temperaturas bem altas (tendendo para o infinito) envolvendo pouca física. Já no modelo de HPP,  $\rho_0$  é inversamente proporcional à frequência de *hopping* dos pequenos polarons. Nesse contexto, o modelo de Arrhenius foi descartado. Acredita-se que o mecanismo de transporte elétrico dessas amostras é descrito pelo regime adiabático do modelo de *hopping* dos pequenos polarons. O mínimo valor de  $\rho_0$  observado em  $x = 3.0$  indica um aumento da frequência de *hopping* causando uma diminuição da resistividade.

Na sequência é apresentado um estudo comparativo da evolução com a temperatura da estrutura cristalina e ordenamento magnético local com o comportamento macroscópico observado nas propriedades magnéticas e de transporte elétrico. Esse estudo foi realizado através de medidas de correlação angular perturbada nos membros extremos da série  $x = 0$  e  $4.0$ . Note que essa técnica possibilita o estudo local das propriedades físicas do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , o qual não foi possível realizar com medidas de espectroscopia Mössbauer. Esse estudo foi feito somente nas amostras  $x = 0$  e  $4.0$  devido a que são de fase única e apresentam uma resistividade elétrica maior do que aquela medida nos compostos intermediários. A presença de mais de uma fase cristalográfica no sistema torna difícil a interpretação das medidas PAC devido a que aumenta a dificuldade de atribuir em que sítio

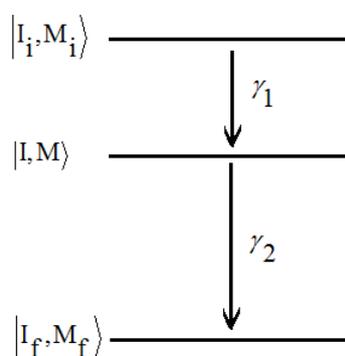
cristalográfico está localizado o núcleo de prova. Além disso, o aumento de  $\rho$  que exibem essas amostras causam um aumento da polarização intrínseca do material aumentando a possibilidade de acoplamento magnetoelétrico nessas amostras. Evidências indiretas sobre esse acoplamento magnetoelétrico são obtidas comparando os parâmetros elétricos e magnéticos locais desses compostos.

#### 4.2.4 - Correlação entre Caracterizações Locais e Macroscópicas

Um estudo sobre a correlação existente entre as distorções locais com o comportamento macroscópico das propriedades físicas foi realizado através de medidas de interações hiperfinas utilizando a técnica de correlação angular perturbada (PAC por suas siglas em inglês). Essas medidas permitiram estudar a evolução com a temperatura dos parâmetros hiperfinos correspondentes à estrutura cristalina e magnética local dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Em um experimento PAC, um núcleo radioativo que decai em cascata gama – gama  $\mathbf{I}_i \rightarrow \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{I}_f$  é inserido dentro de um sítio da rede cristalina do sistema estudado. O momento magnético nuclear intermediário  $\mathbf{I}$  interage com os campos elétricos e magnéticos externos proporcionando informação acerca da distribuição eletrônica e do ordenamento dos *spins* na vizinhança local. O termo de correlação angular refere-se ao fato de que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência angular  $\theta$  entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação. Essa dependência é descrita pela função de probabilidade de emissão  $W(\theta)$ . Para um conjunto de núcleos radioativos distribuídos aleatoriamente no espaço, a distribuição espacial de intensidades da radiação emitida, comumente chamada de padrão de radiação, que surge é isotrópica. Isto é devido a que probabilidade  $W(\theta)$  é a mesma para qualquer direção de observação. Um padrão de radiação anisotrópico pode ser observado no caso em que os núcleos tiverem seus eixos de *spins* alinhados em uma mesma direção. Essa situação é observada em baixas temperaturas com a aplicação de um campo magnético externo onde um ordenamento magnético dos *spins* nucleares é observado.

Experimentalmente, a observação desse padrão anisotrópico pode ocorrer selecionando um conjunto de núcleos alinhados em uma certa direção de observação escolhida. Isto pode ser realizado aproveitando o decaimento em cascata  $\gamma_1 - \gamma_2$  dos núcleos radioativos. Na Fig. 4.2.13 é mostrado um esquema simplificado de tal decaimento. O estado inicial  $|I_i, M_i\rangle$  decai, por emissão de um fóton  $\gamma_1$ , para um estado intermediário de vida curta  $|I, M\rangle$  e em seguida para o estado final  $|I_f, M_f\rangle$  por emissão de  $\gamma_2$ . Cada raio gama emitido é observado usando dois detectores diferentes – D1 e D2 para  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , respectivamente. O primeiro fóton emitido na direção  $k_1$ , determina uma direção preferencial. O segundo fóton  $\gamma_2$  é detectado

tomando como referência a direção  $k_1$ . Isto se consegue fazendo que o detector D2 realiza uma varredura angular em relação ao detector D1 que está fixo. Em outras palavras, um conjunto de núcleos com eixos alinhados a  $k_1$  são selecionados. Desta forma a radiação emitida  $\gamma_2$  apresentará um padrão de radiação anisotrópico.



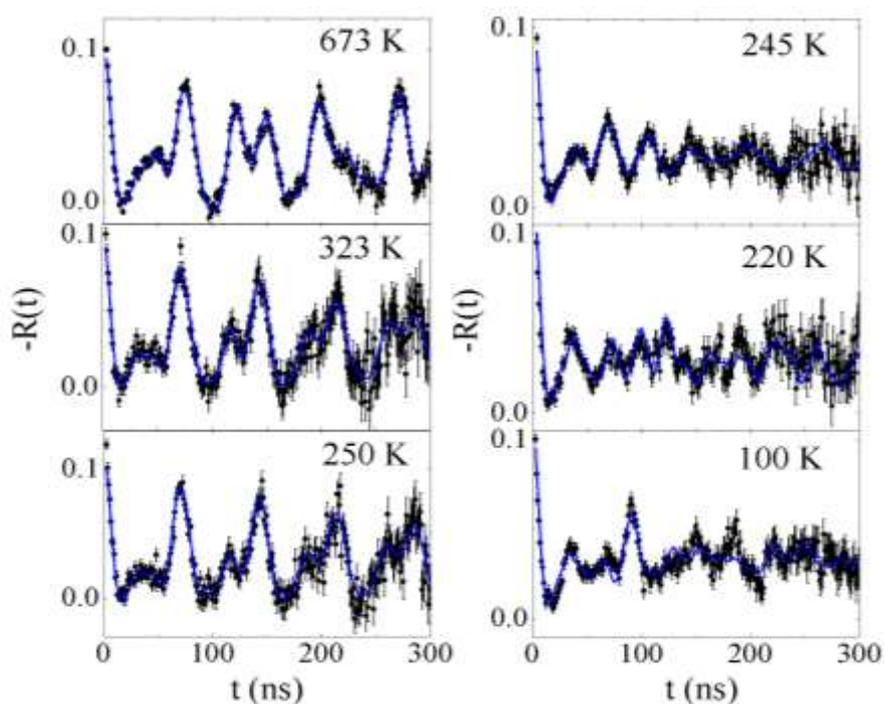
**Fig. 4.2.13** – Esquema simplificado de decaimento em cascata gama – gama. I : momento angular, M : projeção do spin.

Por outro lado, dentro de uma estrutura cristalina, o núcleo do estado intermediário pode interagir com o gradiente de campo elétrico e/ou com o campo magnético hiperfino produzidos pela vizinhança eletrônica. Essas interações provocam uma precessão do spin nuclear do estado intermediário entorno do eixo de simetria. Neste contexto, ocorrerá uma modificação na função de correlação angular tornando-se perturbada dependente do tempo  $W(\theta, t)$ . O tratamento dessas interações hiperfinas é realizado de forma similar como em Espectroscopia Mössbauer. Neste caso, é o estado intermediário  $|I, M\rangle$  que sofre o desdobramento dos seu níveis de energia.

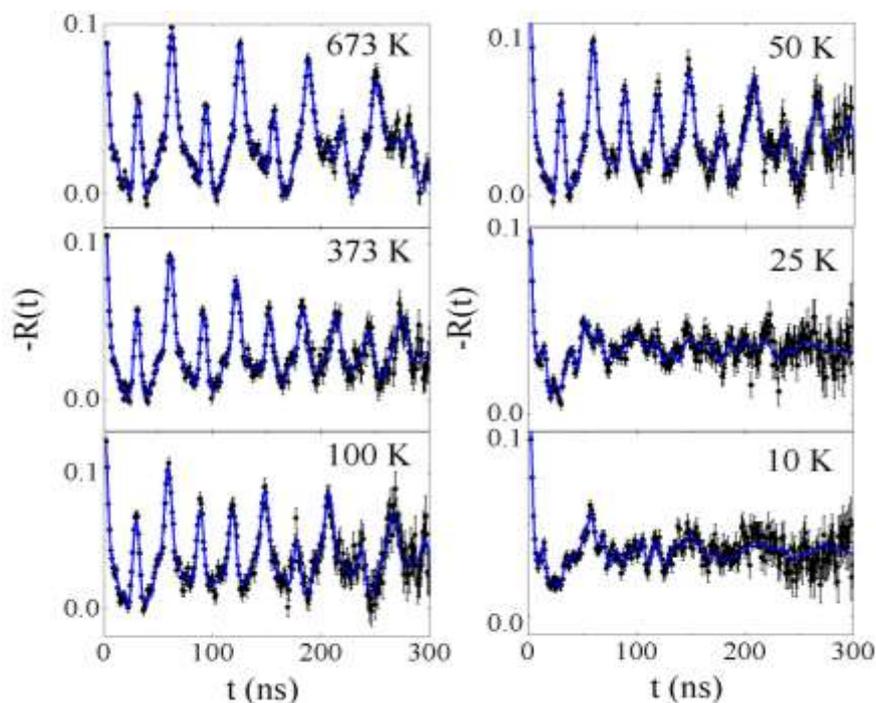
Os parâmetros hiperfinos obtidos pela técnica PAC que caracterizam a interação entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo com o gradiente de campo elétrico (GCE) gerado pela distribuição de eletrônica local são: (1) a frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ) e o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). O parâmetro  $\nu_Q$  é definido como sendo diretamente proporcional ao GCE. Assim, a obtenção de  $\nu_Q$  fornece informação sobre os ordenamentos elétricos locais no sítio onde está localizado o núcleo de prova. Por outro lado, os valores do parâmetro de assimetria estão restringidos a  $0 \leq \eta \leq 1$  e quantifica a distorção local do sítio cristalográfico. Note também que o gradiente de campo elétrico é fortemente dependente dessa distorção. Além disso, a presença de uma interação hiperfina magnética é caracterizada pela frequência de Larmor ( $\nu_L$ ) a qual é proporcional ao campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ).

Curvas representativas dos espectros PAC obtidos em temperaturas maiores e menores do que a temperatura de transição magnética macroscópica dos compostos  $Bi_2Fe_4O_9$  ( $T_N = 260$  K) e  $Bi_2Mn_4O_{10}$  ( $T_N = 39$  K) são mostradas na Fig. 4.2.14 e

4.2.15, respectivamente. Acima de  $T_N$ , um excelente ajuste teórico desses espectros foi atingido levando em conta somente interações quadrupolares elétricas correspondentes a dois sítios cristalográficos para as duas amostras. Abaixo de  $T_N$ , os espectros PAC de ambos compostos exibem uma variação no padrão de modulação causada pela contribuição de interações magnéticas hiperfinas. Assim, o melhor ajuste teórico desses espectros foi obtido considerando uma combinação de interações quadrupolares elétricas e magnéticas correspondentes também a dois sítios cristalográficos em ambas as amostras.



**Fig. 4.2.14** – Curvas representativas das funções de perturbação obtidas em temperaturas maiores e menores à temperatura de transição magnética macroscópica ( $T_N = 260$  K) do composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . A linha sólida azul representa o ajuste teórico aos dados experimentais.



**Fig. 4.2.15** – Curvas representativas das funções de perturbação obtidas em temperaturas maiores e menores à temperatura de transição magnética macroscópica ( $T_N = 39$  K) do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . A linha sólida azul representa o ajuste teórico aos dados experimentais.

Note que para poder identificar esses dois sítios cristalográficos é necessário determinar a localização do núcleo de prova  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) dentro da estrutura cristalina. Na amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ), existem três sítios cristalinos que podem ser ocupados pelo núcleo de prova – o sítio octaédrico  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ), o sítio tetraédrico  $\text{Fe}^{3+}$  (piramidal  $\text{Mn}^{3+}$ ) e o sítio poliedral  $\text{Bi}^{3+}$ . Nesse sentido, podem-se levar em conta quatro critérios: (i) Devido à afinidade de carga, é possível que os núcleos de prova  $^{111}\text{In}$  ( $^{111}\text{Cd}$ ) possam substituir os íons de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ . (ii) Diversos trabalhos têm mostrado que em outros óxidos, o  $^{111}\text{In}^{3+}$  tende a ocupar preferencialmente sítios octaédricos.[114] (iii) Em amostras perovskitas  $\text{ABO}_3$ , medidas PAC têm revelado a existência de dois sítios cristalográficos. O primeiro sítio, o qual possui frequências quadrupolares grandes e parâmetros de assimetria pequenos, corresponde a núcleos de prova localizados no sítio poliedral A. O segundo sítio exibe frequências quadrupolares pequenas e parâmetros de assimetria grandes e é associado com o sítio octaédrico B.[114, 115, 116, 117, 118] (iv) Cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT por suas siglas em inglês), foram realizados para as duas amostras estudadas. Esses cálculos foram obtidos considerando a localização do núcleo de prova Cd nos três sítios cristalográficos presentes em cada amostra. Os valores teóricos do gradiente de campo elétrico (EFG por suas siglas em inglês) e do parâmetro de assimetria foram obtidos para cada amostra como mostrado na Tabela 4.2.3.

**Tabela 4.2.3-** Valores teóricos do gradiente do campo elétrico (GCE) e do parâmetro de assimetria obtidos do cálculo de primeiros princípios usando DFT para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ .

<b><math>\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9</math></b>		
<b>Sítio</b>	<b>GCE (<math>10^{22}</math> V/m)</b>	<b><math>\eta</math></b>
Cd(Bi)	-12.1	0.374
Cd(Fe1)*	-5.23	0.431
Cd(Fe2)**	4.98	0.91
<b><math>\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}</math></b>		
Cd(Bi)	-6.87	0.51
Cd( $\text{Mn}^{4+}$ )	-3.54	0.49
Cd( $\text{Mn}^{3+}$ )	11.6	0.24

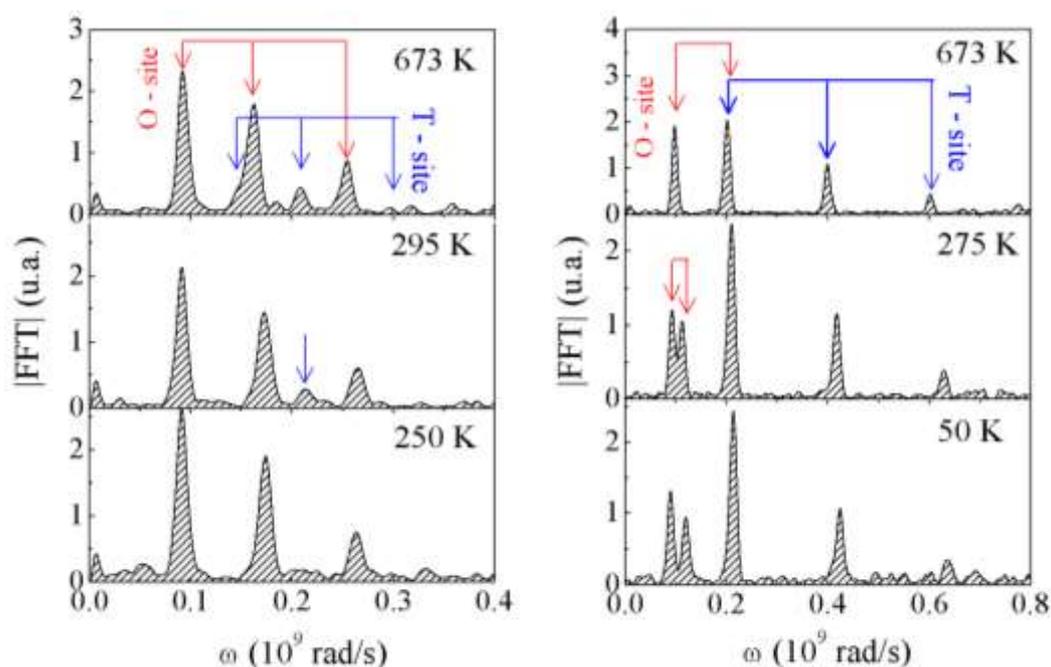
\* octaédrico, \*\* tetraédrico.

Levando em conta esses critérios é possível identificar os sítios cristalográficos onde estão localizados os núcleos de prova. Do ajuste teórico dos espectros PAC é possível obter os valores de  $\nu_Q$  e  $\eta$ . Além disso, a fração (f) de núcleos de Cd localizados em cada sítio pode também ser obtida desse ajuste. Para o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , os valores obtidos em  $T = 323$  K são  $f_1 = 80\%$ ,  $\nu_{Q1} = 92(2)$  MHz e  $\eta_1 = 0.2$  (sítio 1) e  $f_2 = 20\%$ ,  $\nu_{Q2} = 119(2)$  MHz e  $\eta_2 = 0.7$  (sítio 2), respectivamente. Neste caso não é possível aplicar o critério da afinidade eletrônica devido a que nessa amostra os sítios octaédricos e tetraédricos são ocupados por íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . No entanto, considerando o segundo critério, ou seja, a facilidade dos núcleos de prova a ocupar sítios octaédricos, o sítio 1 com maior valor de  $f_1$  pode ser atribuído a núcleos de prova  $^{111}\text{In}^{+3}$  substituindo aos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  localizados em sítios octaédricos. Por outro lado, de acordo com os cálculos mostrados na Tabela 4.2.3, o sítio tetraédrico do composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  possui um parâmetro de assimetria grande. Assim, o sítio 2 com menor valor de  $f_2$  pode ser atribuído a núcleos de prova localizados em sítios tetraédricos.

Para o composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , os valores obtidos em  $T = 323$  K foram  $f_1 = 55\%$ ,  $\nu_{Q1} = 223(2)$  MHz e  $\eta_1 = 0.01$  (sítio 1) e  $f_2 = 45\%$ ,  $\nu_{Q2} = 66(2)$  MHz e  $\eta_2 = 0.7$  (sítio 2). Considerando a afinidade de carga, o sítio 1 pode ser atribuído a núcleos de prova  $^{111}\text{In}^{+3}$  substituindo aos íons de  $\text{Mn}^{+3}$  localizados em sítios piramidais. Essa interpretação é consistente com os resultados de primeiros princípios onde o sítio piramidal do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  apresentam um gradiente de campo elétrico grande e um parâmetro de assimetria pequeno. Por outro lado, o critério de afinidade de carga sugere que o sítio 2 corresponde aos sítios poliédricos de  $\text{Bi}^{3+}$  enquanto que a tendência do  $^{111}\text{In}^{+3}$  para ocupar preferencialmente os sítios octaédricos sugere que o

$^{111}\text{In}^{+3}$  está substituindo os íons de  $\text{Mn}^{4+}$ . Além disso, os cálculos de primeiros princípios mostram que o sítio poliédrico e octaédrico possuem um gradiente de campo elétrico menor que aquele do sítio piramidal. Isto torna difícil a identificação do sítio 2. No entanto, uma forma de obter informação sobre a localização do núcleo de prova é considerando as razões  $\text{EFG}_P/\text{EFG}_O$ ,  $\text{EFG}_P/\text{EFG}_{\text{Bi}}$  e comparar com  $\nu_{Q1}/\nu_{Q2}$ . Assim, é possível encontrar que  $\text{EFG}_P/\text{EFG}_O \sim \nu_{Q1}/\nu_{Q2}$  enquanto que  $\text{EFG}_P/\text{EFG}_{\text{Bi}} < \nu_{Q1}/\nu_{Q2}$ . Por tanto, o sítio 2 foi atribuído a sítios octaédricos.

Na Fig. 4.2.16 são mostradas as transformadas de Fourier dos espectros PAC obtidos acima da temperatura de transição magnética macroscópica ( $T_N$ ) para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , respectivamente. É importante salientar que a fração de núcleos de prova ocupando um certo sítio cristalográfico é determinada como a área integrada abaixo dos picos. Além disso, a forma do pico é muito dependente da distribuição de frequências correspondente a cada sítio. Uma distribuição de frequências aparecerá se existe uma dispersão considerável no valor do parâmetro de assimetria local dentro de um mesmo sítio ao longo da amostra. Observa-se que no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , a fração de núcleos de prova ocupando os sítios octaédricos é muito maior que aquela correspondente aos sítios tetraédricos. Já no composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , as frações de núcleos de prova ocupando os sítios octaédricos e piramidais são muito similares. Além disso, no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , observa-se três picos bem definidos para o sítio octaédrico em  $T = 673$  K os quais correspondem às três transições permitidas no estado intermediário do *spin* nuclear  $I = 5/2$ . Esse resultado sugere que a dispersão dos valores do parâmetro de assimetria local no sítio octaédrico é pequena nessa temperatura. Já para o sítio tetraédrico, nessa mesma temperatura observa-se três picos com baixa intensidade e muito largos. A largura relativamente grande desses picos sugere uma distribuição de frequências alta. Note também que com a diminuição da temperatura, a intensidade dos picos associados com o sítio tetraédrico diminuem drasticamente, sugerindo um aumento da distribuição de frequências.



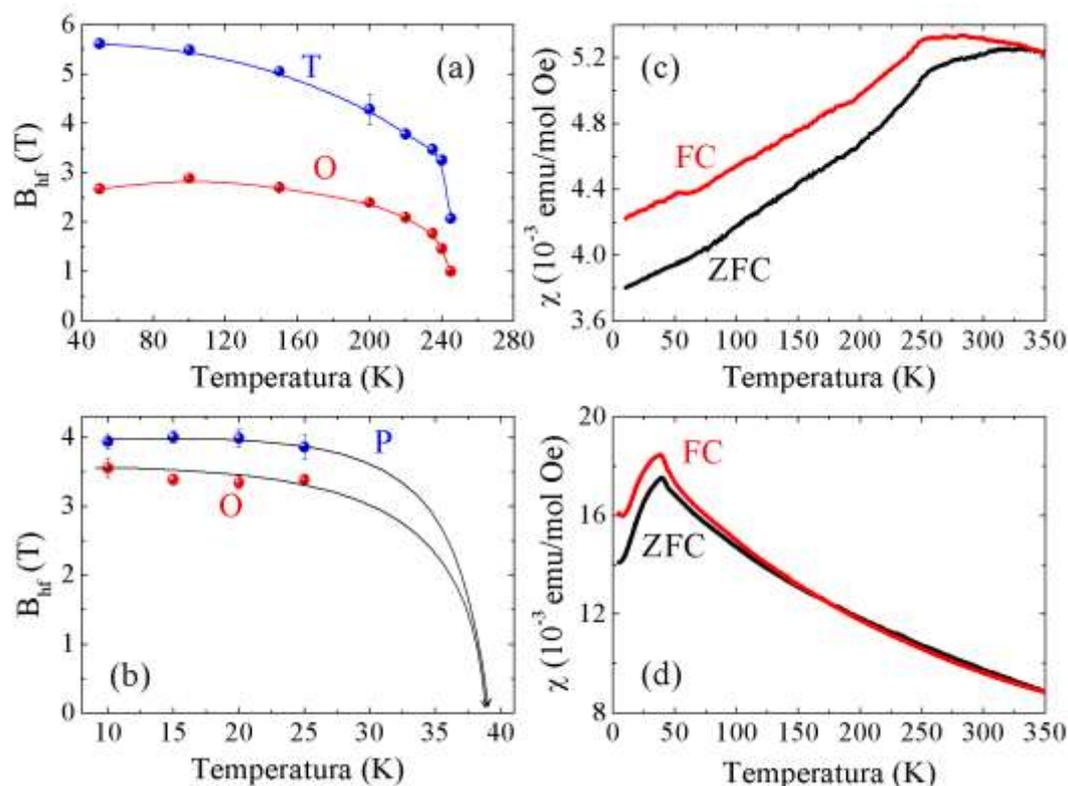
**Fig. 4.2.16** – Transformada de Fourier das funções de perturbação obtidas acima da temperatura de transição magnética macroscópica ( $T_N$ ) correspondentes aos compostos (esquerda)  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e (direita)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , respectivamente.

