



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2012-2013

**Carlos de Oliveira
Amorim**

**Estudo do acoplamento Magnetoelétrico em BaTiO_3
contendo Fe**



**Carlos de Oliveira
Amorim**

**Estudo do acoplamento Magnetoelétrico em BaTiO_3
contendo Fe**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Vítor Amaral, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Fábio Figueiras, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito do
projeto MULTIFOX referência
PTDC/FIS/105416/2008



Dedico esta Dissertação aos meus pais que sempre dedicaram a sua vida a mim e ao meu irmão disponibilizando assim os meios financeiros e pessoais necessários para a minha formação acadêmica e pessoal. Todo o sucesso que possa ter é graças a eles que sempre me apoiaram incondicionalmente sem nunca me terem deixado ficar mal e por quem tenho uma enorme admiração. Espero que tenham tanto orgulho de mim como eu tenho de vocês.

Obrigado pai, obrigado mãe, amo-vos!

o júri

presidente

Prof. Doutor João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso
Professor Auxiliar do departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo
Professor Auxiliar do departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral
Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Tenho que destacar e mostrar a minha sincera gratidão ao professor Vítor Amaral que se mostrou incansável e cuja orientação exímia me permitiu conceber esta dissertação.

Devo agradecer também ao Doutor João Amaral pela sua importantíssima ajuda durante a análise dos resultados obtidos e ao Doutor Fábio Figueiras pela enorme ajuda que me prestou quer na introdução às técnicas experimentais quer técnicas de tratamento de dados, em particular/especial nos ajustes feitos usando o programa Igor Pro.

Agradeço à Maria João por me ter auxiliado na caracterização através da XRD e à professora Rosário Correia que mostrou uma enorme disponibilidade para a supervisão durante a utilização do espectrómetro de Raman.

Ao Doutor Eduardo Alves e ao Doutor Jorge Rocha pela ajuda preciosa na implantação de Fe nos monocristais de BTO no ITN assim como ao Mestre Ali Baghizhadeh pela ajuda prestada na manipulação do SEM/EDS

Uma vez que para a realização da dissertação estes últimos 5 anos de formação foram essenciais, tenho que agradecer aos docentes da Universidade de Aveiro com os quais tive o prazer de ter aulas e que para além de uma competência e profissionalismo incríveis se mostraram sempre disponíveis para me auxiliar no meu percurso de aprendizagem.

Aos preciosos amigos que fiz nesta instituição: Pedro Correia, Rita Montes, João Costa, Anselmo Marques, Pedro Presas, Fábio Ferreira, Pedro Quinta, Hugo Cruz, Joana Santos, André Santiago, Bruno Melo... Que foram verdadeiros companheiros durante este percurso da minha vida.

Por fim mas talvez o mais importante agradeço à minha família, em particular aos meus pais, irmão e namorada pelo enorme apoio e afeto que me prestaram e que proporcionaram as condições mentais necessárias para a realização desta dissertação (um pequeno agradecimento à minha gatinha Kiba, que muita companhia me fez durante as noites que passei em branco)

A todos, um sincero obrigado!

palavras-chave

Multiferroico, Magnetoelétrico, Fronteiras de Grão, Ordenamento magnético, Antiferromagnetismo, Diamagnetismo, Ferrimagnetismo, Paramagnetismo, *kapton*, monocristais, policristais.

resumo

Esta dissertação destina-se a tentar compreender a natureza de comportamentos magnéticos anómalos do BaTiO₃ que se demonstrou que possuía 113 ppm de Fe na sua composição, provenientes dos reagentes utilizados na produção deste material.

Prepararam-se dois conjuntos de amostras para tentar compreender se e como o Fe é responsável pelos comportamentos anómalos que se podem observar no terceiro capítulo desta dissertação.