Por outro lado, o sítio octaédrico do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  exibe somente dois picos bem definidos em  $T = 673$  K. Com a diminuição da temperatura, observa-se um desdobramento do pico com menor frequência. Esse comportamento pode estar relacionado com a dependência com a temperatura do parâmetro de assimetria. Sabe-se que a energia dos raios gama emitidos pelo estado intermediário do núcleo de prova depende fortemente da assimétrica local. Com o aumento de  $\eta$ , as energias (ou frequências) dos raios gama emitidos com menor frequência tendem a ter valores muito próximos. Como será visto mais na frente, em  $T = 673$  K, o parâmetro de assimetria correspondente a esse sítio atinge o seu máximo valor ( $\sim 1$ ). Esse valor diminui com a diminuição da temperatura, o qual explica o desdobramento do pico com menor frequência. Já o sítio tetraédrico do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  exibe três picos bem definidos em  $T = 673$  K, sugerindo um baixo grau de dispersão nos valores de  $\eta$  nesse sítio ao longo de toda a amostra.

Na sequência é mostrado um estudo comparativo entre o comportamento macroscópico e local das propriedades magnéticas e de transporte elétrico nessas amostras. Alterações do GCE local produzidas espontaneamente pelo ordenamento magnético macroscópico são também apresentadas. Esses resultados evidenciam um forte grau de acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas dessas amostras.

### *Evidencia Local do acoplamento magneto-elétrico*

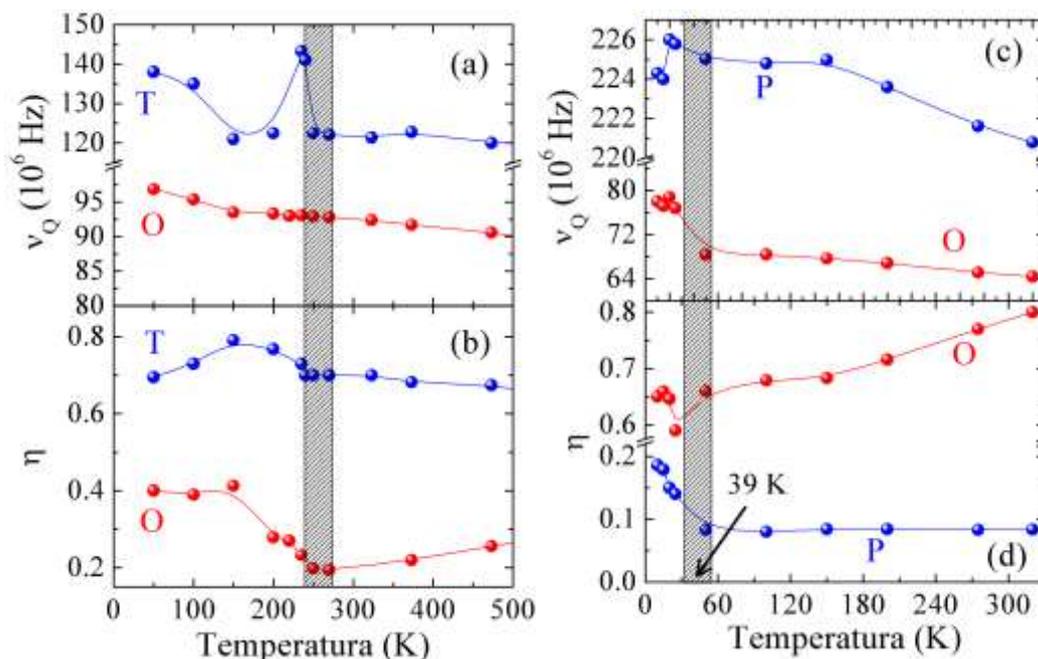
Evidências sobre o possível acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas das amostras estudadas podem ser obtidas estudando a evolução com a temperatura dos parâmetros ( $\nu_Q$ ,  $\eta$  e  $B_{hf}$ ) obtidos do ajuste dos espectros PAC. O estudo do campo magnético hiperfino dá informação sobre como o ordenamento antiferromagnético macroscópico que exibem os compostos  $Bi_2Fe_4O_9$  e  $Bi_2Mn_4O_{10}$  afeta a estrutura local dos spins em cada sítio cristalográfico. Fig. 4.2.17(a) e (b) mostra a dependência com a temperatura do campo magnético hiperfino obtido para  $Bi_2Fe_4O_9$  e  $Bi_2Mn_4O_{10}$ , respectivamente. Por completeza e comparação, a Fig. 4.2.17(c) e (d), mostra também as curvas ZFC e FC da susceptibilidade magnética em função da temperatura dessas amostras. Em ambas as amostras, observa-se que a transição antiferromagnética macroscópica é acompanhada pela aparição abrupta de um campo magnético hiperfino. A presença do campo magnético hiperfino é observado em todos os sítios cristalográficos – octaédrico, tetraédrico, e piramidal. É importante lembrar que o campo magnético hiperfino é produzido pelos íons magnéticos mais próximos ao sítio onde está localizado o núcleo de prova. Note também que  $B_{hf}$  que sente o núcleo de prova quando está localizado no sítio octaédrico é menor em comparação com aquele que sente quando se localiza no sítio tetraédrico ou piramidal. Essa diferença nos valores de  $B_{hf}$  é devida a que cada sítio cristalográfico possui um número diferente de íons vizinhos mais próximos. Esses resultados mostram claramente que o ordenamento magnético macroscópico pode induzir um ordenamento local dos spins com momento magnético diferente de zero. Isto induzirá um campo magnético que é sentido pelo núcleo de prova.



**Fig. 4.2.17** – (Izquierda) Campo magnético hiperfino em função da temperatura para as amostras (a)  $Bi_2Fe_4O_9$  e (b)  $Bi_2Mn_4O_{10}$ . O: octaédrico e P: piramidal. (Direita) Dependência com a temperatura das curvas ZFC e FC para as amostras (c)  $Bi_2Fe_4O_9$  e (d)  $Bi_2Mn_4O_{10}$ .

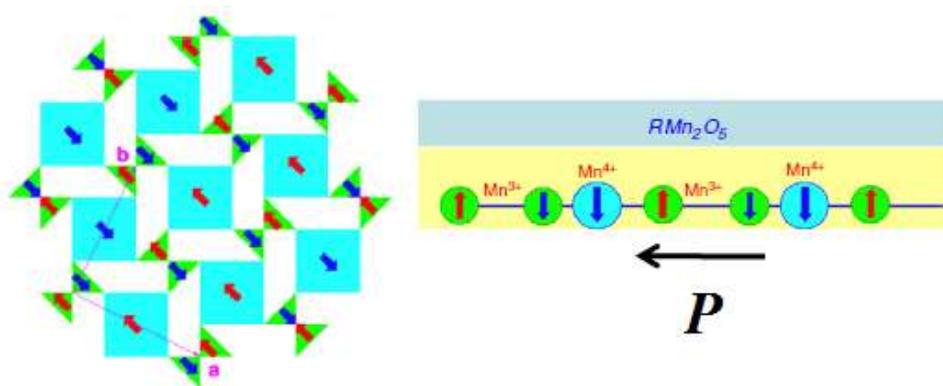
A evolução com a temperatura da frequência quadrupolar e do parâmetro de assimetria dá informação sobre como as distorções locais de cada sítio cristalográfico são afetadas pelo ordenamento antiferromagnético de longo alcance presente nas amostras  $Bi_2Fe_4O_9$  e  $Bi_2Mn_4O_{10}$ . Em outras palavras, esse estudo irá proporcionar informações sobre as alterações que sofrem as posições de equilíbrio dos íons magnéticos ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ ) devido ao ordenamento antiferromagnético. Fig. 4.2.18 mostra a temperatura dependência da frequência quadrupolar ( $\nu_Q$ ) e do parâmetro de assimetria ( $\eta$ ). Em ambas as amostras, a frequência quadrupolar de todos os sítios cristalográficos exibe inicialmente um comportamento quase constante com a diminuição da temperatura, sofrendo uma variação abrupta e anômala perto de  $T_N = 250$  K ( $Bi_2Fe_4O_9$ ) e 39 K ( $Bi_2Mn_4O_{10}$ ). Um similar comportamento foi observado no comportamento do parâmetro de assimetria do sítio tetraédrico (piramidal) da amostra  $Bi_2Fe_4O_9$  ( $Bi_2Mn_4O_{10}$ ). Para o sítio octaédrico das duas amostras, o parâmetro de assimetria diminui ligeiramente com a temperatura exibindo também uma variação anômala em temperaturas perto à transição magnética. Considerando que em baixas temperaturas, os núcleos de prova não podem modificar a sua localização (devido a, por exemplo, difusão iônica), esses comportamentos anômalos são causados unicamente por modificações no entorno local dos núcleos de prova. Esses resultados

indicam que os valores de  $\nu_Q$  e  $\eta$  são pouco influenciados pela diminuição da temperatura.



**Fig. 4.2.18** – Evolução com a temperatura da frequência de acoplamento quadrupolar e parâmetro de assimetria para os compostos (a), (b)  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e (c), (d)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , respectivamente. O: octaédrico, P: piramidal e T: tetraédrico.

Para poder correlacionar as propriedades elétricas e magnéticas usando os resultados mostrados acima, é necessário entender primeiro os mecanismos que conduzem ao acoplamento magnetoelétrico nessas amostras. Os dois compostos pertencem à família dos multiferróicos impróprios, onde o ordenamento ferroelétrico está presente exclusivamente na fase magnética ordenada. Certamente, a temperatura de Curie, a qual caracteriza uma transição ferroelétrica, é aproximadamente igual que a temperatura de Neel –  $T_C = 39$  K e 250 K para  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente. O acoplamento magnetoelétrico de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  tem sido amplamente estudado e está bem entendido na literatura. Sabe-se que as propriedades magnéticas e elétricas desse composto estão fortemente correlacionadas devido ao efeito de magnetoestrição, ou seja, uma alteração espontânea das posições de equilíbrio dos íons magnéticos causada por um ordenamento magnético de longo alcance. Esse efeito combinado com o fato de que os íons de Mn possuem valência mista e ordenamento de carga, quebra a simetria de inversão espacial do sistema, conduzindo à aparição de polarização elétrica na direção do eixo  $b$ .



**Fig. 4.2.19** – (Esquerda) Desenho esquemático da estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  onde os octaedros são representados pelos quadrados azuis e as pirâmides pelos triângulos verdes. (Direita) Cadeia de  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  mostrando o ordenamento de carga e de spin ao longo do eixo  $b$ . Figura reproduzida da referência [119].

Esse mecanismo pode ser facilmente entendido com ajuda da Fig. 4.2.19. Note que na fase antiferromagnética, existe um ordenamento de carga (cadeia  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$ ) e de spin ao longo do eixo  $b$ . O efeito de magnetoestrição altera as distâncias entre os íons de Mn, quebrando a simetria espacial de inversão da estrutura. Desta forma os dipolos elétricos formados pela cadeia  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  geram uma polarização elétrica neta na direção do eixo  $b$ . Alguns autores têm sugerido que a alteração das distâncias entre os íons de Mn, modifica o grupo espacial de simetria da estrutura cristalina. Assim, na fase ferroelétrica, o grupo espacial é menos simétrico tornando-se  $Pb2_1m$ . Na ausência de ordenamento magnético ( $T > T_N$ ), o efeito de magnetoestrição desaparece e o ordenamento de carga não está mais ativo, conduzindo a uma polarização elétrica nula. Além disso, alguns autores têm sugerido que esse composto também apresenta uma relaxação dielétrica abaixo de 290 K devido a um deslocamento dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  desde sua posição de equilíbrio. Por outro lado, o mecanismo que conduz ao acoplamento magnetoelétrico no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  é ainda muito pouco entendido na literatura. A maioria de trabalhos dão alguns enfoques qualitativos bem gerais, os quais indicam que o ordenamento ferroelétrico está relacionado pela natureza frustrada das interações de troca entre os spins que apresenta esse composto. Assim, a transição antiferromagnética de longo alcance ocorrendo em 250 K deve estar acompanhada por uma diminuição da frustração magnética. Essa diminuição é conduzida por deslocamentos dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  alterando a simetria da rede cristalina. Esses deslocamentos podem quebrar a simetria de inversão espacial do sistema gerando uma polarização elétrica diferente de zero.

Note que nas duas amostras, a alteração das posições de equilíbrio dos íons de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , induzida pelo ordenamento magnético de longo alcance, pode modificar o entorno eletrônico do núcleo de prova. Essa modificação pode ser

monitorada através dos valores do gradiente de campo elétrico, frequência quadrupolar e a assimetria local. Isto pode explicar a variação anômala observada nesses parâmetros perto da temperatura de transição antiferromagnética (Fig. 4.2.19). Esses resultados mostram claramente que as duas amostras exibem um forte acoplamento entre suas propriedades elétricas e magnéticas. Uma outra importante observação que pode ser feita na Fig. 4.2.19(c) e (d) é a ausência de anomalias nos parâmetros de  $\nu_Q$  e  $\eta$  perto de 290 K na amostra  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Esse resultado sugere que relaxação dielétrica que acontece em torno dessa temperatura não está relacionada com ferroeletricidade produzida por deslocamentos dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$ . Certamente, Y. Q. Lin *et. al.*[42] mostrou que essa relaxação dielétrica está relacionada com processos de delocalização de defeitos tais como vacâncias de oxigênios.

### ***Comportamento Local e Macroscópico das Propriedades de Transporte Elétrico***

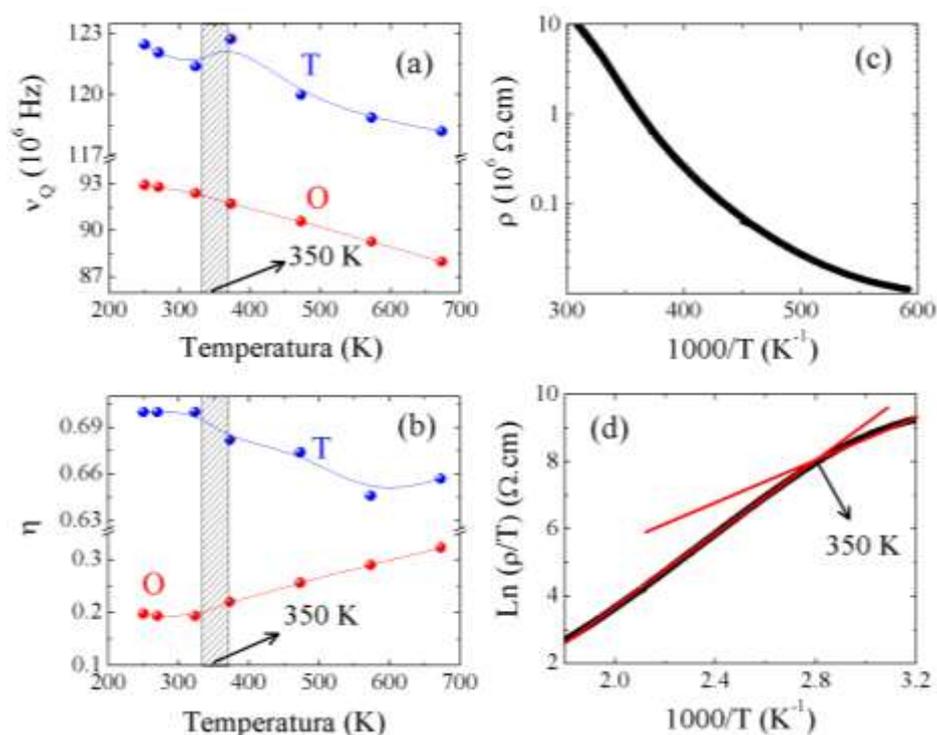
Com o objetivo de obter um melhor entendimento acerca de como distorções locais causadas por efeito térmico podem afetar o mecanismo de transporte elétrico das amostras  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Como explicado anteriormente, o mecanismo de transporte elétrico desses compostos é bem descrito pelo regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons. Foi encontrado que o *slope* da curva  $\ln(\rho/T)$  vs  $1000/T$  apresenta uma mudança entorno de 350 K, indicando uma alteração da energia de ativação do sistema nessa temperatura. É importante salientar que a quasipartícula polaron é formada através da interação do portador de carga com os átomos que conformam o cristal molecular. Essa interação induz uma variação nas posições de equilíbrio desses átomos criando um poço de potencial onde o portador de carga fica localizado. A energia de ativação é diretamente proporcional à energia de interação entre as moléculas do cristal e o portador de carga. Essa energia de interação por sua vez é proporcional às posições de equilíbrio dos átomos. Por outro lado, a frequência *hopping* é definida como  $\Omega_0 = (J^4 \pi / 4\hbar^2 E_a k_B T)^{1/2}$ , onde  $J$  é a constante de interação de troca entre vizinhos mais próximos. Assim, um aumento da energia de ativação deveria causar uma diminuição do valor da frequência *hopping*.

Por tanto, alterações abruptas nas posições de equilíbrio dos átomos que conformam as moléculas octaédricas, tetraédricas e piramidais das amostras estudadas, podem modificar a energia de ativação e a frequência de *hopping* do sistema. Certamente, os valores da energia de ativação e do prefactor para  $\rho_0$  obtidos do ajuste linear para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  foram  $E_a = 0.264(1)$  eV e  $\rho_0 = 1.5174$   $\Omega\cdot\text{cm}$  (para  $T < 350$  K) e  $E_a = 0.42(1)$  eV e  $\rho_0 = 1.2838$   $\Omega\cdot\text{cm}$  (para  $T > 350$  K), respectivamente. Já na amostra  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , encontrou-se  $E_a = 0.457(1)$  eV e  $\rho_0 = 2.46 \times 10^{-3}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  (para  $T < 350$  K) e  $E_a = 0.747(1)$  eV e  $\rho_0 = 7.28 \times 10^{-6}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  (para  $T >$

350 K). Note que nas duas amostras, um aumento (diminuição) no valor da energia de ativação (prefator  $\rho_0$ ) do sistema foi encontrado. A diminuição de  $\rho_0$ , a qual é bem mais pronunciada em  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}$  – três ordens de magnitude, indica um aumento no valor da frequência *hopping*.

As possíveis alterações nas posições de equilíbrio dos átomos que conformam as moléculas octaédricas, tetraédricas e piramidais, as quais modificam o entorno do núcleo de prova, podem ser monitoradas através da evolução com a temperatura dos parâmetros PAC. Fig. 4.2.20(a) e (b) mostra a dependência com a temperatura da frequência quadrupolar e do parâmetro de assimetria para o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Por completeza e comparação, a resistividade elétrica e o ajuste usando o regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons é também mostrada na Fig. 4.2.20(c) e (d), respectivamente. Na Fig. 4.2.20(a) e (b) pode-se observar que os valores de  $\nu_Q$  e  $\eta$  do sítio tetraédrico são maiores que aqueles do sítio octaédrico em todo o intervalo de temperatura medido. Esse comportamento indica que a estrutura local tetraédrica é mais assimétrica e possui um gradiente de campo elétrico local maior quando comparada com a estrutura local do sítio octaédrico. Com o aumento da temperatura, observam-se três efeitos (i) Uma diminuição da frequência quadrupolar do sítio tetraédrico. Note que perto de 350 K, a frequência quadrupolar desse sítio exibe um comportamento anômalo (aumento abrupto) perto de 350 K. Acima dessa temperatura,  $\nu_Q$  continua diminuindo mas com diferente *slope*. (ii) A frequência quadrupolar do sítio octaédrico exibe um comportamento quase constante abaixo de 350 K. Acima dessa temperatura,  $\nu_Q$  diminui monotonamente com o aumento da temperatura. Esses resultados indicam que o gradiente de campo elétrico dos dois sítios cristalográficos diminui com a temperatura. (iii) Abaixo de 350 K, o comportamento dos parâmetros de assimetria dos dois sítios cristalográficos é independente da temperatura. No entanto, acima dessa temperatura, o valor de  $\eta$  do sítio octaédrico (tetraédrico), aumenta (diminui) monotonamente com a temperatura. Esse comportamento sugere que em altas temperaturas, o sítio tetraédrico torna-se mais simétrico enquanto que o sítio octaédrico torna-se menos simétrico.

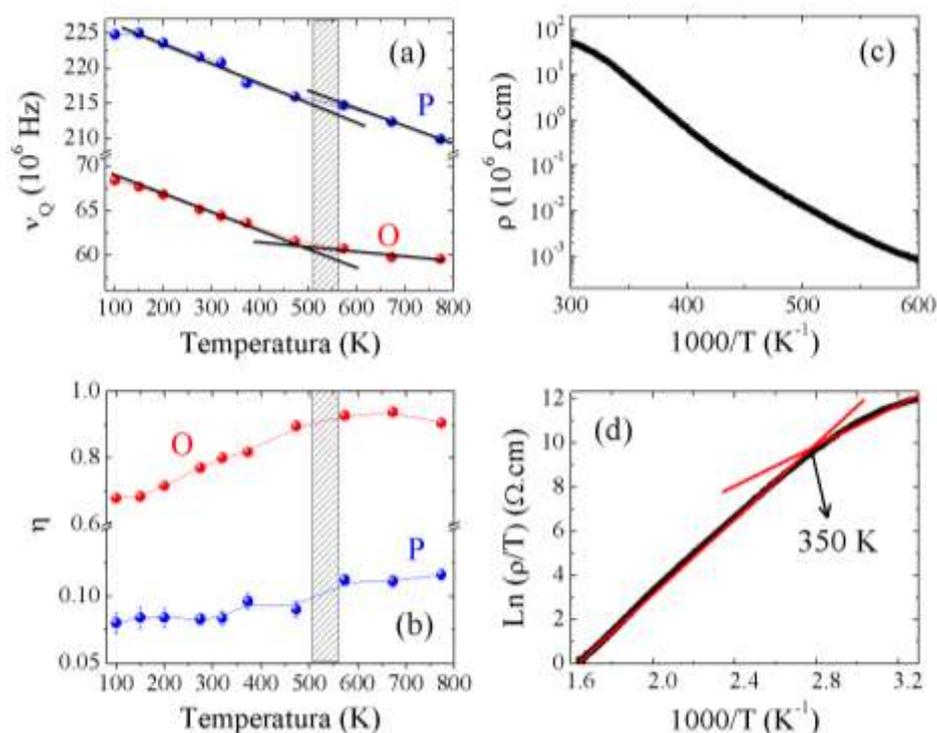
Note que a dependência com a temperatura dos parâmetros  $\nu_Q$  e  $\eta$  exibe um comportamento muito diferente nos intervalos de temperatura  $T < 350$  K e  $T > 350$  K. Acredita-se que esse resultado sugere uma alteração abrupta nas posições de equilíbrio dos átomos de oxigênio que conformam as moléculas octaédricas, tetraédricas e piramidais. Essa alteração pode também induzir um aumento no valor da constante de troca  $J$ . Isto pode explicar o aumento da energia de ativação e da frequência *hopping* observado entorno de 350 K.