Um dos conjuntos consistiu na preparação de 5 pastilhas de Titanato de Bário (com as 113 ppm de Fe) com diferentes tratamentos térmicos. O segundo conjunto consistiu em utilizar 5 monocristais de BaTiO₃ adquiridos comercialmente nos quais foi feita uma dopagem de iões Fe com diferentes concentrações.

Fez-se a caracterização estrutural destas amostras utilizando Difração de raios-X, espectroscopia de Raman, SEM e EDS.

Por fim fez-se caracterização magnética medindo-se curvas M-H e M-T utilizando um VSM e/ou SQUID.

Concluiu-se que o efeito Magnetolétrico presente nas amostras de BTO estudadas nesta dissertação deve ocorrer através de efeitos nas fronteiras de grão onde *clusters* de óxido de ferro se acumulam resultando num efeito de interfaces.

Podemos dizer que este BaTiO₃: Fe é um Multiferróico não convencional, uma vez que através do efeito Magnetolétrico, o Fe pode ser utilizado como uma sonda Multiferróica utilizável no estudo magnético de transições de fase elétricas do BaTiO₃!

Como trabalho futuro irão fazer-se estudos usando a espectroscopia de Mössbauer e PAC para determinar a natureza magnética local do composto magnético envolvido no acoplamento ME.

keywords

Multiferroic, magnetoelectric, Grain Boundaries, magnetic order
Antiferromagnetism, Diamagnetism ferrimagnetism Paramagnetism, *kapton*,
single crystals, polycrystals.

abstract

This work aims to understand the nature of the anomalous magnetic behaviors of BaTiO₃ which has 113 ppm of Fe in its composition from the reactants used to synthesize this material.

Two sets of samples were prepared to try to understand whether the Fe influences the anomalous behavior observed in the third chapter of this work.

One set of samples involved the preparation of 5 pellets barium titanate (with 113 ppm of Fe) with different thermal treatments. The second group consisted of 5 BaTiO₃ single crystals commercially obtained, in which ion doping was made using different Fe concentrations.

Structural characterization of these samples was made using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, SEM and EDS.

Finally we made the magnetic characterization by measuring M-T and M-H curves using a VSM and/or a SQUID.

We concluded that the Magnetoelectric effect present in the BTO samples should occur because the iron oxide clusters which accumulate at the grain boundaries result in interface effects.

We can say that this BaTiO₃: Fe is an unconventional Multiferroic were the Fe can be used as a Magnetoelectric probe that can be used in the magnetic study of electric phase transitions of BaTiO₃!

Future work will be made using Mössbauer spectroscopy and PAC to determine the local magnetic nature of the magnetic compound involved in Magnetoelectric effect.

Lista de Acrónimos

AFM	Antiferromagnetismo (antiferromagnético)	Antiferromagnetism (antiferromagnetic)
BTO	Titanato de Bário	Barium Titanate
C	Cúbica	Cubic
DM	Diamagnetismo (diamagnético)	Diamagnetism (diamagnetic)
EDS	-	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FE	Ferroeletricidade (ferroelétrico)	Ferroelectricity (ferroelectric)
FM	Ferromagnetismo (ferromagnético)	Ferromagnetism (ferromagnetic)
fM	Ferrimagnetismo (ferrimagnético)	Ferrimagnetism (ferrimagnetic)
LCA	Laboratório Central de Análises	-
ME	Magnetoelétrico	Magnetoelectric
MF	Multiferroico	Multiferroic
O	Ortorrômbico	Orthorhombic
PAC	-	Perturbed Angular Correlation
PIXE	-	Particle-induced X-ray emission
PM	Paramagnetismo (paramagnético)	Paramagnetism (paramagnetic)
R	Romboédrico	Rhombohedral
REM	Radiação Eletromagnética	-
SC	mono-cristal	single crystal
SEM	-	Scanning Electron Microscope
SQUID	-	Superconducting Quantum Interference Device
T	Tetragonal	Tetragonal
VSM	-	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	-	X-ray crystallography