**Fig. 4.2.20** – (a), (b) Frequência de acoplamento quadrupolar e parâmetro de assimetria obtidos em temperaturas maiores que a temperatura de Neel para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , respectivamente (c), (d) Resistividade elétrica plotada na forma  $\rho$  vs  $T$  e  $\text{Ln}(\rho/T)$  vs  $1000/T$ , respectivamente. Linha vermelha indica o ajuste usando o regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons. O: octaédrico, P: piramidal e T: tetraédrico.

Uma análise similar foi feita na amostra  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Fig. 4.2.21(a) e (b) mostra a dependência com a temperatura da frequência quadrupolar e do parâmetro de assimetria para o composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Por completude e comparação, a resistividade elétrica e o ajuste usando o regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons é também mostrada na Fig. 4.2.21(c) e (d), respectivamente. Neste caso foi observado que o gradiente de campo elétrico (parâmetro de assimetria) do sítio piramidal é bem maior (menor) que aquele do sítio octaédrico. Note que os valores de  $\eta$  do sítio piramidal são muito pequenos, sendo o seu valor máximo aproximadamente 0.12, indicando um alto grau de simetria desse sítio cristalográfico. Interessantemente, nenhuma variação anômala foi observada entorno de 350 K. Certamente, com o aumento da temperatura foi observado que (i) o gradiente de campo elétrico nos dois sítios cristalográficos diminui linearmente com a temperatura. Além disso, observa-se que o *slope* desse comportamento linear sofre uma ligeira variação perto de 530 K. Note que essa variação é mais pronunciada no sítio octaédrico. (ii) O valor do parâmetro de assimetria do sítio octaédrico aumenta drasticamente com a temperatura até 530 K. Acima dessa temperatura, esse parâmetro exibe um comportamento quase constante. (iii) O valor do parâmetro de assimetria do sítio tetraédrico exibe um comportamento aproximadamente constante em todo o intervalo de temperatura

medido. Esses resultados sugerem uma alteração no entorno do núcleo de prova em 530 K.



**Fig. 4.2.21** – (a), (b) Frequência de acoplamento quadrupolar e parâmetro de assimetria obtidos em temperaturas maiores que a temperatura de Neel para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , respectivamente (c), (d) Resistividade elétrica plotada na forma  $\rho$  vs  $T$  e  $\text{Ln}(\rho/T)$  vs  $1000/T$ , respectivamente. Linha vermelha indica o ajuste usando o regime adiabático do modelo de *hopping* de pequenos polarons. O: octaédrico, P: piramidal e T: tetraédrico.

Diversos trabalhos têm reportado que o composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  exibe uma dispersão na dependência com a frequência da constante dielétrica em altas temperaturas.[120,121] Esse comportamento tem sido atribuído à existência de nanoregiões polares cujo mecanismo de formação não é totalmente entendido ainda. Essas nanoregiões formam ilhas ferroelétricas, as quais começam a se formar abaixo de certa temperatura conhecida como temperatura de Burns, embebidas em uma matriz paraelétrica.[122] Em particular, I. Fier, *et. al.*[123] mostrou que a frequência de relaxação desse composto obedece a relação de Arrhenius no intervalo de temperatura  $570 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ . No entanto, no intervalo de temperatura  $240 \text{ K} < T < 570 \text{ K}$ , a frequência de relaxação segue a relação Vogel-Fulcher – um comportamento esperado para relaxações ferroelétricas. Em aquele trabalho, foi encontrado que a temperatura *freezing*, a temperatura na qual as flutuações térmicas das nanoregiões polares se “congelam” em um estado polarizável, é aproximadamente 512 K. Como nessa temperatura não existe ordem magnética de longo alcance, uma possível origem desse comportamento pode estar associada com a distorção do poliedro  $\text{BiO}_8$ . [123]

Esse mecanismo consiste em um deslocamento do íon de  $\text{Bi}^{3+}$  desde sua posição de equilíbrio não polar, quebrando a simetria de inversão espacial do sistema e conduzindo a uma polarização elétrica diferente de zero dentro de nanoregiões.

Acredita-se que o deslocamento de  $\text{Bi}^{3+}$  dentro das nanoregiões polares pode alterar indiretamente o entorno do núcleo de prova, causando as variações anômalas observadas em 530 K. Note também que o sítio octaédrico, onde as variações anômalas são mais pronunciadas, é mais influenciado pela formação das ilhas ferroelétricas. Esse deslocamento pode também ser responsável pela variação na energia de ativação e da frequência *hopping* observada em 350 K nas medidas de resistividade elétrica. A diferença na temperatura onde a formação de ilha ferromagnéticas é detectada pode estar relacionada com a natureza macroscópica das medidas de resistividade elétrica. Certamente, a dependência com a temperatura da resistividade elétrica é influenciada por diversos fatores extrínsecos tais como movimentação de vacâncias de oxigênio e/ou *hopping* eletrônico promovido pela presença de defeitos de cátions  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ . Além disso, a contribuição do contorno do grão afeta também o valor da resistividade elétrica. Provavelmente, a formação de ilhas ferroelétricas de tamanho nanométrico não é visível em 530 K. Acredita-se que com a diminuição da temperatura, um processo percolativo dessas ilhas polares é ativado, aumentando o tamanho das regiões ferroelétricas e tornando-se visível em 350 K na medida macroscópica de resistividade elétrica. Esses resultados também mostram claramente que a distorção do poliedro  $\text{BiO}_8$  pode também contribuir à polarização intrínseca do composto  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  acima da temperatura ambiente e não em 290 K como tinha sido sugerido inicialmente na literatura.

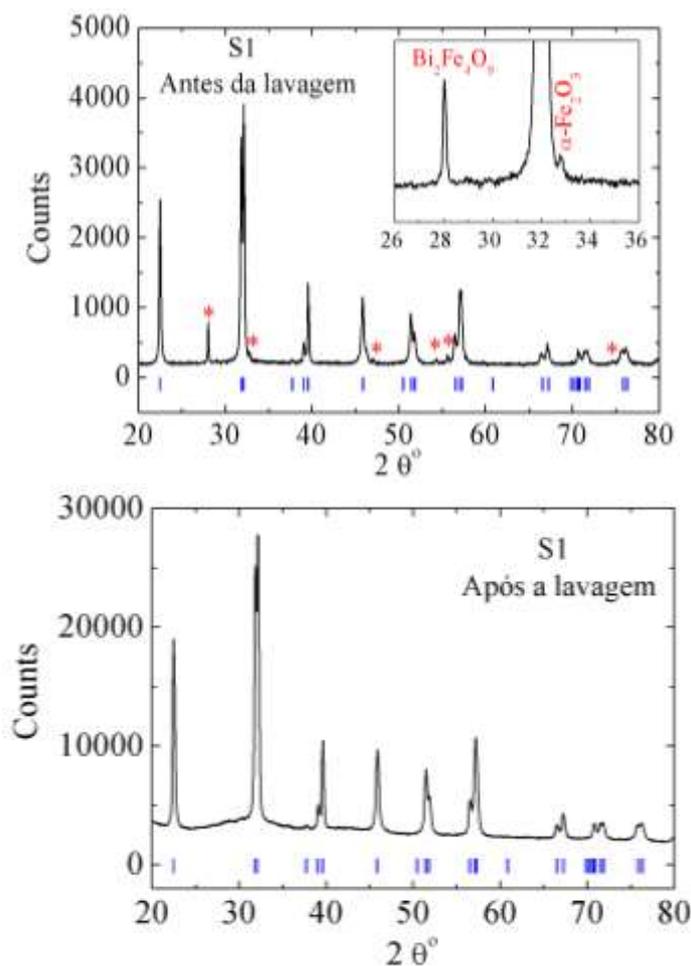
### 4.3. Estudo do composto BiFeO<sub>3</sub>

As propriedades físicas de nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> têm recebido muita atenção nos últimos anos com o objetivo de otimizar as propriedades magnéticas (momento magnético, campo magnético coercivo, etc.) e as propriedades elétricas (polarização elétrica, constante dielétrica, densidade de corrente de fuga, etc.) visando aplicações tecnológicas. Recentes estudos mostraram que fases cristalográficas espúrias e ferromagnéticas, tais como  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, podem estar presentes na região de contorno de grão de nanocristais de BiFeO<sub>3</sub>. [124,125] A influência dessas fases espúrias sobre as propriedades magnéticas e elétricas é ainda pouco entendida. Por outro lado, alguns autores mostraram também que o composto BiFeO<sub>3</sub> exibe propriedades sensíveis a presença de gás, ou seja, a magnitude da resistividade elétrica pode ser alterada variando parcialmente a quantidade de um determinado gás na atmosfera de medida. [126] É bem conhecido que a variação dessa propriedade é causada pela interação das moléculas que compõem o gás com a superfície da amostra. Essa interação pode conduzir à adsorção física ou química de espécies de oxigênio (O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>) e de moléculas de água (H<sub>2</sub>O) na superfície da amostra. Note que processos de adsorções podem influenciar fortemente o mecanismo de transporte elétrico. Conseqüentemente, a polarização elétrica e/ou densidade de corrente de fuga podem também ser fortemente dependentes da atmosfera alterando as propriedades multiferroicas de um dado composto. Apesar do intenso estudo das propriedades elétricas realizado nesse sistema, estudos sistemáticos sobre a influência da atmosfera nas medidas de resistividade elétrica no regime de altas temperaturas são escassos na literatura.

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático acerca das propriedades físicas de nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>. Os objetivos principais foram: (i) Obter um melhor entendimento das propriedades magnéticas e elétricas desse sistema; durante esse estudo, fora observado que uma pequena quantidade de fases cristalográficas espúrias (imperceptíveis através de DRX) presentes na amostra altera radicalmente as propriedades magnéticas. (ii) Estudar a dependência com a temperatura do mecanismo de transporte elétrico, polarização elétrica e constante dielétrica no regime de altas temperaturas. A influência da atmosfera sobre esses parâmetros físicos foi também investigada.

### 4.3.1. Síntese de nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>

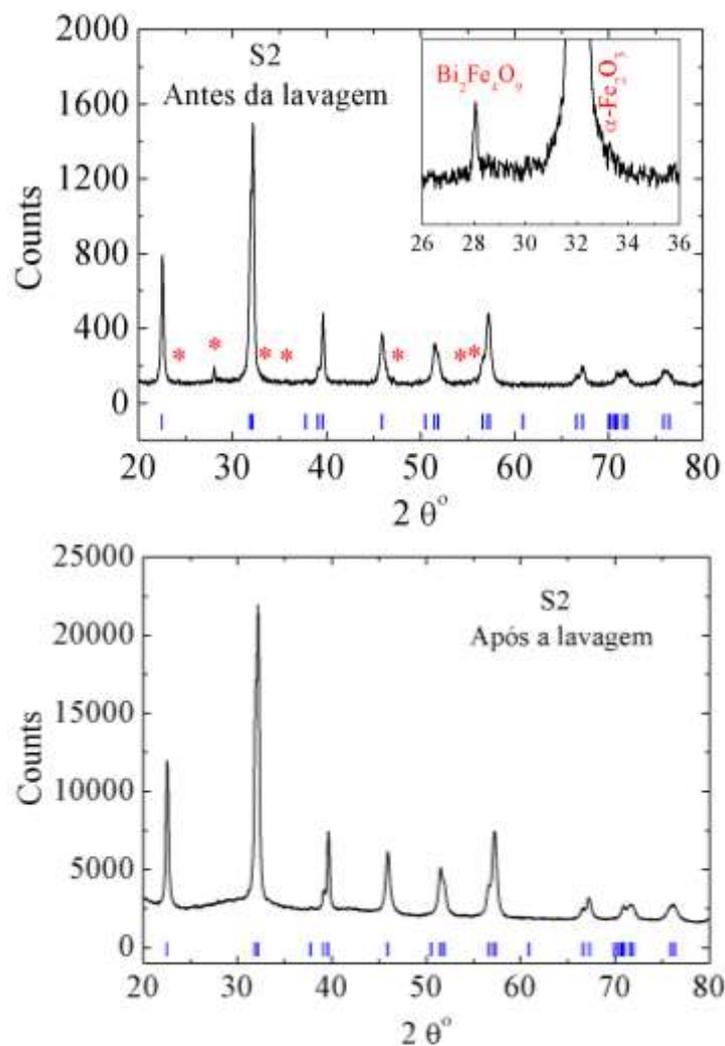
Nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> foram produzidas através de rotas químicas usando nitratos de metais Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O como materiais precursores. Para o primeiro conjunto de nanopartículas, os precursores foram obtidos dissolvendo 0.0015 mol de cada um dos nitratos em 20 mL de água deionizada adicionando quatro gotas de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para controlar o pH entre 1 – 2. Separadamente, ácido maléico (0.03 mol) foi dissolvido em 3 mL de água deionizada. Etileno glicol foi adicionado como agente polímero em uma razão molar de 1:1 com o ácido maléico (0.03mol). O etileno glicol criará uma membrana dentro da qual serão formadas as nanopartículas. As duas soluções foram agitadas em rotação magnética constante e com aquecimento de aproximadamente 60 °C. O próximo passo é misturar as duas soluções. Na sequência, a solução resultante é mantida a uma temperatura de 100 °C e com rotação magnética constante. Finalmente, um gel e uma pasta de cor preto/marrom foi formada. Essa pasta foi calcinada em 600 °C por duas horas com uma taxa de aquecimento de 7 C/min. A Fig. 4.3.1 mostra o diagrama de difração de raios x (DRX) obtido após o tratamento térmico. Observa-se a presença de reflexões de Bragg espúrias com baixa intensidade que foram identificadas como pertencerem aos compostos Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. No gráfico inscrito na Fig. 4.3.1 são mostradas as reflexões mais intensas dessas fases espúrias. Para retirar essas impurezas, formada no processo de calcinação, foi realizada uma lavagem com uma solução de HNO<sub>3</sub> (0.05 M). O diagrama de difração de raios x obtido após a lavagem é também mostrado na Fig. 4.3.1. Nota-se que aparentemente as reflexões espúrias desapareceram completamente sugerindo a obtenção de uma fase cristalina pura. A amostra preparada usando esse método foi nomeada de S1.



**Fig. 4.3.1** – Diagramas de difração de raios x da amostra S1 obtidos antes e após a lavagem com  $\text{HNO}_3$  (0.05 M). Símbolos (\*) representam reflexões espúrias correspondentes às fases de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Para o segundo conjunto de nanopartículas, os precursores foram obtidos de forma similar a S1. Assim, 0.001 mol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0.001 mol de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram inicialmente dissolvidos em ácido nítrico diluído (20%  $\text{HNO}_3$ ) formando uma solução transparente. Neste caso, o material polimerizante utilizado foi o *Ethylenediaminetetraacetic acid* (EDTA), em uma razão molar de 1:1 em relação aos nitratos (0.002 mol), foi adicionado à solução descrita acima. A solução resultante foi evaporada, em uma temperatura de 130 °C e com rotação magnética constante, até a formação de uma pasta de cor marrom. Finalmente, essa pasta foi calcinada em 600 °C por duas horas com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min. A Fig. 4.3.2 mostra o diagrama de difração de raios x (DRX) obtido após o tratamento térmico. Neste caso, também são observadas as reflexões espúrias pertencentes a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente. No gráfico inscrito da Fig. 4.3.2 também são mostradas as reflexões mais intensas dessas fases espúrias. Assim, o mesmo processo de lavagem com  $\text{HNO}_3$  (0.05 M) foi realizado nessa amostra. Na Fig. 4.3.2 também é mostrado o diagrama de difração de raios x obtido após a lavagem. Nota-se que as reflexões espúrias

desapareceram completamente obtendo-se também uma fase pura. A amostra obtida usando esse método foi nomeada de S2.



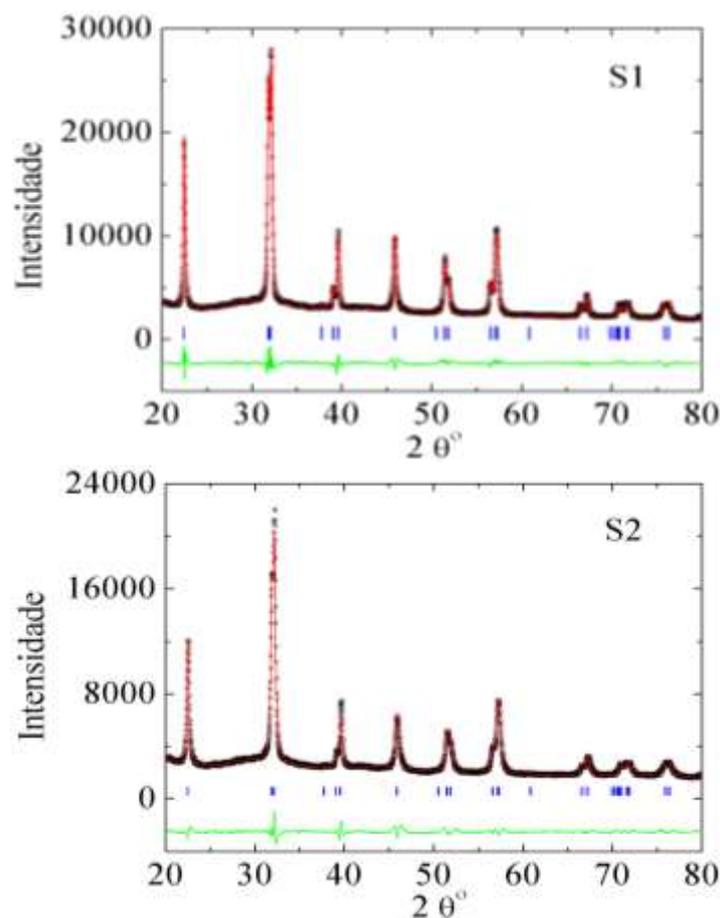
**Fig. 4.3.2** – Diagramas de difração de raios x da amostra S2 obtidos antes e após a lavagem com 0.05 M de  $\text{HNO}_3$ . Símbolos (\*) representam reflexões espúrias correspondentes a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

### 4.3.2. Caracterização Estrutural e Morfológica

Análises de refinamento Rietveld das medidas de difração de raios x foram realizadas nas amostras S1 e S2. Os diagramas de DRX correspondentes as duas amostras foram refinados usando a fase  $R\bar{3}c$  na sua representação hexagonal. Os valores iniciais dos parâmetros de rede usados em todos os refinamentos foram  $a_{hex} = b_{hex} = 5.577 \text{ \AA}$ ,  $c_{hex} = 13.86 \text{ \AA}$ , Bi (0, 0, 0.2988), Fe (0, 0, 0.197), O (0.238, 0.3506, 1/12).<sup>55</sup> Nessa representação, os valores do deslocamento dos átomos de Bi ( $s$ ) e do Fe ( $t$ ) das suas posições de equilíbrio não polares ( $s = t = 0$ ) são  $0.049 \text{ \AA}$  e  $0.197 \text{ \AA}$ . Os refinamentos Rietveld realizados nas duas amostras são mostrados na Fig. 4.3.3. Os valores dos parâmetros estruturais determinados através do refinamento Rietveld são mostrados na tabela 4.3.2. O tamanho médio ( $D$ ) dos domínios com coerência cristalográfica (cristalitos), obtido usando a equação de Scherrer, o volume da cela unitária e a qualidade do ajuste também são mostrados. Note que os tamanhos do cristalito são diferentes enquanto que o valor do volume da cela unitária é similar nas duas amostras. Isto indica que a quantidade de celas unitárias dentro dos cristalitos é menor em S2 quando comparada com aquela em S1. É importante salientar que para a obtenção do melhor ajuste não foi necessário refinar as posições atômicas dos íons de Fe e de Bi. Esse resultado sugere que os deslocamentos  $s$  e  $t$  são aproximadamente constantes nas duas amostras em concordância com os valores publicados na literatura.<sup>52</sup>

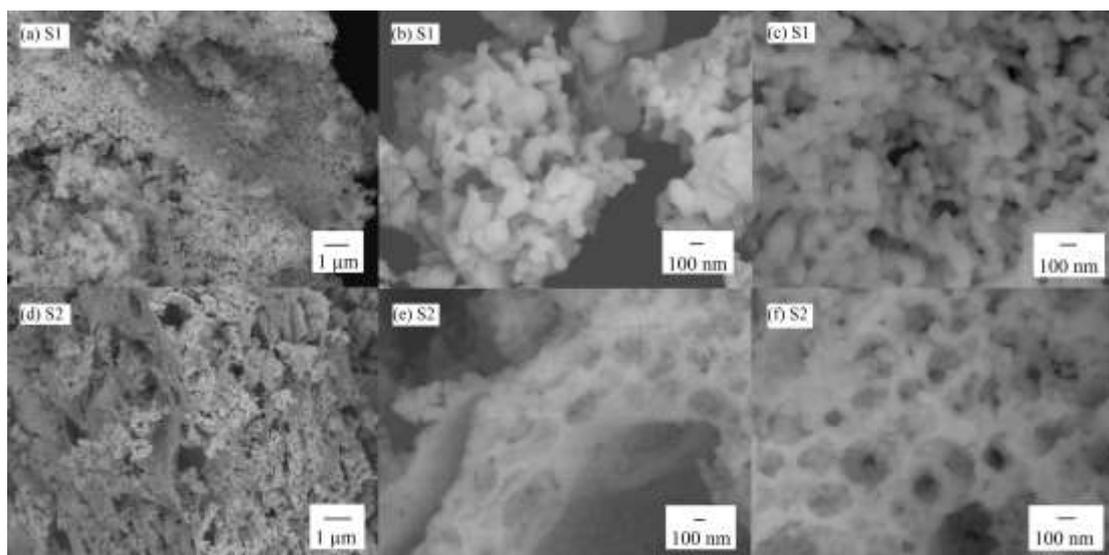
**Tabela 4.3.2-** Valores dos parâmetros de rede, tamanho médio do cristalito e volume da cela unitária, obtidos através do refinamento Rietveld para as duas amostras estudadas.

Amostra	Tamanho $D$ (nm)	Parâmetro $a_{hex}$ (Å)	Parâmetro $c_{hex}$ (Å)	Volume $V$ (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	wRp (%)	Rp (%)
S1	73(2)	5.5693 (1)	13.8382 (3)	371.72 (1)	4.11	3.5	2.5
S2	54(2)	5.5688 (1)	13.822 (1)	371.21 (2)	3.97	3.8	2.8



**Fig. 4.3.3-** Refinamento Rietveld dos diagramas de difração de raios x das nanopartículas S1 e S2. Os traços verticais de cor azul representam as posições angulares permitidas das reflexões de Bragg.