Lista de Tabelas

3.1	Análise química feita utilizando PIXE. Dados obtidos no ITN.	28
4.1	Conjunto de pastilhas de $BaTiO_3$ <i>bulk</i>	30
4.2	Resumo em forma de tabela do tratamento de Rietveld feito aos difratogramas. O tamanho da cristalite foi calculado utilizando a equação de Scherrer (2.10) no pico principal do difratograma assumindo o típico $K = 0.9$	33
4.3	Conjunto monocristais de $BaTiO_3$	38
4.4	Porcentagem do paramagnetismo da curva utilizada para retirar o diamagnetismo. Esta porcentagem é calculada usando cálculos teóricos da função de Brillouin para várias temperaturas e um campo de 10T.	38
4.5	Resumo dos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais utilizando curvas de Brillouin e Curie-Weiss. O erro associado aos parâmetros é referente ao ajuste.	47

Lista de Figuras

1.1	Podem ver-se que para cada tipo de ambiente químico o desdobramento dos níveis de energia é diferente devido ao tipo de sobreposição das orbitais entre o íon magnético e os íons circundantes. Adaptado de [8].	4
1.2	Esquema do efeito de Jahn Teller no qual uma distorção da rede cristalina resulta numa minimização da energia. Adaptado de [13].	5
1.3	Esquema explicativo dos mecanismos envolvidos na interação de supertroca. Adaptado de [3].	7
1.4	Esquema explicativo dos mecanismos envolvidos na interação de troca dupla. Adaptado de [8].	7
1.5	Ordenamentos magnéticos. a) Paramagnetismo. b) Ferromagnetismo. c) Antiferromagnetismo. d) Ferrimagnetismo.	9
1.6	Curvas de suscetibilidade para um material AFM. χ_P é a suscetibilidade para quando termos um cristal com uma orientação aleatória (ou no caso de um policristal). $\chi_P = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$	11
1.7	As diferentes possibilidades de acoplamento entre os diferentes parâmetros e respetivos campos físicos."O" representa outros possíveis acoplamentos, como a mudança espontânea de organizações orbitais. Retirada de [23].	14
1.8	Relações entre materiais com propriedades elétricas e magnéticas. Podemos ver que pelo conceito purista de um multiferróico apenas um tipo muito particular de materiais se poderia considerar multiferróico (os materiais englobados na região vermelha). Adaptado de [22].	14
2.1	Esquemas da interpretação da difração de Raios-X	16
2.2	Diagrama explicativo da constituição de um SEM. Adaptado de [44].	20
2.3	Diagrama de interações oriundas da incidência dos eletrões na amostra em estudo. Note-se que cada tipo de radiação/partícula libertada da amostra fá-lo a diferentes profundidades. Adaptado de [45].	20
2.4	Diagrama demonstrativo das grandezas envolvidas na forma e natureza do feixe de eletrões ao chegar à amostra.	20
2.5	Diagrama ilustrativo das interações que dão origem ao espectro de raios-X característico. Adaptado de [40].	21
2.6	Esquema das diferentes series de raios-X característicos e respetivas emissões. Retirado de [40].	21
2.7	Esquema dos diferentes tipos de dispersão. Retirado de [54].	24
2.8	Retirado de [53]. Espectro de Raman típico já com as abscissas dadas em desvios de Raman.	24
2.9	Esquema da parte principal do <i>setup</i> experimental de um VSM. 1 – Amostra; 2 – haste rígida; 3 – bobinas sensoras de calibração; 4 – magnete de calibração; 5 – bobinas sensoras do momento da amostra; 6 – magnete de campo ajustável; 7 – transdutor responsável pela vibração da haste. Adaptado de [56].	24
2.10	Esquema da parte principal do dispositivo experimental do DC SQUID. Retirado de [59].	25
2.11	Circuito equivalente do esquema da figura 2.10. Retirado de [59].	25
2.12	Circuito equivalente do <i>setup</i> experimental do RF SQUID. Retirado de [59].	25