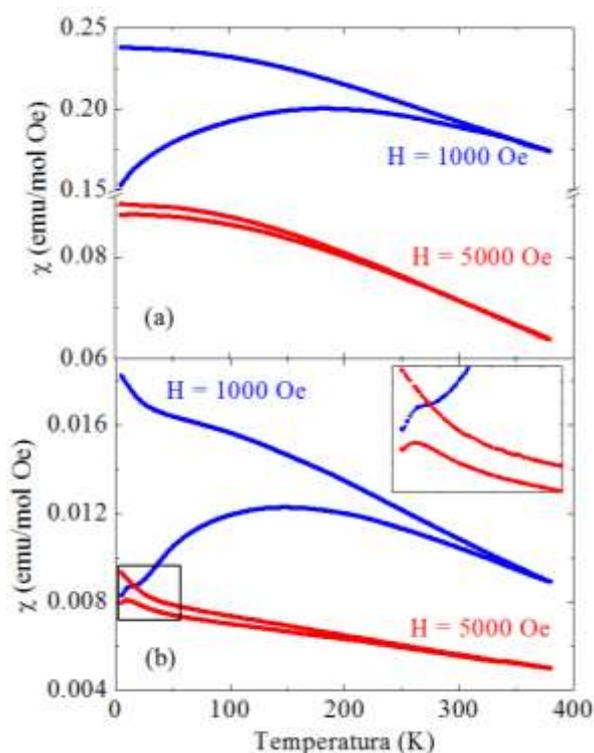
A morfologia e o tamanho das nanopartículas S1 e S2 foram estudadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Na Fig. 4.3.4 são mostradas as imagens obtidas para as amostras S1 e S2. Observa-se que as nanopartículas nas duas amostras estão uniformemente distribuídas. As nanopartículas na amostra S1 estão mais “diluídas” enquanto que em S2 formam aglomerados com estrutura porosa, tipicamente observada em sínteses sol-gel. Fig. 4.3.4(b) e (c) revelam que as nanopartículas em S1 possuem morfologia irregular enquanto que Fig. 4.3.4(e) e (f) indicam uma morfologia mais esférica em S2. Outra importante diferença é a organização espacial das nanopartículas. Uma cuidadosa inspeção de Fig. 4.3.4(e) e (f) revela que as nanopartículas se juntam formando estruturais do tipo anéis. Por outro lado, uma estimativa do tamanho foi realizada. Foi observado que o tamanho médio das nanopartículas está no intervalo de  $90 \pm 20$  nm e  $74 \pm 15$  nm para S1 e S2, respectivamente. O tamanho médio é maior que os domínios cristalográficos indicando que as nanopartículas são constituídas de alguns poucos cristalitos orientados aleatoriamente.



**Fig. 4.3.4-** Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a), (b) e (c) S1 e (d), (e) e (f) S2.

### 4.3.3. Propriedades Magnéticas

Fig. 4.3.5 mostra as medidas ZFC e FC da susceptibilidade magnética em função da temperatura, obtidas com dois campos magnéticos aplicados  $H = 1000$  e  $5000$  Oe, para as duas amostras. As curvas ZFC das duas amostras exibem um máximo proeminente e muito largo em baixas temperaturas. Para a medida obtida com  $H = 1000$  Oe, esse máximo ocorre em  $T_{max} = 180$  K e  $150$  K para S1 e S2, respectivamente. O valor de  $T_{max}$  diminui na amostra com menor tamanho de cristalito. Além disso, o máximo torna-se menos intenso com o aumento da intensidade do campo magnético em concordância com estudos anteriores.<sup>71</sup> A temperatura  $T_{max}$  tem sido interpretada por vários autores como uma temperatura do tipo *freezing* do sistema.[62,63,69] Assim, sugere-se que um comportamento do tipo *spin-glass* está presente em baixas temperaturas em monocristais *bulk* e nanocristais de tamanho médio  $170$  nm em  $\text{BiFeO}_3$ .[62,70]

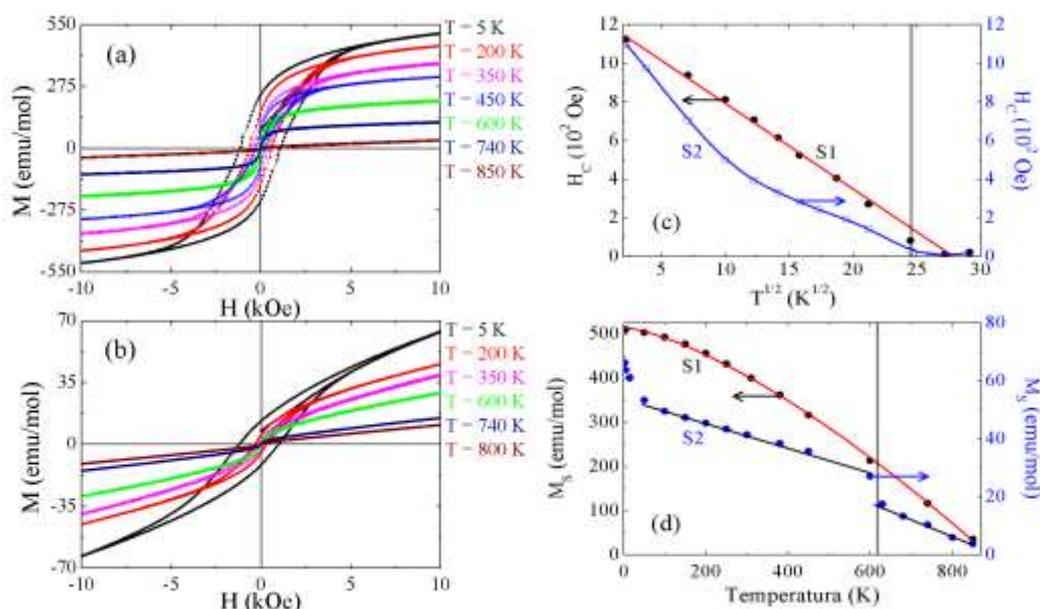


**Fig. 4.3.5** – Medidas de susceptibilidade magnética (ZFC e FC) em função da temperatura obtidas com  $H = 1000$  e  $5000$  Oe para (a) S1 e (b) S2. O gráfico inscrito mostra a variação anômala da susceptibilidade observada em baixas temperaturas para a amostra S2.

Uma análise detalhada da Fig. 4.3.5 revela que a susceptibilidade magnética de S1 é maior quando comparada com aquela da S2, indicando que o momento magnético nessa amostra é maior. Por exemplo, o valor da susceptibilidade em  $T_{max}$  é aproximadamente  $0.20$  emu/mol Oe e  $0.012$  emu/mol Oe para S1 e S2, respectivamente. Outro resultado interessante é a observação de uma variação anômala em  $T = 11$  K na curva ZFC da amostra S2, como detalhado no gráfico inscrito da Fig. 4.3.6(b). Essa característica, a qual não é observada na amostra S1, é acompanhada por um aumento abrupto no valor da susceptibilidade magnética na curva FC. Esse comportamento pode estar associado a uma reorientação de spin. Interessantemente, essa variação anômala não foi observada por T. J. Park *et. al.*[69]

Curvas representativas da magnetização como função do campo magnético aplicado obtidas em diversas temperaturas para S1 e S2 são mostradas na Fig. 4.3.6(a) e (b), respectivamente. Observa-se um campo coercivo muito pronunciado em temperaturas menores à temperatura de transição antiferromagnética ( $T_N$ ) desse composto. A magnetização exibe uma dependência com o campo magnético aplicado muito diferente em cada amostra. (i) Uma diferença acentuada na forma da curva de histerese foi observada em cada amostra. Na amostra S1, a magnetização satura em  $H > 8$  kOe revelando caráter do tipo ferromagnético enquanto que na amostra S2 a magnetização aumenta monotonamente com o campo magnético sugerindo a presença

de interações do tipo antiferromagnéticas. (ii) O momento magnético por átomo de Fe medido em S2 é muito menor que aquele medido em S1. Por exemplo, os valores medidos em  $H = 10$  kOe estão no intervalo  $0.07 - 0.09 \mu_B/\text{Fe}$  para S1 e  $0.007 - 0.012 \mu_B/\text{Fe}$  para S2, o qual é dez vezes menor. Esse resultado contradiz o atual entendimento onde um aumento robusto da magnetização é observado com a redução do tamanho médio. Espera-se também que esse aumento seja mais pronunciado para amostras com tamanho de nanopartícula menor que 62 nm, o qual é o valor do comprimento de periodicidade da estrutura magnética espiral que possui o composto *bulk* BiFeO<sub>3</sub>. [69] Essa evolução não é observada nas amostras S1 e S2.



**Fig. 4.3.6** (Esquerda) Curvas representativas da magnetização em função do campo magnético aplicado obtidas em várias temperaturas para (a) S1 e (b) S2. (Direita) Campo coercivo ( $H_C$ ) e magnetização de saturação ( $M_S$ ), definida em  $H = 10$  kOe, como função da temperatura para as duas amostras. As linhas vermelhas representam (c) o ajuste linear e (d) o ajuste usando o modelo de Bloch. As linhas azuis são guias para os olhos.

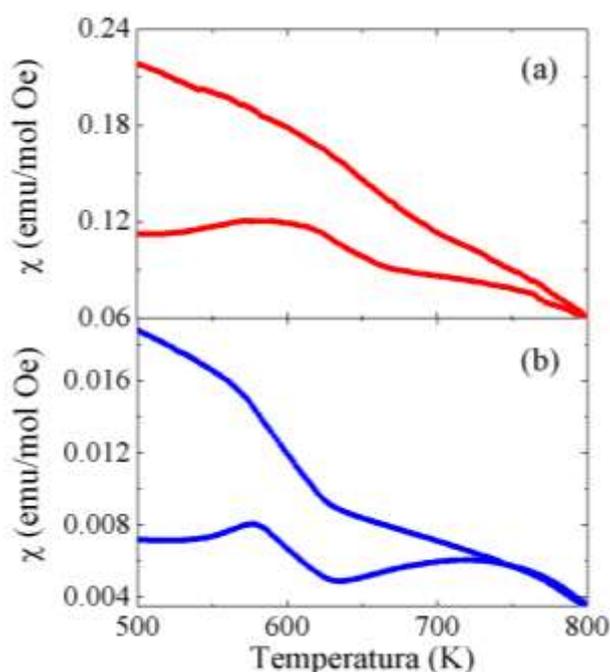
Com objetivo de obter um melhor entendimento acerca da estrutura magnética dessas amostras, as dependências com a temperatura do campo coercivo e da magnetização de saturação foram estudadas. Fig. 4.3.7(c) e (d), mostra o campo coercivo ( $H_C$ ), apresentado na forma  $H_C$  versus  $T^{1/2}$ , e a magnetização de saturação ( $M_S$ ), definida em  $H = 10$  kOe, em função da temperatura para as duas amostras. Os valores medidos de  $H_C$  e  $M_S$ , para S1 são maiores que aqueles para S2. Note também que a dependência com a temperatura de  $H_C$  e  $M_S$  exibe um comportamento muito diferente em cada amostra. Pode-se observar que, abaixo de 620 K,  $H_C$  tem um comportamento linear para S1 enquanto que para S2 observa-se uma clara curvatura. Por outro lado, acima da temperatura de 620 K, os valores de  $H_C$  tendem rapidamente a zero nas duas amostras, sugerindo a presença da transição antiferromagnética

correspondente ao composto  $\text{BiFeO}_3$  ( $T_N = 643$  K). Além disso, na Fig. 4.3.7 (d) pode-se observar que na amostra S1,  $M_S$  segue a tendência esperada pelo modelo de Bloch em todo o intervalo de temperatura medido. Esse resultado sugere a presença de ondas de spin, originadas de um possível alinhamento ferromagnético dos spins, nessa amostra. Essas ondas de spin são conhecidas como *magnons* e no limite não interagentes, a dependência com a temperatura de  $M_S$  é descrita pela relação de Bloch[127]  $M_S(T) = M_S(0)(1 - AT^{3/2})$ , onde  $M_S(0)$  é a magnetização de saturação em 0 K e  $A$  é a constante de Bloch. Por outro lado, na amostra S2, é observado um comportamento completamente diferente do esperado pela lei de Bloch. Na região  $T < 620$  K,  $M_S$  apresenta um comportamento linear seguido por um aumento abrupto em baixas temperaturas ( $\sim 15$  K). Em  $T \sim 620$  K,  $M_S$  sofre uma forte diminuição seguida por um comportamento linear mas com diferente coeficiente angular que aquele observado na região  $T < 620$  K.

O comportamento diferente da dependência da magnetização com o campo magnético observado nas amostras S1 e S2 pode ser explicado considerando duas possibilidades. (i) Devido à presença de estados magnéticos com estruturas de spin muito diferentes em cada amostra. A amostra S1 apresenta interações do tipo ferromagnéticas (FM) enquanto que a amostra S2 exibe um comportamento do tipo antiferromagnético (AFM). Esse cenário refletiria uma forte competição entre as interações FM e AFM o qual é consistente com a transição do tipo *spin-glass* sugerida ocorrer em baixas temperaturas ( $T < T_{max}$ ). No entanto, o comportamento do tipo FM (em S1) e AFM (em S2) é também observado em temperaturas bem acima da temperatura ambiente onde um desaparecimento das competições entre as interações FM e AFM seria esperado. (ii) Uma segunda possibilidade seria considerar a presença de uma fase espúria com momento magnético robusto o suficiente para influenciar as propriedades magnéticas dessas amostras.

Medidas de susceptibilidade magnética foram obtidas no regime de altas temperaturas. Os resultados são mostrados na Fig. 4.3.7. Nessa figura pode-se observar que (i) As curvas ZFC e FC das duas amostras divergem em temperaturas bem altas acima da temperatura de transição antiferromagnética do composto  $\text{BiFeO}_3$ . É importante salientar aqui que a divergência entre as curvas ZFC e FC em amostras com fase única deve ocorrer em temperaturas muito perto de sua transição magnética de longo alcance. (ii) A susceptibilidade magnética das duas amostras apresenta duas transições de fase magnética - uma abaixo de 650 K e outra perto a 750 K, respectivamente. Esses resultados sugerem a presença de uma fase espúria além da fase maioritária de  $\text{BiFeO}_3$ . A primeira transição magnética está claramente relacionada à transição antiferromagnética do composto  $\text{BiFeO}_3$ . A temperatura de transição antiferromagnética (definida como a posição do pico) é menor para a

amostra com nanopartículas de menor tamanho, sendo aproximadamente 594 K (para S1) e 577 K (para S2), o qual é consistente com a literatura.[52,53] A segunda transição magnética pode ser uma contribuição da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a qual foi observada por difração de raios x antes do processo de lavagem com HNO<sub>3</sub>. Note que a possível contribuição magnética da fase Bi<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, a qual foi também observada antes do processo da lavagem, foi descartada devido a que sua transição antiferromagnética ocorre em baixas temperaturas – 260 K. Já o composto bulk  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibe uma transição antiferromagnética em temperatura bem altas –  $T_N = 960$  K com estrutura de spin *canted*, a qual produz um ordenamento ferromagnético fraco. Essa estrutura magnética é quebrada em baixas temperaturas (transição de Morin -  $T_M$ ). Além disso, vários trabalhos têm reportado que o campo magnético coercivo, magnetização de saturação e as temperaturas  $T_M$  e  $T_N$  de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuem com a redução do tamanho da partícula.[128,129]



**Fig. 4.3.7** - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética medida em altas temperaturas com  $H = 1000$  Oe para as amostras (a) S1 e (b) S2.

Acredita-se que o ordenamento ferromagnético fraco que exibe essa fase espúria pode induzir o comportamento completamente diferente das propriedades magnéticas observado em S1 e S2. Interessantemente, a presença de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também afetar a forma do pico correspondente à transição antiferromagnética do composto BiFeO<sub>3</sub>. A amostra S2 apresenta uma transição magnética bem mais larga que aquela de S1. Esse resultado sugere que  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está presente em maior porcentagem na amostra S1. Note também que a temperatura de transição antiferromagnética de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, definida também como a posição do pico, é menor para a amostra com

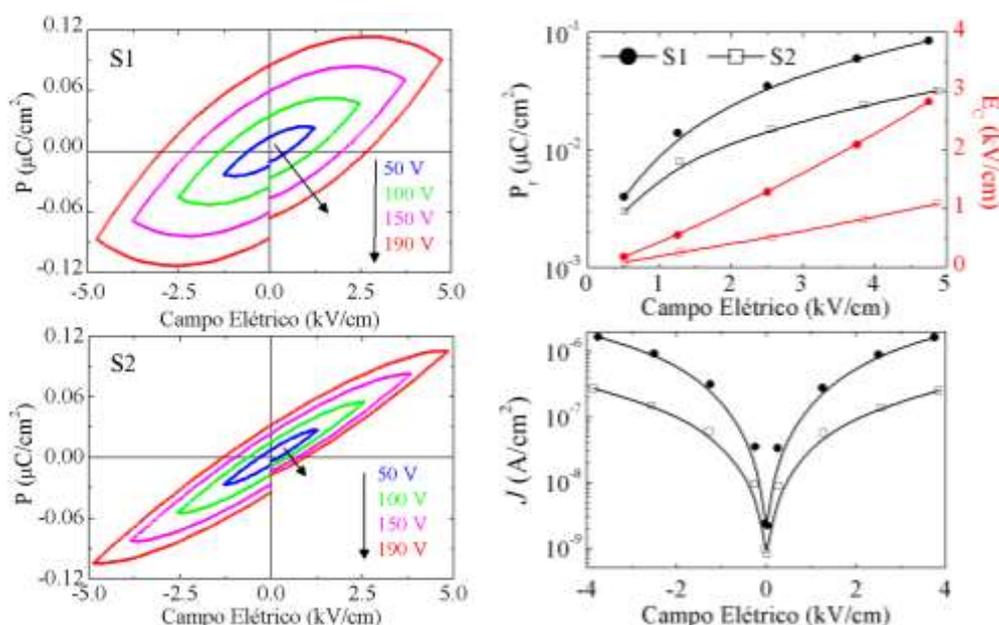
nanopartículas de menor tamanho, sendo aproximadamente 764 K (para S1) e 726 K (para S2). Esse resultado sugere que o tamanho médio de partícula de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é menor na amostra S2. Neste caso, o aumento do momento magnético será menos pronunciado nessa amostra o qual é consistente com os resultados observados na Fig. 4.3.6. Esses resultados revelam que o comportamento ferromagnético com elevado valor do momento magnético observado na amostra S1, o qual tem sido observado por diversos autores em amostras nanoestruturadas, pode ser originado devido a presença de fases espúrias em quantidades muito pequenas imperceptíveis por DRX.

Certamente, diversos trabalhos têm mostrado que a presença de fases espúrias binárias ricas em ferro, tais como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em amostras aparentemente puras pode causar um aumento pronunciado do momento magnético e afetar as propriedades magnéticas do composto  $\text{BiFeO}_3$ . [124,125] Essas fases espúrias estão presentes em quantidades muito pequenas que não podem ser detectadas por medidas convencionais de difração de raios X. [124,125] Nesses trabalhos, as fases espúrias  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são identificadas através da detecção das transições magnéticas macroscópicas que sofrem esses compostos em altas temperaturas.

#### 4.3.4. Influência da Fase Espúria $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre a Polarização Elétrica

Na sequência, a influência da fase espúria sobre a polarização elétrica, polarização remanescente, campo elétrico coercivo e a densidade de corrente de fuga nas amostras S1 e S2 foi investigada. A polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo elétrico coercivo ( $E_C$ ) são parâmetros muito importantes para potenciais aplicações tecnológicas e devem ser obtidos de forma acurada. Nesse sentido, medidas de polarização elétrica em função do campo elétrico foram realizadas na temperatura ambiente e variando a amplitude da voltagem aplicada ( $V$ ) para as duas amostras. É importante salientar aqui que além da contribuição intrínseca causado pelo deslocamento ( $s$ ) do íon de Bi da sua posição centrossimétrica, a polarização elétrica do composto  $\text{BiFeO}_3$  pode ser afetada através do aparecimento de uma polarização elétrica produzida no contorno de grão ou nas interfaces (polarização interfacial). Como explicado na seção 2.2.1, a polarização interfacial é o resultado de um acúmulo de cargas nas interfaces dos sistemas dielétricos com regiões eletricamente heterogêneas. Em nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$ , esse tipo de polarização pode surgir devido a superfície do grão possuir propriedades mais isolantes que a região dentro do grão. Além disso, um acúmulo de carga pode também surgir na interface amostra/eletrodo. Ciclos de histereses  $P - E$  obtidos com  $V = 50, 100, 150$  e  $190$  V são mostradas na Fig. 4.3.8 para as duas amostras. Note que a magnitude da polarização elétrica, a qual aumenta com a aplicação de voltagem, é similar nas duas amostras. No entanto, uma pronunciada diferença na forma da histerese, a qual torna-

se mais elíptica, foi observada na amostra S1. Fig. 4.3.8(c) apresenta também um estudo comparativo da polarização remanescente e do campo elétrico coercivo para ambas as amostras. Pode-se observar que os valores de  $P_r$  e  $E_C$  em S1 são maiores que aqueles observados em S2. Essa diferença torna-se mais pronunciada na região de campos elétricos altos onde o campo coercivo em S1 é três vezes maior que em S2.



**Fig. 4.3.8** – Polarização elétrica, polarização remanescente, campo elétrico coercivo e densidade de corrente de fuga como função do campo elétrico aplicado para as amostras S1 e S2.

O comportamento observado de  $P_r$  e  $E_C$  na Fig 4.3.8(c) pode ser melhor entendido realizando um estudo comparativo da densidade de corrente de fuga. A Fig. 4.3.8(d) mostra a densidade de corrente de fuga ( $J$ ) como função do campo elétrico medido na temperatura de ambiente para as duas amostras. Note que a densidade de corrente de fuga é menor na amostra S2. Por exemplo, para  $V = 1$  V ( $E = 0.0025$  kV/cm), os valores medidos para são  $J = 2.23 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> e  $7.99 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> para S1 e S2, respectivamente. Esses valores indicam também que o portador está mais delocalizado em S1 e a sua polarização interfacial desempenha um importante papel contribuindo para que os valores de  $P_r$  e  $E_C$  aumentem. Como explicado na seção 2.2.3, a condutividade elétrica do composto BiFeO<sub>3</sub> pode ser influenciada, principalmente, por três fatores. (i) Concentração de vacâncias de oxigênio cuja mobilidade pode ser induzida termicamente ou eletricamente. (ii) Coexistência de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, favorecendo o *hopping* do portador de carga entre esses íons e (iii) Microestrutura da amostra associada com regiões de grão e contorno de grão eletricamente diferentes. Acredita-se que a presença de quantidades muito pequenas de impurezas, as quais não são detectadas por difração de raios x, pode causar um

aumento da densidade de corrente de fuga influenciando os valores de  $P_r$  e  $E_c$ . Por exemplo, a ordem de magnitude da resistividade elétrica em temperatura de ambiente da fase espúria  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\sim 10^7 - 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ ) é cem vezes menor que aquela correspondente a amostras estequiométricas de  $\text{BiFeO}_3$ . [130] É conhecido que as impurezas se localizam usualmente na região do contorno do grão afetando a microestrutura da amostra que por sua vez altera também a densidade de corrente de fuga do sistema. Note também que os parâmetros elétricos ( $P_r$  e  $E_c$ ) correspondentes à amostra S1 são mais influenciados pela presença da impureza. Isto está em concordância com o observado nas medidas de susceptibilidade magnética em altas temperaturas, onde foi sugerido que a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  está presente em maior porcentagem em S1.

### 4.3.5. Comportamento de Transporte Elétrico

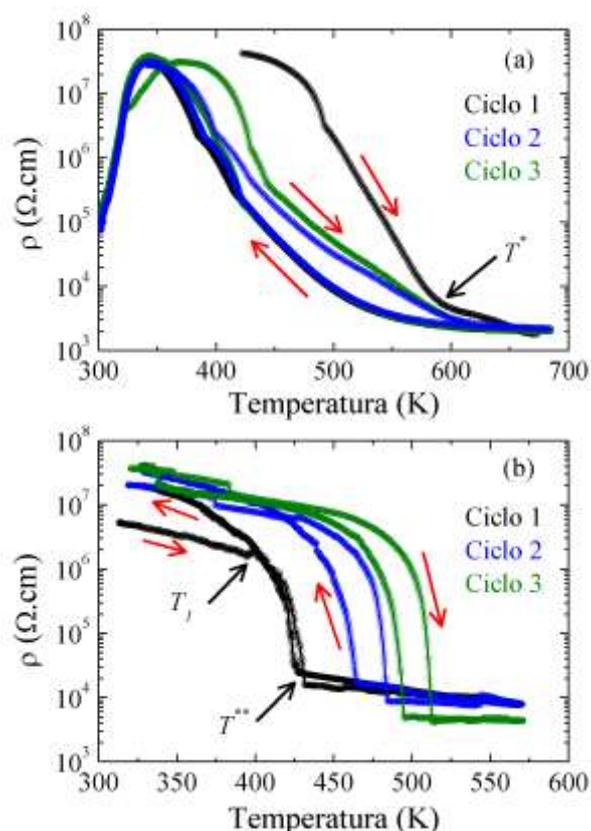
Nos últimos anos, a comunidade científica tem concentrado muito interesse no entendimento das propriedades elétricas (resistividade elétrica, impedância, constante dielétrica e polarização elétrica) de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$ . [75,77,84,85,87] Apesar dos recentes avanços no estudo dessas propriedades, o mecanismo de transporte elétrico é ainda pouco entendido. Isto é devido à dificuldade que existe na obtenção de amostras estequiométricas devido a presença de vacâncias de oxigênios na estrutura cristalina causada pela natureza altamente volátil do átomo de Bi. Neste contexto, certa quantidade de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  é produzido no sistema devido à neutralidade de carga. Além do mecanismo semicondutor intrínseco do composto  $\text{BiFeO}_3$ , a coexistência de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e a presença das vacâncias de oxigênio conduzem à aparição de outros tipos de mecanismos de transporte associados com deslocalização de portadores de carga (elétron ou vacâncias) dentro do grão e no contorno do grão. Cada um desses mecanismos possui uma energia de ativação diferente e são predominantes em distintas regiões de temperatura (ver seção 2.2.3). Por outro lado, diversos trabalhos têm mostrado que esse composto apresenta propriedades de sensor de gás. Em outras palavras, a magnitude da resistividade elétrica é muito sensível à variação da atmosfera modificando o seu valor na presença de diferentes gases. [131,126] Sabe-se que essa propriedade é principalmente causada pela adsorção física ou química das diversas espécies de íons pertos da superfície da amostra. Outra consequência dessa propriedade é que a dependência com a temperatura da resistividade elétrica é fortemente influenciada pelo estado extrínseco inicial da amostra, tornando ainda mais difícil o estudo do mecanismo de transporte elétrico. Certamente, medidas de resistividade elétrica no regime de altas temperaturas envolvendo uma análise sobre a influência do estado inicial da amostra e da atmosfera, que escassas na literatura, podem contribuir para o melhor entendimento das propriedades ferroelétricas desse sistema.

Nesta seção é apresentado um estudo sistemático das propriedades elétricas em altas temperaturas de amostras compactada e sinterizadas de nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$ . Esse estudo foi realizado na amostra que contém uma fração muito pequena de fase espúria - S2, aproximadamente  $< 5\%$  (que o limite de detecção do equipamento de difração de raios x). Como mostrado na seção anterior, o valor da polarização elétrica dessa amostra é pouco influenciado pela presença da fase espúria. Com o objetivo de obter um melhor entendimento da influência do estado inicial elétrico da amostra sobre o mecanismo de transporte elétrico, diversos ciclos de medidas de resistividade elétrica e de espectroscopia de impedância foram obtidos. A influência da atmosfera foi estudada através de medidas de resistividade elétrica em fluxo de argônio. Os mecanismos que contribuem à densidade de corrente fuga junto

com a sua influência sobre o comportamento da resistividade elétrica também foram estudados.

Fig. 4.3.9(a) mostra as curvas *warming* e *cooling* da resistividade elétrica em função da temperatura de três ciclos medidos subsequentemente em atmosfera de ar. É importante salientar que antes de iniciar as medidas, a amostra foi colocada em vácuo dentro de um desidratador por vários dias. Interessantemente, não foi possível medir a resistividade elétrica em temperatura ambiente na curva *warming* do ciclo 1 devido a seu alto valor – acima de  $1 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$ . Esse resultado é comumente interpretado pelos autores como uma evidência de que a amostra é altamente estequiométrica com pouca concentração de defeitos e/ou impurezas.[77] Com o objetivo de obter informação sobre a dependência do comportamento da resistividade elétrica com o estado elétrico inicial da amostra, as medidas correspondentes aos ciclos 2 e 3 foram iniciadas em temperaturas diferentes –  $T = 342 \text{ K}$  e  $300 \text{ K}$ , respectivamente. A resistividade elétrica exibe um comportamento bastante similar nos três ciclos medidos. Na curva *warming* do ciclo 1, uma variação anômala da resistividade elétrica é observada em torno de  $488 \text{ K}$ . Já nas curvas *warming* dos ciclos 2 e 3, foram observadas duas variações anômalas em diferentes temperaturas –  $400 \text{ K}$  e  $427 \text{ K}$  (para o ciclo 2) e  $428 \text{ K}$  e  $446 \text{ K}$  (para o ciclo 3). A natureza e origem dessas anomalias, as quais também têm sido observadas em outros trabalhos, ainda não é entendida na literatura. Além disso, a curva *warming* do ciclo 3 exibe um comportamento do tipo metálico no intervalo de temperatura  $300 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ , ou seja, a resistividade elétrica aumenta com a temperatura alcançando o seu máximo valor em  $T = 373 \text{ K}$  a partir da qual diminui com a temperatura. Uma outra observação importante aqui é que a magnitude da resistividade elétrica sofre uma forte diminuição nos ciclos 2 e 3 quando comparado com aquela do ciclo 1.

Nas curvas *cooling* também são observadas as variações anômalas descritas acima mas em temperaturas muito similares para os três ciclos ( $390 \text{ K}$  e  $420 \text{ K}$ ). Essas temperaturas são diferentes do que aquelas observadas nas curvas *warming*. Note que a magnitude da resistividade elétrica, a qual é aproximadamente a mesma nos três ciclos, é muito menor do que aquela observada nas curvas *warming*. O comportamento do tipo metálico também foi observado nas curvas *cooling* no intervalo de temperatura  $300 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$ . Neste caso, a resistividade elétrica alcança o seu máximo valor em  $343 \text{ K}$  nos três ciclos medidos. Finalmente, uma notável variação no comportamento da resistividade elétrica é observada perto de  $T^* = 592 \text{ K}$  nas curvas *warming* e *cooling* dos três ciclos medidos. Esse resultado tem sido relacionado com a transição de fase antiferromagnética – paramagnética do composto  $\text{BiFeO}_3$  na literatura.

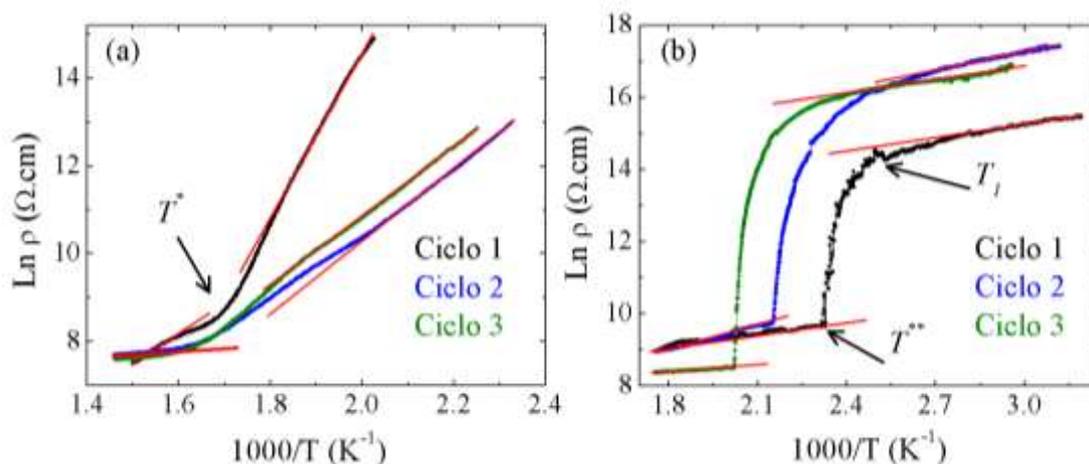


**Fig. 4.3.9** – Diversos ciclos de resistividade elétrica como função da temperatura obtidos em atmosfera de (a) Ar e (b) Argônio, respectivamente. As setas vermelhas indicam as medidas obtidas no regime *warming* e *cooling*.

Os resultados descritos acima sugerem que a magnitude da resistividade elétrica e os valores das temperaturas onde ocorrem as variações anômalas são fortemente dependentes da quantidade de humidade adsorvida pela amostra. Isto pode estar associado com processos de adsorção de espécies atômicas presentes no ambiente perto da superfície da amostra. Com o objetivo de obter informação sobre a influência da atmosfera, medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas na presença de fluxo de argônio. Fig. 4.3.9(b) mostra as curvas *warming* e *cooling* da resistividade elétrica em função da temperatura de três ciclos obtidos subsequentemente. Medidas em fluxo de argônio não são encontradas na literatura. É importante salientar que o ciclo 1 foi obtido após o ambiente na qual a amostra se encontra ser purgado com fluxo de argônio durante 6 hrs. Como os outros dois ciclos foram obtidos subsequentemente e sendo que cada medida demora aproximadamente 8 hrs, os ciclos 2 e 3 correspondem a medidas obtidas após a amostra estar na presença de argônio por um período de 14 hrs e 22 hrs, respectivamente. A resistividade elétrica exibe um comportamento muito diferente daquele observado nas medidas obtidas em ar. O comportamento do tipo metálico e as variações anômalas não estão mais presentes. Pode-se observar também que a resistividade elétrica inicialmente exibe uma ligeira diminuição com a temperatura até

$T_I$  – comportamento do tipo semiconductor. Após esse comportamento semiconductor inicial, a resistividade elétrica exibe uma diminuição abrupta em forma de cascata de quase três ordens de magnitude em um intervalo muito estreito de temperatura  $T_I < T < T^{**}$ . Note que esse efeito exibe um comportamento reversível com uma histerese bem pronunciada. Acima de  $T^{**}$ , a resistividade elétrica exibe novamente um comportamento do tipo semiconductor – o valor de  $\rho$  diminui ligeiramente com a temperatura. Os valores de  $T_I$  e  $T^{**}$  correspondentes às curvas *warming* são  $T_I = 395$  K e  $T^{**} = 430$  K (para o ciclo 1),  $T_I = 418$  K e  $T^{**} = 480$  K (para o ciclo 2) e  $T_I = 445$  K e  $T^{**} = 513$  K (para o ciclo 3). Esse resultado indica que os valores de  $T_I$  e  $T^{**}$  aumentam com o tempo de exposição ao argônio. Um outro resultado que pode ser observar na Fig. 4.3.9(b) é a presença de discontinuidades em distintas temperaturas, possivelmente causada pela estrutura porosa da amostra.

A energia de ativação ( $E_a$ ) dos distintos regimes observados na Fig. 4.3.9(a) e (b) pode ser calculada usando a equação de Arrhenius  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/K_B T)$ . De acordo com essa equação as curvas  $\ln \rho$  vs  $1/T$  devem exibir um comportamento linear. Fig. 4.3.10(a) mostra os gráficos  $\ln \rho$  vs  $1/T$  correspondentes às curvas *warming* dos três ciclos obtidos em atmosfera de ar. Note que essa análise foi realizada em temperaturas maiores que aquelas onde ocorrem as variações anômalas observadas na Fig 4.3.9(a).



**Fig. 4.3.10** – Curvas  $\ln \rho$  vs  $1/T$  correspondentes as curvas *warming* dos três ciclos obtidas em atmosfera de (a) Ar e (b) Argônio, respectivamente.

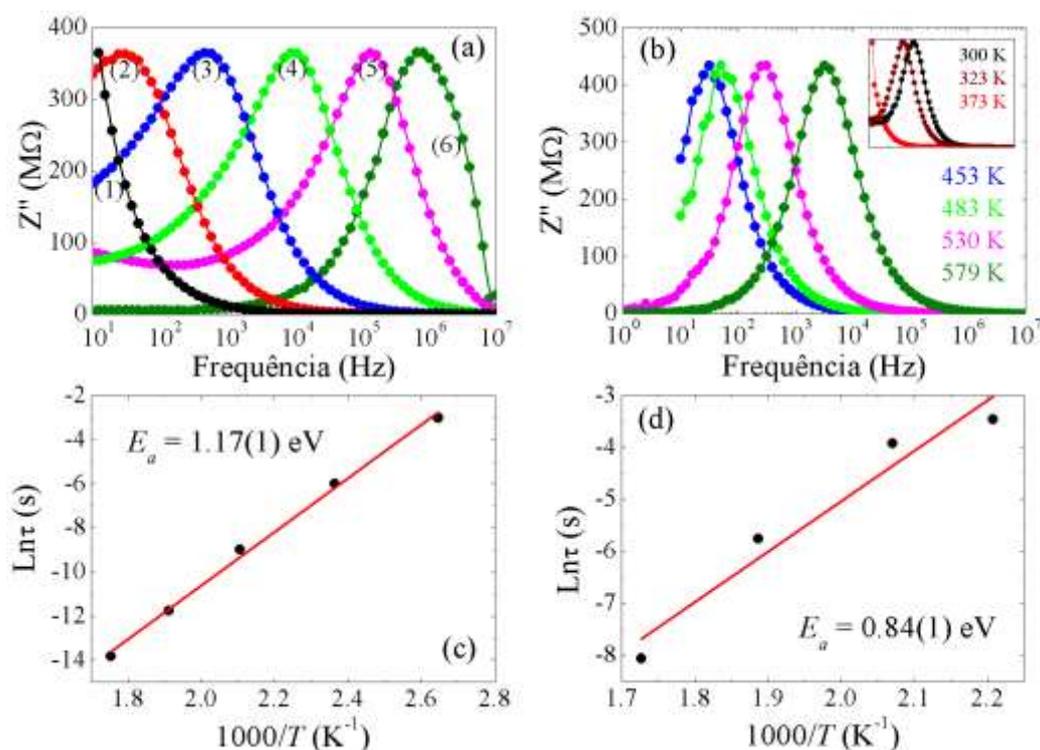
Observa-se que tanto acima como embaixo de  $T^*$ , um mecanismo do tipo Arrhenius é obedecido nos três ciclos. Para  $T < T^*$ , os valores obtidos do ajuste linear para a energia de ativação são  $E_a = 1.53(1)$  eV,  $0.84(1)$  eV e  $0.82(1)$  eV para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Para  $T > T^*$ , os valores da energia de ativação são  $E_a = 0.72(1)$  eV (para o ciclo 1) e  $0.13(1)$  eV (para os ciclos 1 e 2). Esses resultados indicam que o valor de  $E_a$  é também fortemente dependente do estado elétrico inicial da amostra. Acredita-se que os diversos valores de  $E_a$  encontrados na literatura para esse mesmo sistema com similar tamanho de partícula é causada pela dependência

com o estado inicial (humidade na superfície) que esse composto exhibe. Em particular, os valores encontrados para  $E_a$  são muito próximos aos valores correspondentes a processos HDTR, sugerindo que a principal contribuição à condutividade elétrica  $dc$  é a mobilidade de vacâncias de oxigênio. Além disso, uma diminuição abrupta da energia de ativação foi observada perto de  $T^*$  consistente com o comportamento reportado em trabalhos prévios.[77] Esse resultado sugere que as vacâncias de oxigênio tornam-se mais localizadas na fase magnética ordenada. Fig. 4.3.10(b) mostra as curvas  $\text{Ln } \rho$  vs  $1/T$  correspondentes as curvas *warming* dos três ciclos obtidos em atmosfera de argônio. Observa-se que o modelo de Arrhenius é obedecido somente abaixo de  $T_l$  e acima de  $T^{**}$ . No intervalo de temperatura  $T_l < T < T^{**}$  não é possível definir um mecanismo de transporte, devido ao fato de que fenômenos críticos dominam em transições de fase. Para  $T < T_l$ , os valores da energia de ativação obtidos do ajuste linear são  $E_a = 0.09(1)$  eV,  $0.14(1)$  eV e  $0.12(1)$  eV para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. Para  $T > T^{**}$ , os valores da energia de ativação obtidos do ajuste linear são  $E_a = 0.11(1)$  eV,  $0.19(1)$  eV e  $0.04(1)$  eV para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente.

Os processos de delocalização dos portadores de carga e a sua evolução com a temperatura podem também ser estudados através de medidas de espectroscopia de impedância. Fig. 4.3.11(a) e (b) mostra a parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância total em função da frequência e da temperatura obtidas em atmosfera de ar para o ciclo 1 e 3, respectivamente. Na Fig. 4.3.11(a), as temperaturas de cada medida são indicadas pelos números: (1)  $T = 300$  K, (2)  $T = 378$  K, (3)  $T = 423$  K, (4)  $T = 473$  K, (5)  $T = 523$  K e (6)  $T = 618$  K. Todas as curvas foram normalizadas para o máximo valor medido de  $Z''$  em  $T = 300$  K. Para o ciclo 1, observa-se uma diminuição monotônica de  $Z''$  com o aumento da frequência na temperatura ambiente. No intervalo de temperaturas  $T \geq 378$  K, a dependência com a frequência de  $Z''$  começa a exibir um máximo bem definido. A frequência correspondente a esse máximo é conhecida como frequência de relaxação ( $f_r$ ) devido a processos de relaxação dos portadores de carga ou dos momentos dipolares elétricos. O tempo de relaxação ( $\tau$ ) do sistema pode ser obtido através da equação  $\tau = 1/f_r$ . Com o aumento da temperatura, observa-se que a posição desse pico é deslocada para frequências maiores. Esses resultados sugerem que em temperatura ambiente, onde não foi possível a detecção de nenhum processo de relaxação, os portadores de carga estão fortemente localizados no sistema em concordância com o enorme valor da resistividade elétrica observado no ciclo 1 nessa temperatura ( $1 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Por outro lado, a dependência com a temperatura de  $Z''$  exibe um comportamento diferente no ciclo 3. No gráfico inscrito na Fig. 4.3.11(b) pode-se observar que  $Z''$  exibe um máximo bem definido em temperatura ambiente. Com aumento da temperatura, a posição desse pico é deslocada para frequências menores sendo que em  $373$  K nenhum processo de delocalização foi detectado. Para  $T$

> 373 K,  $Z'$  exibe novamente um pico cuja posição é deslocada para maiores frequências com o aumento da temperatura. Esses resultados sugerem que com o aumento da temperatura, os portadores de carga tornam-se mais localizados até 373 K, a partir do qual um processo de delocalização é ativado termicamente. Isto está em concordância com o comportamento observado na resistividade elétrica no ciclo 3, onde  $\rho$  aumenta inicialmente com a temperatura alcançando o seu máximo valor em 373 K.

Na sequência foi analisada a evolução com a temperatura do tempo de relaxação. Note que para o ciclo 3, essa análise foi realizada em  $T > 373$  K. Foi observado que a dependência com a temperatura do tempo de relaxação em ambos os ciclos obedece a equação de Arrhenius  $\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T)$ , onde  $\tau_0$  é um prefator e  $E_a$  é a energia de ativação. Fig. 4.3.11(c) e (d) mostra o ajuste linear realizado das curvas  $\ln(\tau)$  vs  $1/T$  usando essa equação para os ciclos 1 e 3, respectivamente. Os valores da energia de ativação obtidos desse ajuste linear são 1.17(1) eV e 0.84(1) eV para os ciclos 1 e 3, respectivamente. Esses valores, os quais são muito próximos daqueles correspondentes a processos HTDR, sugerem que as relaxações dielétricas observadas em ambos os ciclos correspondem a *hopping* de curto alcance de vacâncias de oxigênio.[92,93] Isto está em concordância com os resultados obtidos através das medidas de resistividade elétrica. Para poder entender os resultados mostrados até agora, é necessário estudar como a atmosfera pode afetar o estado elétrico inicial da amostra. Assim, na sequência é mostrado um estudo sobre a capacidade de adsorção de moléculas presentes na atmosfera na amostra estudada.

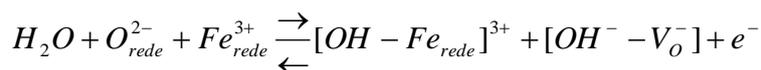


**Fig. 4.3.11** – Dependência com a frequência e temperatura da parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância medida em ar correspondentes aos (a) ciclo 1 e (b) ciclo 3. Em (a), as temperaturas de cada medida são indicadas pelos números: (1)  $T = 300$  K, (2)  $T = 378$  K, (3)  $T = 423$  K, (4)  $T = 473$  K, (5)  $T = 523$  K e (6)  $T = 618$  K. As curvas  $\text{Ln}(\tau)$  vs  $1/T$  também são mostradas para os (c) ciclo 1 e (d) ciclo 3.

### *Interação da Superfície da Amostra com a Atmosfera*

Em geral, a condutividade elétrica de um óxido de metal de transição pode ser afetada pela adsorção de moléculas de água sobre a superfície da amostra. No caso em que amostra apresente uma estrutura muito porosa, a condensação de água no interior desses poros pode afetar também as propriedades elétricas do composto.[132,133] Note que a estrutura porosa que exhibe a amostra S2 (ver Fig. 4.3.4) favorece os dois processos. As moléculas de vapor de água podem ser adsorvidas através de dois processos conhecidos na literatura como adsorção química e física. Quando a adsorção começa sobre a superfície “limpa” do composto, as moléculas de água são adsorvidas quimicamente e logo em seguida ocorre a adsorção física.

A adsorção química ocorre através de um mecanismo de dissociação da molécula de água  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . A hidroxila  $\text{OH}^-$  se liga com um íon de  $\text{Fe}^{3+}$  superficial enquanto que o próton  $\text{H}^+$  é ligado com um íon de  $\text{O}^{2-}$  superficial adjacente formando um novo grupo de hidroxilo  $\text{OH}^-$ . É conhecido que cada por molécula de água adsorvida quimicamente, duas hidroxilas são formados na superfície da amostra.[132,134] A reação química total pode ser expressa como:[134]

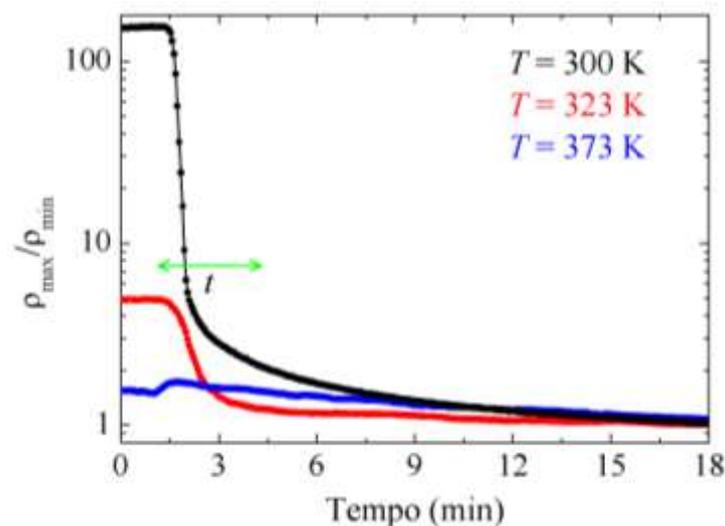


Dessa equação pode-se ver que esse processo introduz elétrons livres no sistema causando um aumento da condutividade elétrica. Por outro lado, a adsorção química de moléculas de água irá produzir uma camada de hidroxilas na superfície da amostra. Esses grupos de hidroxilas podem sofrer um processo de dissociação ( $OH^- \rightarrow H^+ + O^{2-}$ ) originando prótons. O *hopping* desses prótons  $H^+$  entre os grupos de hidroxila superficiais pode ser ativado termicamente ou eletricamente, causando também um aumento da condutividade elétrica. É importante salientar que a camada inicial adsorvida quimicamente está fortemente ligada à superfície dos grãos na amostra. Certamente, diversos trabalhos mostraram que a dessorção total de moléculas de água adsorvidas quimicamente ocorre em temperaturas relativamente altas. Por exemplo, no composto  $TiO_2$ , a dessorção total ocorre em 550 K enquanto que no composto  $\alpha-Fe_2O_3$ , a máxima taxa de dessorção ocorre em 678 K.[134,135] A camada de hidroxila superficial, formada após a adsorção química de moléculas de água, não será afetada com adicional exposição à umidade.

No entanto, com o aumento da umidade relativa (HR), é possível que uma camada adicional de moléculas de água comece a ser formada sobre a camada quimicamente adsorvida. Sabe-se que a adsorção física dessas camadas adicionais pode ser completada em 20% de HR. O número de camadas fisicamente adsorvidas aumentará com adicional aumento de umidade.[132] Eventualmente, as moléculas de vapor de água podem condensar dentro dos poros da amostra. O preenchimento desses poros depende do seu diâmetro e da espessura das camadas de água fisicamente adsorvidas. Sabe-se que quando o diâmetro dos poros é 20 Å, o vapor de água começa a condensar em 15% de HR.[132] Neste caso, a condução iônica é realizada através da transferência dos prótons  $H^+$  entre moléculas de  $H_2O$  adjacentes. Esse processo é descrito pela reação química em cadeia de Grotthuss, onde a molécula  $H_3O^+$  é hidratada:  $H_2O + H^+ = H_3O^+$ . [132] Assim, a presença de camadas de moléculas de água adsorvidas fisicamente também causará um aumento da condutividade elétrica. É importante destacar que essas camadas são muito susceptíveis a pequenas variações de temperaturas sendo facilmente removidas através de um processo reversível de diminuição de umidade. A dessorção completa dessas camadas ocorre em temperaturas relativamente baixas –  $343\text{ K} < T < 373\text{ K}$ . [132,134] Note que os dois tipos de adsorção (física e química) de moléculas de vapor de água introduzem portadores de cargas iônicos no sistema diminuindo a sua resistividade elétrica. A dessorção dessas moléculas, a qual pode ser promovida termicamente, induzirá um aumento na resistividade elétrica do composto. A

temperatura exata onde ocorre a dessorção completa das moléculas de água depende fortemente da microestrutura da amostra, ou seja, da presença de vacâncias de oxigênio e densidade de poros.

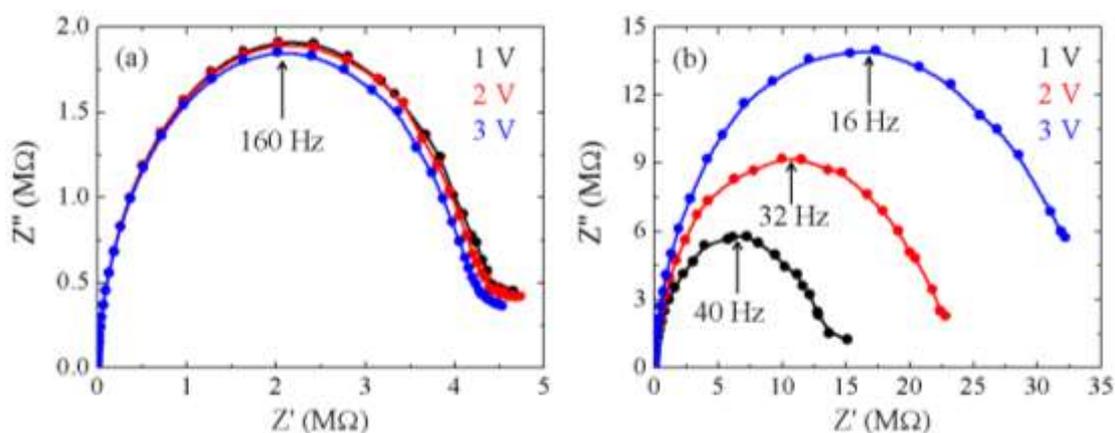
Com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre a dinâmica de adsorção de moléculas de vapor de água que pode ocorrer na amostra estudada, medidas de resistividade elétrica em função do tempo foram realizadas. Além disso, medidas de espectroscopia de impedância também foram realizadas para diferentes voltagens aplicadas. Todas essas análises foram realizadas no intervalo de temperatura  $300 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ , onde a dessorção de moléculas de água adsorvidas fisicamente ocorre. Fig. 4.3.12 mostra a sensibilidade de adsorção, definida como  $\rho_{max}/\rho_{min}$ , em função do tempo obtida em  $T = 300 \text{ K}$ ,  $323 \text{ K}$  e  $373 \text{ K}$ . Em todos os casos, a amostra foi submetida a um fluxo de argônio durante 30 min antes da realização de cada medida. O fluxo de argônio irá arrastar as moléculas de vapor de água adsorvidas fisicamente na superfície da amostra. Após esse tempo, o fluxo foi desligado e o tubo de quartzo aberto para a entrada de umidade contida no ar do ambiente. Note que a amostra adsorve rapidamente as moléculas de vapor de água causando uma diminuição abrupta da resistividade elétrica. Note também que a quantidade de moléculas de água adsorvidas diminui com a temperatura sendo mínima é  $T = 373 \text{ K}$ . Uma constante de tempo foi definida ( $t$ ) como sendo o tempo necessário para que a resistividade elétrica diminua em 99% do seu valor em temperatura ambiente. O valor obtido foi de  $t = 3 \text{ min}$ . Nesse mesmo intervalo de tempo, o valor da resistividade elétrica diminui em 75 % na medida obtida em  $T = 323 \text{ K}$ . Isto é devido a competição entre a adsorção de umidade e a dessorção causada pelo efeito térmico. Note também que a mínima adsorção ocorre na mesma temperatura onde a resistividade elétrica medida em ar alcança o seu máximo valor como observado no ciclo 3 da Fig. 4.3.9(a). Esse resultado sugere que o aumento inicial da resistividade elétrica observado nessa figura está relacionado com dessorção de moléculas de vapor de água adsorvidas fisicamente.



**Fig. 4.3.12** – Sensibilidade de adsorção ( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) de moléculas de vapor em água como função do tempo medida em diferentes temperaturas  $T = 300$  K,  $T = 323$  K e  $T = 373$  K.

Fig. 4.3.13(a) e (b) mostra a parte imaginária como função da parte real da impedância total obtida com aplicação de três voltagens diferentes em  $T = 300$  K e  $T = 323$  K, respectivamente. Essas medidas foram realizadas em atmosfera ambiente. Nesse gráfico o valor da resistência elétrica ( $R_{dc}$ ) pode ser calculado como a interseção de  $Z''$  com o eixo real em baixas frequências. Além disso, a frequência de relaxação ( $f_r$ ) corresponde ao valor máximo de  $Z''$  como mostrado nesse gráfico. Pode-se observar que com o aumento da temperatura, a frequência de relaxação diminui e, conseqüentemente, a resistência elétrica aumenta consideravelmente. Isto é devido à dessorção de camadas de águas fisicamente adsorvidas. Para a medida realizada em temperatura ambiente, os valores de  $R_{dc}$  e  $f_r$  não são afetados pelo aumento da voltagem aplicada. Desta forma a curva  $Z''$  vs  $Z'$  exibe o mesmo comportamento para as três voltagens aplicadas. Surpreendentemente, em  $T = 323$  K, uma diminuição (aumento) de  $f_r$  ( $R_{dc}$ ) é produzida pelo aumento da voltagem. Esse resultado revela um comportamento não ôhmico da condutividade elétrica do sistema. Existem duas possibilidades que podem explicar esse comportamento: (i) Processos relacionados com deslocamento de portadores de carga que possam alterar a condutividade elétrica no sistema. Nessa temperatura, a condutividade elétrica é governada principalmente pelo *hopping* (transferência) de prótons  $H^+$  entre os grupos de hidroxila (entre moléculas de  $H_2O$  adjacentes) adsorvidas quimicamente (fisicamente). No entanto, ambos os processos podem ser ativados pela aplicação de voltagem o que causaria uma redução da resistividade elétrica do sistema. Isto não é observado na Fig. 4.3.13(b). Contrariamente, o aumento da voltagem tem o mesmo papel que a temperatura, ou seja, aumentar a resistência elétrica. (ii) Processos de dessorção de moléculas água adsorvidas fisicamente na superfície da amostra. Note que o comportamento de  $f_r$  e  $R_{dc}$  é muito similar aquele observado em medidas de

$Z''$  vs  $Z'$  em função da umidade relativa.[132,136] Uma diminuição da umidade conduz a um aumento de  $f_r$  e  $R_{dc}$ , o qual é explicado como devido a dessorção de moléculas de  $H_2O$ . Certamente, diversos trabalhos têm mostrado que a aplicação de voltagem pode levar a dessorção das camadas de água adsorvidas fisicamente através de um processo conhecido como *field-desorption*. [137,138,139] Nesse processo, a aplicação de voltagem conduz a aquecimento da amostra, causando a dessorção das camadas de  $H_2O$  fracamente ligadas à superfície das amostras. Devido a que esses procedimentos são comumente realizados em temperaturas muito baixas ( $< 150$  K), é necessária a aplicação de uma voltagem muito elevada da ordem dos kV e/ou MV.[137] Acredita-se que em temperatura ambiente, o valor da voltagem utilizado não é suficiente para ativar o mecanismo de *field-desorption*. Já em  $T = 323$  K, o efeito combinado da temperatura e da voltagem torna-se suficiente para a ativação desse mecanismo. A dessorção de moléculas água conduz a uma diminuição do número de portadores de carga  $H^+$ , causando o aumento da resistência elétrica e da frequência de relaxação. Medidas de  $Z''$  vs  $Z'$  em  $T = 373$  K (não mostradas) mostram claramente que  $f_r$  e  $R_{dc}$  não são afetados pelo aumento da voltagem aplicada. Esse resultado corrobora a interpretação descrita acima devido ao fato que a dessorção completa de moléculas de água adsorvidas fisicamente ocorre nessa temperatura.



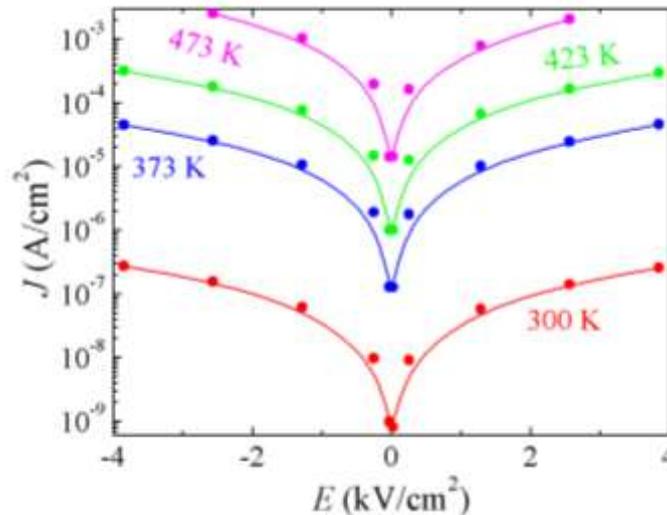
**Fig. 4.3.13** – Parte imaginária como função da parte real da impedância total obtida com três voltagens diferentes em (a)  $T = 300$  K e (b)  $T = 323$  K, respectivamente. Essas medidas foram realizadas em atmosfera ambiente.

Os resultados descritos acima mostram claramente que a superfície da amostra estudada interage com as espécies de moléculas presentes na atmosfera. Essa interação conduz a adsorção química e física de moléculas de vapor de água além da condensação dessas moléculas nos poros. Acredita-se que o comportamento do tipo metálico e as variações anômalas observadas na Fig. 4.3.9(a) são causadas pela dessorção dessas moléculas de água. Além disso, os valores da energia de ativação obtidos através das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura

realizadas em atmosfera ambiente, sugerem que os processos de delocalização de carga estão associados com movimentação de vacâncias de oxigênio. Essas observações levam a interpretação de que existem três processos que afetam a condutividade elétrica da amostra: (i) A dessorção (física e química) de moléculas de água (ii) A mobilidade das vacâncias de oxigênio, as quais tornam-se mais localizadas na fase paramagnética e (iii) Um alto grau de delocalização de portadores de carga causando a diminuição abrupta em forma de cascata da resistividade elétrica com o aumento da temperatura, como mostrado na Fig. 4.3.9(b). Esse efeito é reversível com a diminuição da temperatura. O primeiro processo causa um aumento da resistividade elétrica enquanto que os outros dois conduziram a uma diminuição da mesma. Os resultados também sugerem que os primeiros dois mecanismos são predominantes quando as medidas são realizadas em atmosfera de ar enquanto que o terceiro processo torna-se predominante nas medidas realizadas com fluxo de argônio. Acredita-se que nas medidas realizadas em atmosfera de ar (Fig. 4.3.9(a)), a diminuição abrupta de  $\rho$  em forma de cascata esteja sendo “mascarada” pelo aumento da resistividade elétrica causado pela dessorção de moléculas de água. Informações adicionais sobre que mecanismos podem estar causando esse comportamento do tipo cascata podem ser obtidas através do estudo da densidade de corrente de fuga. Neste contexto, é de vital importância obter um melhor entendimento sobre os processos físicos que conduzem a um aumento na corrente fuga.

### ***Mecanismos de Corrente de Fuga***

A densidade de corrente de fuga como função do campo elétrico é mostrada na Fig. 4.3.14 para quatro temperaturas diferentes. Essas medidas foram realizadas em ar. Um aumento abrupto da densidade de corrente de fuga de aproximadamente três ordens de magnitude, em um intervalo de temperatura muito estreito  $300 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$  é observado. A partir dessa temperatura, a densidade de corrente de fuga continua aumentando mais lentamente (aproximadamente uma ordem de magnitude) com a temperatura. Por exemplo, em  $E = 1.28 \text{ kV/cm}$ , os valores medidos foram  $J = 5.74 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $1.01 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ,  $6.74 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  e  $7.85 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  para  $T = 300 \text{ K}$ ,  $373 \text{ K}$ ,  $423 \text{ K}$  e  $473 \text{ K}$ , respectivamente.



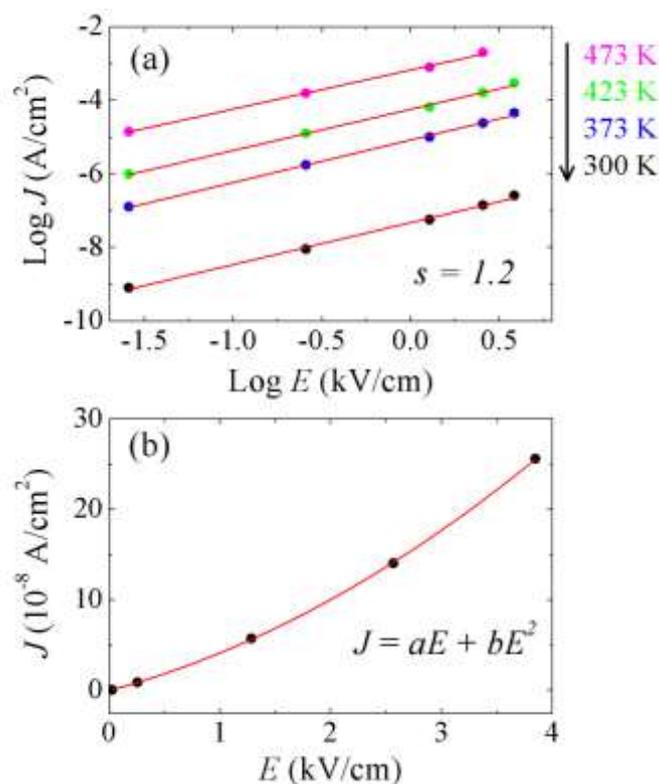
**Fig. 4.3.14** – Densidade de corrente de fuga em função do campo elétrico aplicado para quatro temperaturas diferentes.

Diversos modelos têm sido propostos para descrever o comportamento da corrente de fuga no composto  $\text{BiFeO}_3$ . [140] Esses modelos incluem condução de carga espacial, emissão do tipo Schottky e emissão do tipo Poole-Frenkel (PF). [140,141,142] Os dois primeiros modelos são governados pelas leis da emissão termiônica de materiais. Essa emissão termiônica pode ser induzida por temperatura ou pela aplicação de voltagem, os quais devem subministrar a energia necessária para remover um portador da superfície do material e/ou vencer uma dada barreira de potencial. No mecanismo de condução de carga espacial, a emissão termiônica induzida pela voltagem ocorre na prata (Ag) metálica utilizada para fazer os contatos elétricos. Essa emissão pode formar uma nuvem de elétrons livres na região externa do metal, a qual pode facilmente ser atraída pelas vacâncias de oxigênio presentes no semicondutor  $\text{BiFeO}_3$ . A mobilidade dessa nuvem eletrônica livre através da amostra pode ser ativada termicamente ou eletricamente aumentando a densidade de corrente de fuga. A contribuição à densidade de corrente fuga produzida por esse mecanismo é descrita por  $J_{SCL} = 9\varepsilon\varepsilon_0\mu\theta E^2 / 8d$ , onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $\varepsilon_0$  permitividade elétrica do vácuo,  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga,  $d$  a separação dos contatos elétricos,  $E$  o campo elétrico aplicado e  $\theta$  é a razão entre os portadores de carga livres injetados do eletrodo com a densidade de portadores de carga total. Por outro lado, o modelo de emissão de Schottky está associado com a formação de contatos Schottky não ôhmicos. Esse tipo de contato conduz à formação de uma barreira de potencial na interface amostra/eletrodo, cuja altura é definida como a diferença entre a energia da banda de condução interfacial do semicondutor e a energia do nível de Fermi do metal. O acúmulo de carga perto da interface, causada pela presença da barreira de potencial, leva à formação de camadas de depleção no semicondutor. Em  $\text{BiFeO}_3$ , a

carga acumulada na interface é comumente associada com vacâncias de oxigênio. Com o aumento da largura dessa camada de depleção, torna-se mais difícil a passagem de cargas através da interface. No entanto, a aplicação de uma voltagem, com suficiente energia para vencer a barreira de potencial de Schottky, pode promover a passagem da carga acumulada na interface. Isto é conhecido como emissão de Schottky e conduz a uma fuga de corrente no sistema. Neste caso, a densidade corrente de fuga é expressada por  $J_s = AT^2 \exp[(\beta E^{1/2} - \Phi)/k_B T]$ , onde  $A$  é uma constante,  $\Phi$  é a altura da barreira de potencial de Schottky,  $\beta = (e^3 / 4\pi\epsilon_0 K)^{1/2}$  com  $K$  sendo a permitividade dielétrica ótica. Finalmente, a emissão do tipo Poole-Frenkel envolve um processo de *hopping* contínuo de cargas entre sítios de defeitos de cátions tais como íons de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . A ionização desses defeitos pode ser ativada termicamente ou eletricamente.[142] Neste caso, a dependência com o campo elétrico aplicado da densidade de corrente de fuga é descrita por  $J_{PF} = BE \exp[(E_I - \lambda E^{1/2})/k_B T]$ , onde  $E_I$  é a energia de ionização do cátion em questão e  $\lambda = (e^3 / \pi\epsilon_0 K)^{1/2}$ .

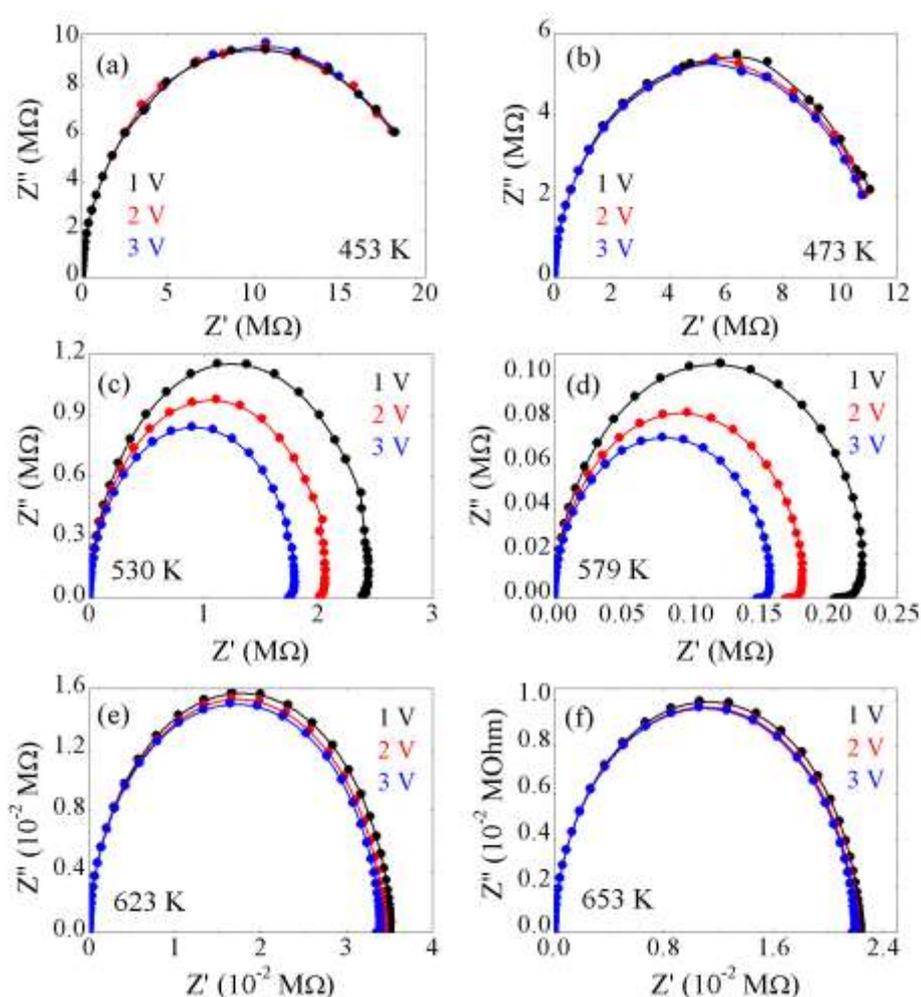
A densidade de corrente de fuga foi estudada levando em conta esses três modelos. De acordo com as equações que descrevem a densidade de corrente produzida por cada um desses três mecanismos, espera-se que as curvas  $\text{Log}(J) - \text{Log}(E)$ ,  $\text{Log}(J) - E^{0.5}$  e  $\text{Log}(J/E) - E^{0.5}$  exibam um comportamento linear para a condução de carga espacial, emissão Schottky e emissão Poole-Frenkel, respectivamente. Note também que o coeficiente angular da curva  $\text{Log}(J) - \text{Log}(E)$  deve ser aproximadamente 2 para o mecanismo de condução de carga espacial ser ativado. As curvas  $\text{Log}(J) - E^{0.5}$  e  $\text{Log}(J/E) - E^{0.5}$  (não mostradas) exibem um comportamento não linear, sugerindo que esses modelos não são ativados no intervalo de temperatura estudado. Fig. 4.3.15(a) apresenta a densidade de corrente de fuga na forma  $\text{Log}(J) - \text{Log}(E)$ . Essas curvas exibem um comportamento linear em todas as temperaturas medidas. Isto está em concordância com trabalhos prévios publicados na literatura, onde a presença de condução de carga espacial foi detectada no intervalo  $-1.3 \text{ kV/cm} < \text{Log}(E) < -0.5 \text{ kV/cm}$  em amostras *bulk* de  $\text{BiFeO}_3$ . [143] O valor do coeficiente angular obtido do ajuste linear é aproximadamente o mesmo para as quatro curvas  $s = 1.2$ . Esse valor é ligeiramente superior a 1 sugerindo uma coexistência das contribuições ôhmicas e de carga espacial. [140] A condução ôhmica refere-se às contribuições que ocorrem dentro do grão e/ou contorno de grão tais como mobilidade de vacâncias, *hopping* de elétrons entre íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Com objetivo de verificar esse resultado, um ajuste não linear das curvas  $J - E$  foi realizado levando-se em conta essas duas contribuições  $J = aE + bE^2$  - o primeiro termo é a contribuição ôhmica e o segundo termo a contribuição da carga espacial. Note que

nessa equação, o parâmetro  $b$  está relacionado com o valor de  $\theta$ . Fig. 4.3.15(b) mostra o ajuste realizado da densidade de corrente de fuga obtida em 300 K. Observa-se que a equação  $J = aE + bE^2$  descreve muito bem a corrente de fuga como função do campo elétrico. Um ótimo ajuste foi também encontrado nas medidas obtidas em altas temperaturas. Os valores do parâmetro  $b$  encontrados dos ajustes são  $8.74 \times 10^{-9}$ ,  $1.64 \times 10^{-6}$ ,  $9.81 \times 10^{-6}$  e  $1.37 \times 10^{-4} \text{ Acm}^2/\text{V}^2$  para  $T = 300 \text{ K}$ ,  $373 \text{ K}$ ,  $423 \text{ K}$  e  $473 \text{ K}$  respectivamente. O valor de  $b$  aumenta com a temperatura, indicando que uma maior quantidade de portadores de cargas livres é injetada dos eletrodos em altas temperaturas. Note também que esse parâmetro sofre um aumento abrupto de aproximadamente três ordens de magnitude em  $T = 373 \text{ K}$  de forma similar ao o que ocorre com o valor de  $J$ . Esses resultados mostram claramente que o mecanismo de condução de carga espacial é ativado e torna-se mais pronunciado com o aumento da temperatura, afetando fortemente os valores da densidade de corrente fuga da amostra em análise.



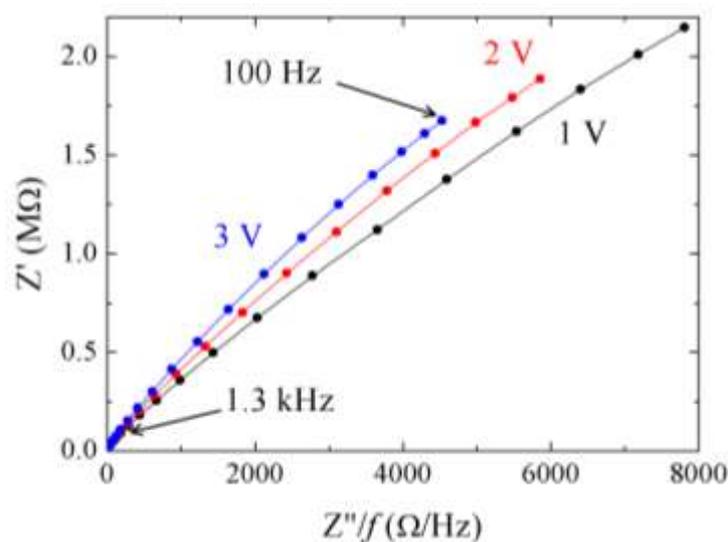
**Fig. 4.3.15** – (a) Curvas  $\text{Log } J - \text{Log } E$  para as quatro temperaturas medidas e (b) ajuste da curva  $J - E$  levando em conta a contribuição ôhmica e de condução de carga espacial em  $T = 300 \text{ K}$ . Um comportamento similar foi encontrado para as medidas obtidas em  $T = 373 \text{ K}$ ,  $423 \text{ K}$  e  $473 \text{ K}$ .

A possível presença do mecanismo de emissão de Schottky em temperaturas maiores que 473 K pode ser melhor entendida através de medidas de espectroscopia de impedância em função da voltagem aplicada. Na Fig. 4.3.16 mostra-se a parte imaginária em função da parte real da impedância total medida em três voltagens diferentes. Essas medidas foram realizadas em atmosfera ambiente e em altas temperaturas. Todas as medidas são compostas por arcos bem definidos. Note que em  $T = 453$  K e 473 K, observa-se que os arcos permanecem inalterados com aumento da voltagem aplicada. No entanto, uma alteração na forma dos arcos foi observada em  $T = 530$  K e 579 K. Uma diminuição da resistência elétrica (interseção com o eixo real) e da frequência de relaxação foi observada com o aumento da voltagem aplicada, revelando um comportamento não ôhmico. Em temperaturas maiores que 579 K, esse efeito é diminuído sendo praticamente suprimido por completo em 653 K.



**Fig. 4.3.16** – Parte imaginária em função da parte real da impedância total obtida com três voltagens diferentes em (a) 453 K, (b) 473 K, (c) 530 K, (d) 579 K, (e) 623 K e (f) 653 K, respectivamente. Essas medidas foram realizadas em atmosfera de ar.

É importante salientar que esses arcos possuem contribuições de processos de relaxação que ocorrem dentro do grão, no contorno do grão e na interface eletrodo/amostra. As últimas duas contribuições são predominantes em baixas frequências. Abrantes *et. al.*[144] propuseram que é possível distinguir entre diferentes relaxações dielétricas com tempos de relaxação similares, plotando a curva  $Z'$  vs  $Z''/f$ . Fig. 4.3.17 mostra essa curva para a medida obtida em 530 K. Duas regiões bem definidas podem ser observadas. Uma em alta frequência ( $f > 1.3$  kHz) que não é alterada pela variação de voltagem e outra em frequências baixas ( $f < 1.3$  kHz) que é fortemente dependente do valor da voltagem aplicada. Essa dependência torna-se bem mais pronunciada em frequências muito baixas perto de 100 Hz. A região em alta frequência está associada com processos de relaxação ocorrendo dentro do grão enquanto que a região de baixa frequência está relacionada com processos de relaxação no contorno do grão e/ou na interface amostra/eletrodo. Assim, é possível que a alteração dos arcos observados na Fig. 4.3.16 esteja relacionada com processos de relaxação ocorrendo na interface amostra/eletrodo.



**Fig. 4.3.17** – Representação  $Z'$  vs  $Z''/f$  do plano complexo da impedância obtido em 530 K com três voltagens diferentes.

Esse comportamento tem sido explicado na literatura como devido à migração de portadores de carga e/ou vacâncias de oxigênio na interface amostra/eletrodo.[145] Certamente, o comportamento não ôhmico da resistência elétrica revela a presença de contatos Schottky. Neste caso, um acúmulo de vacâncias de oxigênio e/ou carga espacial pode ocorrer na interface amostra/eletrodo formando camadas de depleção. Uma importante observação que pode ser feita aqui é que o aumento da temperatura e/ou voltagem pode ter dois efeitos sobre o comportamento elétrico do material (i) Pode proporcionar suficiente energia para promover a passagem de carga através da

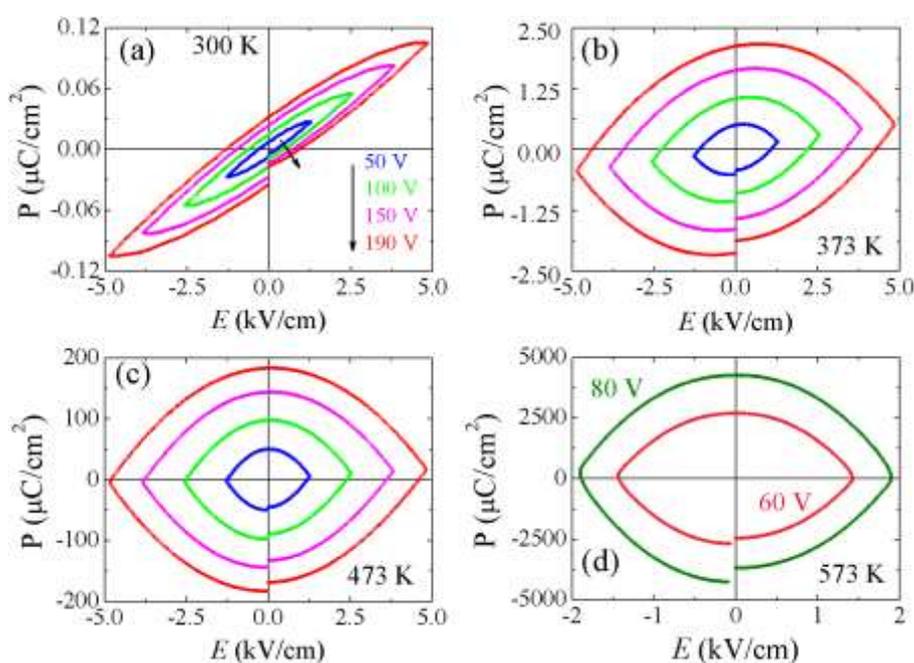
interface. Como explicado anteriormente, um processo de tunelamento através da barreira de potencial de Schottky é promovido pela aplicação de voltagem, aumentando a corrente de fuga do composto. Esse efeito é algumas vezes referido na literatura como efeito de eletroresistência, ou seja, alteração da resistência elétrica induzida pela aplicação de um campo elétrico. (ii) Um aumento na mobilidade de vacâncias de oxigênio e/ou carga espacial, causando um maior acúmulo de carga na interface. Consequentemente, a largura da camada de depleção aumenta, causando uma diminuição da corrente de fuga.

É possível que em  $T \leq 473$  K, o tunelamento através das barreiras de Schottky não é revelado devido a predominância de outro mecanismo. Provavelmente, nessa temperatura não há energia suficiente para promover a emissão de Schottky. Isto é consistente com os resultados mostrados anteriormente, onde nesse intervalo de temperatura a condução de carga espacial injetada através dos eletrodos governa o comportamento da corrente de fuga. Por outro lado, acredita-se que acima de 579 K, a diminuição do efeito de eletroresistência é causado pelo aumento de carga acumulada na interface. Nessa temperatura, a largura da camada de depleção é grande o suficiente para evitar a passagem de cargas através da interface.

Esses resultados mostram que a corrente de fuga aumenta com a temperatura devido aos mecanismos de condução de carga espacial e de emissão de Schottky, os quais estão associados com a interface amostra/eletrodos e dependem da quantidade de vacâncias de oxigênio presente na amostra. Note que esses mecanismos de condução de carga espacial e de emissão de Schottky são principalmente ativados pela aplicação de voltagem. Apesar de que as medidas de densidade de corrente de fuga foram realizadas em atmosfera ambiente, acredita-se que o aumento muito pronunciado de  $J$  (três ordens de magnitude) observado em 373 K pode estar relacionado com a diminuição em cascata da resistividade elétrica observada na medida de resistividade elétrica obtida com fluxo de argônio. Acredita-se que na ausência de voltagem aplicada, a contribuição dos mecanismos de condução de carga espacial e de emissão de Schottky à condutividade elétrica é relativamente pequena. Assim, essa contribuição pode ser mascarada pelo aumento da resistividade elétrica causada pela dessorção das moléculas de água. A natureza da transição eletrônica em função da temperatura em atmosfera de argônio ainda não é completamente entendida. Mais experimentos precisam ser realizados.

### 4.3.6. Polarização Elétrica e Constante Dielétrica

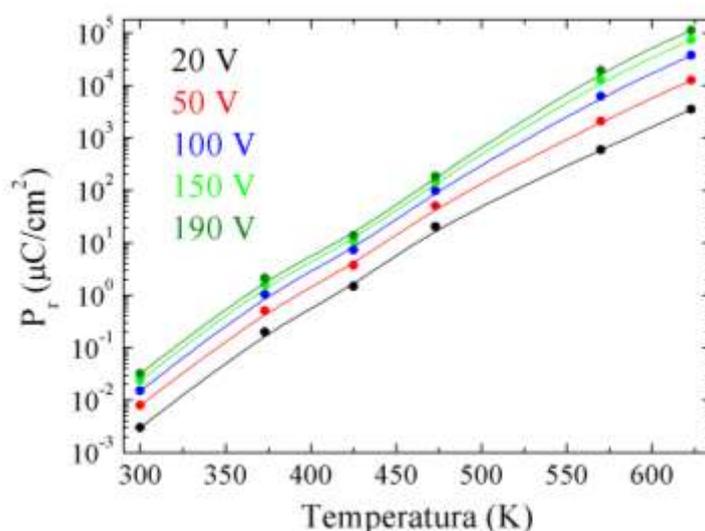
Medidas de polarização elétrica em função do campo elétrico foram realizadas variando a amplitude da voltagem aplicada (V) e a temperatura. Curvas  $P - E$  obtidas com  $V = 50, 100, 150$  e  $190$  V em  $T = 300$  K,  $373$  K e  $473$  K são mostradas na Fig. 4.3.14(a), (b) e (c). É importante salientar que essas medidas foram realizadas em atmosfera de ar com um estado elétrico inicial correspondente ao ciclo 1 da Fig. 4.3.9(a). Em outras palavras, o valor medido para a resistência elétrica em temperatura ambiente foi de  $1 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$ . Nessa temperatura, um ciclo de histerese bem definido foi observado. A magnitude da polarização elétrica medida em  $190$  V foi aproximadamente  $0.12 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Note também que a saturação do comportamento de histerese não foi alcançada devido aos baixos valores de campo elétrico atingidos, o qual é causado pelo fator geométrico.



**Fig. 4.3.18** – Curvas representativas da polarização elétrica em função do campo elétrico e da temperatura.

Com o aumento da temperatura, foram observados dois efeitos. (i) Um forte aumento no valor da polarização elétrica, atingindo valores de  $200 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (para S2) em  $T = 473$  K. Em temperaturas maiores que  $473$  K, não foi possível obter medidas de polarização com aplicação de  $190$  V devido aos enormes valores medidos de polarização elétrica. Por exemplo, em  $T = 573$  K e voltagem aplicada de  $80$  V ( $2 \text{ kV}/\text{cm}^2$ ), foram observados valores de  $5000 \text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  K, como mostrado na Fig. 4.3.18(d). Fig. 4.3.19 mostra um estudo da polarização remanescente ( $P_r$ ) em função da temperatura e da voltagem aplicada. É importante salientar que os valores de  $P_r$  em

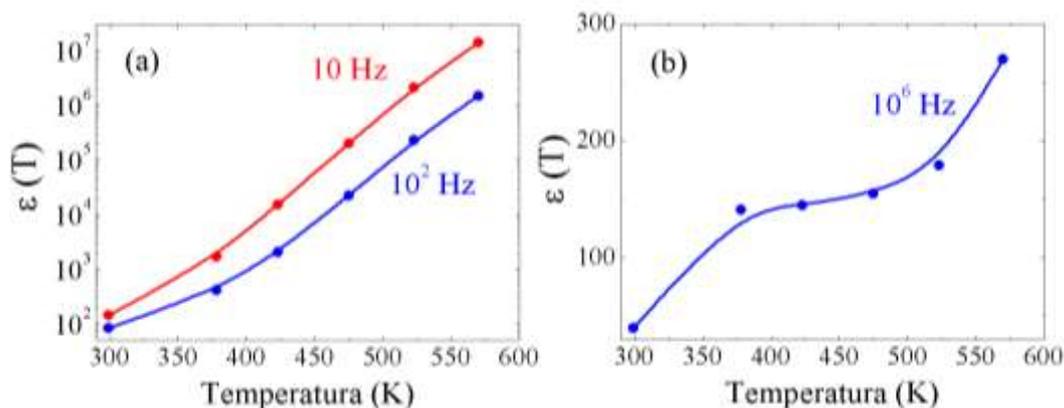
$T > 473$  K e  $V > 50$  V foram obtidos através de uma extrapolação dos valores medidos em voltagens pequenas ( $V < 80$  V).



**Fig. 4.3.19** – Polarização remanescente em função do campo elétrico e da temperatura. Os valores de  $P_r$  em  $T > 473$  K, e  $V = 100$  V, 150 V e 190 V, foram obtidos fazendo uma extrapolação dos valores medidos com voltagens pequenas.

Observa-se que a aplicação de voltagem causa um aumento nos valores de  $P_r$  em todas as temperaturas medidas. Além disso, em temperatura ambiente, pode-se ver que os valores de  $P_r$  são relativamente pequenos. No entanto, em altas temperaturas, a polarização remanescente aumenta drasticamente alcançando valores colossais –  $\sim 10^5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  K em 653 K. (ii) Uma modificação na forma dos ciclos de histerese, os quais tornam-se bem mais elípticos. Esses efeitos estão relacionados com os diversos mecanismos que afetam o comportamento da corrente de fuga, os quais podem gerar camadas de depleção perto da interface amostra/eletrodo. Sabe-se que as camadas de depleção em uma interface pode conduzir a um acúmulo de carga causando a aparição de relaxações do tipo Maxwell-Wagner. Como explicado na seção 2.2.1, a polarização interfacial é o resultado de um acúmulo de carga nas interfaces dos sistemas dielétricos com regiões eletricamente heterogêneas tais como a superfície do grão e/ou interface amostra/eletrodo. A análise da densidade de corrente de fuga mostrou que em temperatura ambiente, a densidade de corrente de fuga é pequena indicando que as cargas espaciais e/ou vacâncias de oxigênio estão localizadas e portanto a contribuição de polarização interfacial é também pequena. Esse resultado sugere que a polarização elétrica obtida em  $T = 300$  K, é principalmente causada pela contribuição intrínseca do material (deslocamento dos íons de Bi). Por exemplo, para  $V = 1$  V ( $E = 0.0025$  kV/cm), o valor medido para a densidade de corrente foi  $J = 7.99 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> para S1 e S2, respectivamente. Devido a que o deslocamento dos íons de Bi diminui com a temperatura, espera-se que a contribuição intrínseca também diminua.

Portanto, o aumento drástico da polarização remanescente é causado por fatores extrínsecos às propriedades ferroelétricas do material. Certamente, com o aumento da temperatura, existe um aumento da corrente de fuga devido à ativação do mecanismo de condução de carga espacial. Isto aumentará o acúmulo de carga na interface amostra/eletrodo. Além disso, foi mostrado também que o mecanismo de emissão de Schottky é ativado em  $T > 530$  K, causando um acúmulo adicional de carga na interface. Isto conduz aos valores colossais da polarização elétrica.



**Fig. 4.3.20** – Constante dielétrica em função da temperatura medida na região de (a) baixas e (b) altas frequências.

Fig. 4.3.20(a) e (b) mostra a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) em função da temperatura na região de baixas e altas frequências. Em ambas as regiões, observou-se um aumento da constante dielétrica com a temperatura. Esse aumento foi bem mais pronunciado na região de baixas temperaturas, onde  $\epsilon$  exibe valores robustos em altas temperaturas. Note que na região de baixa frequência, as relaxações dielétricas que contribuem à  $\epsilon$  são causadas por processos de delocalização de carga que ocorrem na interface grão/contorno de grão e na interface amostra/eletrodo. Por outro lado, na região de altas frequências as relaxações dielétricas são principalmente causadas pela delocalização de portador de carga que ocorre dentro do grão. Assim, o aumento bem pronunciado de  $\epsilon$  observado na Fig. 4.3.20(a) está relacionado com o acúmulo de cargas espaciais e/ou vacâncias de oxigênio nas camadas de depleção formadas pela presença de contatos Schottky. Já o aumento moderado de  $\epsilon$  observado na Fig. 4.3.20(b) é causado pela deslocalização de portadores de carga dentro do grão através do *hopping* eletrônico entre, por exemplo, íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

## V. Conclusões

O mecanismo de transporte elétrico da série  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , com  $x = 0.30, 0.34, 0.40$  e  $0.45$ , foi sistematicamente estudado. Foi proposta uma equação mais genérica para o regime não adiabático do modelo de pequenos polarons considerando termos de ordem superior na equação que descreve a probabilidade de *hopping*. Foi observado que esses termos se tornam mais importantes em amostras que exibem um aumento na resistividade elétrica. Em particular, as amostras com  $x = 0.40$  e  $0.45$  exibem um aumento de  $E_a$  e  $E_p$  indicando que os portadores de carga estão mais localizados. Os resultados também sugerem um aumento no acoplamento entre os modos normais de vibração. Acredita-se que na maioria dos casos onde outros mecanismos com origem física diferente foram propostos, devido ao fato de que os dados experimentais não obedecem à equação convencional do regime não adiabático, ainda podem ser bem descritos pelo modelo de pequenos polarons. Por outro lado, também foi realizada uma análise sistemática dos dados de susceptibilidade magnética na fase paramagnética nesta série. Essa análise indica que o desvio observado nos dados experimentais da lei de Curie-Weiss não pode ser explicado como sendo devido a presença de *clusters* ferromagnéticos formados via o mecanismo de dupla troca. Através de uma análise empírica, foi definido um momento magnético general efetivo  $S^*$ , o qual diminui continuamente com o aumento da dopagem com buracos, em concordância com o fato de que o spin de  $\text{Mn}^{4+}$  é menor que aquele do  $\text{Mn}^{3+}$ . Abaixo de  $T_{OR}$  até  $T^*$ , os resultados podem ser descritos por interações do tipo supertroca (antiferromagnéticas/ferromagnéticas) devido à natureza localizada dos elétrons  $e_g$ . Isto conduzirá a um estado macroscópico eletrônico homogêneo o qual está em contraste com o entendimento canônico onde *clusters* metálicos ferromagnéticos contendo elétrons livres coexistem com regiões isolantes no estado paramagnético de manganitas.

As propriedades estruturais, locais, magnéticas e de transporte elétrico do composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  dopado com Mn foram estudadas através de: difração de raios x, espectroscopia Mössbauer, correlação angular perturbada, susceptibilidade magnética e de resistividade elétrica. A amostra com  $x = 0$  cristaliza em uma estrutura ortorrômbica do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  com grupo espacial de simetria *Pbam*. As amostras com  $x = 1.0$  e  $2.0$  exibem uma coexistência de fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  e do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . As amostras com  $x = 4.0$  e  $3.0$  cristalizam em uma estrutura ortorrômbica do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  com grupo espacial de simetria *Pbam*. O estudo das propriedades locais revelou que no composto  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são uniformemente distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos. Foi observado também a porcentagem de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédrico e tetraédrico diminui com a introdução de Mn enquanto que no sítio piramidal aumenta – para  $x = 3.0$ , os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  estão

localizados preferencialmente no sítio piramidal. As medidas de PAC revelaram que o *slope* da dependência com a temperatura da frequência quadrupolar e o parâmetro de assimetria dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  sofre uma variação acentuada entorno de 350 K. No caso do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , essa variação foi associada com uma alteração da energia de ativação do sistema enquanto que para  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  foi relacionada com a formação de nanoregiões polares. Mais importante ainda é a observação simultânea de um campo magnético hiperfino e de uma variação acentuada nos parâmetros de origem elétrico – frequência quadrupolar e parâmetro de assimetria – entorno da temperatura de Neel desses compostos. Esse resultado sugere um forte acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas. As medidas de susceptibilidade magnética indicam que a amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  apresenta uma transição antiferromagnética em  $T_N = 260$  K. As amostras com  $x = 1.0, 2.0, 3.0$  e  $4.0$  apresentam um ordenamento antiferromagnético de longo alcance em baixas temperaturas o qual é típico para fases do tipo  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . A temperatura de transição magnética ( $T_N$ ) varia com a introdução de íons de Mn no sistema. Um ordenamento de natureza antiferromagnética e de curto alcance, possivelmente associada com a fase do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  encontrada nessa amostra, foi observado em  $T_C = 180$  K na amostra com  $x = 1.0$ . Foi observado que acima de  $T_C$ , a lei de Curie Weiss é obedecida. No intervalo  $T_N < T < T_C$  também foram observadas interações magnéticas entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Na amostra com  $x = 2.0$ , a lei de Curie Weiss é obedecida somente acima de  $T > 100$  K, indicando que os íons estão totalmente livres nesse intervalo de temperatura. No intervalo  $T_N < T < 100$  K foi observada uma curvatura pronunciada o que sugere interações magnéticas entre os íons de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram que a resistividade elétrica do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  exibe um comportamento muito complexo enquanto que as amostras dopadas com Mn apresentam um comportamento termicamente ativado bem comportado. Uma análise sistemática usando o modelo de Arrhenius e de *hopping* de pequenos polarons mostrou que o mecanismo de transporte elétrico de todas as amostras é melhor descrito pelo regime adiabático do modelo de pequenos polarons. Mostrou-se que o parâmetro  $\rho_0$  desempenha o papel mais importante na dependência com a dopagem da resistividade elétrica. Foi mostrado que a energia de ativação e a frequência *hopping* do mecanismo de transporte elétrico nas amostras  $x = 0, 1.0, 2.0$  e  $4.0$  não é constante. A temperatura onde ocorre a alteração da energia de ativação varia com a dopagem  $x$ . Medidas de correlação angular perturbada obtidas em altas temperaturas mostraram que a alteração da energia de ativação e da frequência *hopping* é causada pela alteração espontânea das posições de equilíbrio dos íons de oxigênio nos sítios octaédricos, tetraédricos e/ou piramidais. Isto é revelado por um comportamento anômalo do gradiente de campo elétrico e do parâmetro de assimetria. Por outro lado, medidas de correlação angular perturbada obtidas em

baixas temperaturas permitiram realizar um estudo acerca do acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ . Esse estudo revelou que as transições magnéticas macroscópicas desses compostos são acompanhadas pela aparição de um campo magnético hiperfino local em todos os sítios cristalográficos. O acoplamento magnetoelétrico dessas amostras foi revelado por uma variação anômala do gradiente de campo elétrico e do parâmetro de assimetria perto da sua temperatura de Neel. No caso de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , a variação anômala é causada pela alteração espontânea das posições de equilíbrio dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  que ocorre simultaneamente na transição antiferromagnética com o objetivo de reduzir a frustração magnética das interações de troca. Já no caso de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , as variações anômalas de  $v_Q$  e de  $\eta$  são causadas pelo efeito de magnetoestrição, o qual induz uma mudança nas posições de equilíbrio dos íons de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , que exhibe esse composto quando transita para a fase antiferromagnética.

Por outro lado, nanopartículas de  $\text{BiFeO}_3$  foram produzidas através de duas rotas químicas levemente diferentes. As propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e elétricas das duas amostras foram caracterizadas através de medidas de DRX, MEV, susceptibilidade magnética, resistividade elétrica, espectroscopia de impedância e polarização elétrica. Os resultados de DRX indicam que as duas amostras são de fase única e cristalizam em uma estrutura romboédrica com grupo espacial de simetria  $R\bar{3}c$ . O tamanho do cristalito foi obtido usando a equação de Scherrer, sendo  $D = 73(2)$  nm e  $54(2)$  nm para S1 e S2, respectivamente. Os resultados de MEV indicam que as nanopartículas nas duas amostras estão uniformemente distribuídas. Na amostra S1 observam-se nanopartículas com morfologia irregular enquanto que em S2 nanopartículas com morfologia esférica foram observadas. Além disso, as nanopartículas em S2 se juntam formando estruturas do tipo anéis. Por outro lado, medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura sugerem a presença de um estado do tipo *spin-glass* em baixas temperaturas. A amostra S1 apresenta um comportamento do tipo ferromagnético com alto momento magnético e campo coercivo enquanto que S2 exhibe um caráter do tipo antiferromagnético com menor momento magnético e campo coercivo. Esses resultados conduzem à interpretação de que as amostras possuem uma estrutura magnética diferente devido a frustrações magnéticas presentes no sistema. No entanto, medidas magnéticas obtidas em altas temperaturas revelaram duas transições de fase – uma correspondente a  $\text{BiFeO}_3$  e outra a uma fase espúria magnética de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em contraste com os resultados de DRX. Foi mostrado como a presença de fases espúrias em quantidades muito pequenas, por debaixo do limite de detecção do DRX, pode conduzir a interpretações errôneas das propriedades magnéticas e elétricas.

Medidas de resistividade elétrica e de espectroscopia de impedância revelaram que existem três processos que afetam a condutividade elétrica da amostra: (i) A

dessorção (física e química) de moléculas de água. Foi mostrado que com o aumento da temperatura processos de dessorção de moléculas de água são ativados afetando os valores de resistividade elétrica. (ii) A mobilidade das vacâncias de oxigênio, as quais tornam-se mais localizadas na fase paramagnética e (iii) Um alto grau de delocalização de portadores de carga causando a diminuição abrupta em forma de cascata da resistividade elétrica. Esse efeito, o qual é reversível com a diminuição da temperatura, foi observado apenas nas medidas realizadas com fluxo de argônio. O primeiro processo causa um aumento da resistividade elétrica enquanto que os outros dois conduziram a uma diminuição da mesma. Os resultados também sugerem que os primeiros dois mecanismos são predominantes quando as medidas são realizadas em atmosfera de ar enquanto que o terceiro processo torna-se predominante nas medidas realizadas com fluxo de argônio. Sugere-se que nas medidas realizadas em atmosfera de ar, a diminuição abrupta de  $\rho$  em forma de cascata esteja sendo “mascarada” pelo aumento da resistividade elétrica causado pela dessorção de moléculas de água. Informações adicionais sobre que mecanismos podem estar causando esse comportamento do tipo cascata foram obtidas através do estudo da densidade de corrente de fuga. Esse estudo revelou que os principais mecanismos que contribuem à corrente de fuga da amostra são a condução de carga espacial e a emissão de Schottky, os quais são ativados pela aplicação de voltagem. Acredita-se que o aumento muito pronunciado de  $J$  (três ordens de magnitude) observado em 373 K pode estar relacionado com a diminuição em cascata da resistividade elétrica observada na medida de resistividade elétrica obtida com fluxo de argônio. O comportamento da polarização elétrica e da constante dielétrica em altas temperaturas foi também discutido.

## Referências Bibliográficas

---

- 1 S-W. Cheong, H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistance Oxides* (ed. Y. Tokura). Gordon & Breach, London (1999).
- 2 E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- 3 C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951); P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- 4 H. Schmid, *Ferroelectrics.* **162**, 317 (1994).
- 5 L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*. Fizmatgiz, Moscow, (1959).
- 6 D. N. Astrov, *Sov. Phys.* **11**, 708 (1960).
- 7 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).
- 8 T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature.* **426**, 55 (2003).
- 9 N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature.* **436**, 1136 (2004).
- 10 T. Holstein, *Annals of Physics.* **8**, 325 (1959).
- 11 T. Holstein, *Annals of Physics.* **8**, 343 (1959).
- 12 R. Raffaele, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and P. E. Parris, *Phys. Rev. B.* **43**, 7991 (1991).
- 13 M. Jaime, H. T. Hardner, M. B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey, and D. Emin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 951 (1997).
- 14 J. H. Zhao, H. P. Kunkel, X. Z. Zhou, and G. Williams, *J. Phys: Condens. Matter.* **13**, 5785 (2001).
- 15 J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. G. Landa, C. Marquina, C. Ritter, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, and V. Trounov, *Phys. Rev. B.* **65**, 100403 (2002).
- 16 A. D. Aladine, J. R. Carvajal, L. P. Gaudart, M. T. Díaz, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 97205 (2002).
- 17 K. H. Kim, M. Uehara, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. B.* **62**, R11 945 (2000).
- 18 J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, J. Blasco, J. García, C. Marquina, and P. A. Algarabel, *Phys. Rev. B.* **54**, 1187 (1996).
- 19 J. M. De Teresa, C. Ritter, P. A. Algarabel, S. M. Yusuf, J. Blasco, A. Kumar, C. Marquina, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B.* **74**, 224442 (2006).
- 20 J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, and A. Santoro, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996); J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. Del Moral, and Z. Arnold, *Nature (London)*, **386**, 256 (1997).
- 21 C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3954 (2000).
- 22 J. M. Zuo and J. Tao, *Phys. Rev. B.* **63**, 60407 (2001).
- 23 Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Journal of Alloys and Compounds.* **326**, 2735 (2001).
- 24 J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).

- 
- 25 J. J. Kanamori, *Phys. Chem. Solids*. **10**, 87 (1959).
- 26 M. Suzuki and I. S. Suzuki, Lecture note on solid state physics superexchange interaction, Department of Physics, State University of New York at Binghamton (August 8, 2007, revised May 28, 2009).
- 27 S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press Inc., New York 2001), p. 45.
- 28 N. Niizaki and M. Wachi, *Z. Kristallogr, Kristallgeom, Kristallphys, Kristalchem*. **127**, 173 (1968).
- 29 H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 239 (2008).
- 30 K. Masuno and N. K. Zasshi, *Journal of the Chemical Society of Japan*. **88**, 726 (1967).
- 31 D. M. Giaquinta and H. C. zur Loye, *J. Alloys Compd.* **184**, 151 (1992).
- 32 N. Nguyen, M. Legrain, A. Ducouret, and B. Reveau, *J. Mater. Chem.* **9**, 731 (1999).
- 33 Z. R. Kann, J. T. Auletta, E. W. Hearn, S. U. Weber, K. D. Becker, H. Schneider, M. W. Lufaso, *Journal of Solid State Chemistry* **185** 62 (2012).
- 34 N. Shamir, E. Gurewitz, and H. Shaked, *J. Magn. Magn.Mater.* **7**, 66 (1978).
- 35 E. Ressouche, V. Simonet, B. Canals, M. Gospodinov, and V. Skumryev, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267204 (2009).
- 36 A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. B*. **65**, 144423 (2002).
- 37 A. K. Singh, S. D. Kaushik, Brijesh Kumar, P. K. Mishra, A. Venimadhav, V. Siruguri, and S. Patnaik, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132910 (2008).
- 38 J. K. Xin, L. B. Cheng, Z. S. Gui, W. J. Yuan, and C. C. Le, *Chin. Phys. Lett.* **28**, 87301 (2011).
- 39 I. D. Zhitomirskii, N. E. Skorokhodov, A. A. Bush, O. I. Chechernikova, V. F. Chuprakov, and Yu. N. Venevtsev, *Sov. Phys. Solid State* **25**, 550 (1983).
- 40 A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, R. R. Urbano, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **73**, 104411 (2006).
- 41 Y. Q. Lin, Y. J. Wu, X. M. Chen, S. P. Gu, J. Tong, and S. Guan, *J. Appl. Phys.* **105**, 54109 (2009).
- 42 Y. Q. Lin, Y. J. Wu, X. M. Chen, S. P. Gu, J. Tong, and S. Guan, *J. Appl. Phys.* **105**, 54109 (2009).
- 43 S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mat.* **6**, 13 (2007)
- 44 J. van den Brink and D. I. Khomskii, *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 434217 (2008).
- 45 J. W. Kim, S. Y. Haam, Y. S. Oh, S. Park, S.-W. Cheong, P. A. Sharma, M. Jaime, N. Harrison, J. H. Han, G.-S. Jeona, P. Coleman, and K. H. Kim, *Proceedings of the National Academy of Science* **37**, 8106 (2009).
- 46 Y. J. Wu, N. Wang, Y.Q. Lin, X. Q. Liu, and X. M. Chen, *Materials Chemistry and Physics*. **121**, 326 (2010).
- 47 N. Nuraje, X. Dang, J. Qi, M. A. Allen, Y. Lei, A. M. Belcher, *Adv. Mater.* **24**, 2885 (2012).
- 48 M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, R. V. Pisarev, *Nature*. **419**, 818 (2002).
- 49 T. Kanai, S. I. Ohkoshi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Adv. Mater.* **13**, 487 (2001).
- 50 N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B*. **104**, 6694 (2000).
- 51 V. L. Mathe and K. K. Patankar, *Journal of Materials Science*. **42**, 136 (2007).
-

- 
- 52 S. M. Selbach, T. Tybell, M. A. Einarsrud, and T. Grande, *Chem. Mater.* **19**, 6478 (2007).
- 53 J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, *J. Phys. Chem. Solids.* **32**, 1315 (1971).
- 54 F. Kubel and H. Schmid. *Acta Crystallogr; Sect. B.* **46**, 698 (1990).
- 55 P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, *J. Phys. C: Solid State. Phys.* **13**, 1931 (1980).
- 56 S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742 (1963).
- 57 I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State. Phys.* **15**, 4835 (1982).
- 58 D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227602 (2008).
- 59 M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, D. Colson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 37601 (2008).
- 60 M. K. Singh, R. S. Katiyar, J. F. Scott, *J. Phys. Condens. Mat.* **20**, 252203 (2008).
- 61 T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 479 1974.
- 62 M. K. Singh, W. Prelier, M. P. Singh, R. S. Katiyar, J. F. Scott, *Phys. Rev. B*, **77**, 144403 (2008).
- 63 M. K. Singh, R. S. Katiyar, W. Prelier, J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 042202 (2009).
- 64 S. Kirkpatrick, D. Sherrington, *Phys. Rev. B*, **17**, 4384 (1978).
- 65 K. H. Fischer, J. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1991).
- 66 S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262907 (2005).
- 67 H. Naganuma and S. Okamura, *J. Appl. Phys.* **101**, 9103 (2007).
- 68 D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil, *Phys. Rev. B*. **76**, 024 116, (2007); D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, S. Fusil, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022907 (2007).
- 69 T. J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, *Nano Lett.* **7**, 766 (2007).
- 70 S. Dong, Y. Yao, Y. Hou, Y. Liu, Y. Tang, and X. Li, *Nanotechnology* **22**, 385701 (2011).
- 71 A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, P. M. Abraham, S. Adyanthaya, and P. Poddar. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2108 (2010).
- 72 M. E. Castillo, V V Shvartsman, D Gobeljic, Y Gao, J Landers, H Wende, and D C Lupascu. *Nanotechnology.* **24**, 355701 (2013).
- 73 A. T. Raghavender and N. H. Hong. *Journal of Magnetism* **16**, 19 (2011).
- 74 R. Seshadri, N. A Hill, *Chem. Mater.* **13**, 2892 (2001).
- 75 J. B. Neaton, C. Ederer, N. A. Waghmare, K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.* **71**, 014113 (2005).
- 76 S. Goswami, D. Bhattacharya, and P. Choudhury, *J. Appl. Phys.*, 2011, 109, 07D737.
- 77 G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009)
- 78 A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, C. A. Kuntscher, R. Haumont, R. Saint-Martin, and J. Kreisel, arXiv:0712.0736v1, 2007.
- 79 T. P. Gujar, V. R. Shinde, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* **103**, 142 (2007).
- 80 V. Fruth, E. Tenea, M. Gartner, M. Anastasescu, D. Berger, R. Ramer, M. Zaharescu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 937 (2007).
- 81 J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K Liu, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh, D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142908 (2008).

- 
- 82 R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J. F. Scott, *Phys. Rev. B.* **77**, 014110 (2008).
- 83 S. J. Clark, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132903 (2007).
- 84 J. Liu, M. Li, L. Pei, B. Yu, D. Guo, X. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 115409 (2009).
- 85 Y. Wang and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052903 (2006).
- 86 X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 062903 (2005).
- 87 J. Liu, M. Li, L. Pei, J. Wang, Z. Hu, X. Wang, X. Zhao, *Europhys* **89**, 57004 (2010).
- 88 P. Uniyal, K.L. Yadav, *Mater. Lett.* **62**, 2858 (2008).
- 89 M. Idrees, M. Nadeem, M. Atif, M. Siddique, M. Mehmood, M. M. Hassan, *Acta Mater.* **59**, 1338 (2011).
- 90 B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, X. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 065003 (2008).
- 91 Z. Yan, K. F. Wang, Y. Qu, Y. Wang, Z. Song, S. L. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 082906. (2007).
- 92 S. Hunpratub, P. Thongbai, T. Yamwong, R. Yimmirun, and S. Maensiri, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062904 (2009).
- 93 F. Gheorghiu, M. Calugaru, A. Ianculescu, V. Musteata, L. Mitoseriu, *Solid State Sciences* **23**, 79 (2013).
- 94 T. Kimura, *Annual Review Materials Research* **37**, 387 (2007).
- 95 W. Smith, *Princípios de Ciência e engenharia dos materiais* (McGraw-Hill, Alfragide, 1998).
- 96 A. C. Larson and R. B. V. Dreele, Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 84-748, 2004.
- 97 B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- 98 J. R. McDonald: Interpretation of AC Impedance Measurements in Solids, in *Superionic Conductors*, G. D. Mahan, W. L. Roth, New York, Plenum Press (1976).
- 99 J. A. Souza, H. Terashita, E. Granado, R. F. Jardim, N. F. Oliveira, Jr., and R. Muccillo, *Phys. Rev. B.* **78**, 54411 (2008).
- 100 G. Huo, D. Song, Q. Yang, and F. Dong, *Ceramics International.* **34**, 497 (2008).
- 101 A. Karmakar, S. Majumdar, and S. Giri, *Phys. Rev. B.* **79**, 94406 (2009).
- 102 A. D. Neetika, I. Dhiman, A. K. Nigam, A. K. Yadav, D. Bhattacharyya, and S. S. Meena, *J. Appl. Phys.* **112**, 123913 (2012).
- 103 X. J. Chen, C. L. Zhang, J. S. Gardner, J. L. Sarrao, and C. C. Almasan, *Phys. Rev. B.* **68**, 64405 (2003).
- 104 Y. K. Vekilov and Ya. M. Mukovskii, *Solid. State. Commun.* **152**, 1139 (2012).
- 105 M. Viret, L. Ranno and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **81**, 4964 (1997).
- 106 F. E. N. Ramirez, F. F. Ferreira, W. A. Alves, J. F. Q. Rey, and J. A. Souza, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2011 (2012).
- 107 E. S. Bozin, M. Schmidt, A. J. DeConinck, G. Paglia, J. F. Mitchell, T. Chatterji, P. G. Radaelli, Th. Proffen, and S. J. L. Billinge, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137203 (2007).
- 108 P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- 109 J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience Publisher, New York, 1963) and J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solid* **10**, 87 (1959).
- 110 J. A. Souza, J. J. Neumeier, and Y. K. Yu, *Phys. Rev. B.* **78**, 14436 (2008).
- 111 C. M. Jimenez, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V**, 365 (1978).
- 112 R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).
- 113 P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- 114 D. Lupascu. *Nucl. Instrum. Methods B* **113**, 507 (1996).

- 
- 115 R. Dogra, A. C. Junqueira, R. N. Saxena, A. W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, and M. Morales, *Phys. Rev. B* **63**, 224104 (2001).
- 116 H. Haas and J. G. Correia, *Hyperfine Interactions* **198** 13 (2010).
- 117 J. N. Gonçalves, A. Stroppa, J. G. Correia, T. Butz, S. Picozzi, A. S. Fenta, and V. S. Amaral, *Phys. Rev. B* **86**, 035145 (2012)
- 118 T. M. Rearick, G. L. Catchen, and J. M. Adams, *Phys. Rev. B* **48**, 224, 1993.
- 119 J. V. den Brink and D. I Khomskii, *J. Phys: Condens. Matter* **20** 434217 (2008).
- 120 A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- 121 F. HuiQing and K. E. ShanMin, *Sci China, Ser. E: Technol. Sci.* **52**, 2180 (2009).
- 122 G. Burns and F. Dacol, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- 123 I. Fier, L. Walmsley, and J. A. Souza, *J. Appl. Phys.* **110**, 084101 (2011).
- 124 T. Vijayanand, H. S. Potdar, P. A. Joy, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 182507 (2009)
- 125 P. K. Siwach, J. Singh, H. K. Singh, O. N. Srivastava, *J. Appl. Phys.* **105**, 07D916 (2009).
- 126 X. L. Yu, Y. Wang, Y. M. Hu, C. B. Cao, and H. L. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 3105 (2009).
- 127 C. Kittel, *Introduction to Solid States Physics*, 8th edition, Berkeley, California, (2005).
- 128 H. M. Lu, X. K. Meng, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21291 (2010).
- 129 L. Bao, H. Yang, X. Wang, F. Zhang, R. Shi, B. Liu, W. Lin, H. Zhao, *Journal of Crystal Growth* **328**, 62 (2011)
- 130 P. P. Sarangi, S. R. Vadera, M. K. Patra, C. Prakash, and N. N. Ghoshw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2425 (2009).
- 131 M. Dziubaniuk, R. B. Korónska, and J. Suchanicz, *Sensors and Actuators B* **188**, 957 (2013).
- 132 P. M. Faia, C. S. Furtado, A. J. Ferreira, *Sensors and Actuators B* **107**, 305 (2005).
- 133 H. Naono, R. Fujiwara, and M. Yagi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **76**, 74 (1980).
- 134 C. Cantalini, M. Facciob, G. Ferrib and M. Pelino, *Sensors and Achlators B*, **18** 437 (1994).
- 135 F. J. Bustillo, E. Rombn, and J. L. de Segovia, *Vacuum* **39**, 659 (1989)
- 136 P. M. Faia, C. S. Furtado, A. J. Ferreira, *Sensors and Actuators B* **101**, 183 (2004).
- 137 A. Stintz and J. A. Panitz, *J. Appl. Phys.* **72**, 741 (1992).
- 138 C. J. Rothfuss, V. K. Medvedev, and E. M. Stuve, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554**, 133 (2003).
- 139 A. Stintz and J.A. Panitz, *Surface Science* **296**, 75 (1993).
- 140 Y. Wang and J. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 162001 (2009).
- 141 Z. Quan, W. Liu, H. Hu, S. Xu, B. Sebo, G. Fang, M. Li, and X. Zhao, *J. Appl. Phys.* **104**, 084106 (2008).
- 142 G. W. Pabst, L. W. Martin, Y. H. Chu, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072902 (2007).
- 143 A. R. Makhdoom, M. J. Akhtar, M. A. Rafiq, M. M. Hassan, *Ceramics International* **38**, 3829 (2012)
- 144 J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, and J. R. Frade, *Mater. Res. Bull.* **35**, 727 (2000).
- 145 G. Liu, C. Wang, C. C. Wang, J. Qiu, M. He, J. Xing, K. Jin, H. Lu, and G. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122903 (2008).