LISTA DE FIGURAS

3.1	Célula unitária do $BaTiO_3$	27
3.2	Transições de fase do $BaTiO_3$ e respetiva orientação da polarização espontânea	27
3.3	Curvas de magnetização em função da temperatura da amostra de $BaTiO_3$ BTORT (medida no SQUID do IFIMUP pelo Doutor João Amaral)	28
4.1	Difratogramas da pastilhas BTORT medida a várias temperaturas.	31
4.2	Difratogramas das pastilhas de $BaTiO_3$ com um tratamento térmico posterior à prensagem.	32
4.3	Ajuste de Rietveld para as amostras BTO800C e BTO1200C e respetivo gráfico de diferenças. Podemos verificar que o gráfico de diferenças possui um linha próxima de zero com algumas flutuações aleatórias	34
4.4	Difratograma da pastilha BTORT medida a 300K	34
4.5	Imagens de SEM das amostras de $BaTiO_3$ com uma ampliação de $30k\times$	35
4.6	Curvas obtidas através de espectroscopia de Raman para temperaturas semelhantes às medidas em XRD.	36
4.7	Posição dos máximos de $485cm^{-1}$ e $520cm^{-1}$ em função da temperatura da BTO1400C.	36
4.8	Posição dos máximos de $485cm^{-1}$ e $520cm^{-1}$ em função da temperatura da BTO0.	36
4.9	Posição dos máximos de $485cm^{-1}$ e $520cm^{-1}$ em função da temperatura para a pastilha BTORT.	37
4.10	Perfil de distribuição atómica de iões Fe segundo a direção (001) dos mono-cristais. A implantação iónica foi feita utilizando uma energia de implantação de $100keV$	37
4.11	Curvas M-H dos monocristais medidos no VSM	39
4.12	Curvas M-H do kapton medidas no VSM	40
4.13	Curvas M-H do monocristal medido no SQUID	41
4.14	Decomposição da magnetização total medida em várias contribuições	41
4.15	Curvas M-H do BTO5 para $5K$ e respetivo ajuste a uma função de Brillouin	42
4.16	Curva M-T do BTO5 para um campo de $100Oe$. O gráfico está representado na forma de susceptibilidade para se poder fazer uma associação direta com o ajuste de Curie-Weiss	42
4.17	Curvas M-H e respetivo ajuste a $5K$ da amostra BTORT medida no SQUID pelo Doutor João Amaral.	43
4.18	Curvas M-H das pastilhas <i>bulk</i> com tratamento térmico adicional medidas no VSM	44
4.19	Curvas M-H 'paramagnéticas' a $5K$ das pastilhas <i>bulk</i> com tratamento térmico adicional e respetivos ajustes	45
4.20	Curvas M-T medidas no VSM	46
4.21	46
4.22	Curvas M-H a $5K$ com tratamento de dados para todas as amostras e curvas teóricas para $J = \frac{5}{2}$ e $J = \frac{3}{2}$	47

Conteúdo

1	Introdução Teórica	1
1.1	Magnetismo e a Matéria	1
1.2	O momento dipolar magnético	2
1.2.1	Momento magnético quântico	3
1.2.2	Campo cristalino	4
1.2.3	Interações entre momentos dipolares	5
1.3	Eletricidade e a Matéria	8
1.4	Parâmetros de Ordem e Quebra de Simetria	9
1.4.1	Paramagnetismo	9
1.4.2	Ferromagnetismo	10
1.4.3	Antiferromagnetismo	11
1.4.4	Diamagnetismo	12
1.4.5	Ferroeletricidade	13
1.4.6	Antiferroeletricidade	13
1.5	Multiferroicos	13
1.5.1	Efeito Magnetoelétrico	15
2	Técnicas de Caracterização	16
2.1	Difração de Raio X (XRD)	16
2.2	Refinamento de Rietveld	17
2.2.1	Critérios de qualidade do ajuste	18
2.3	SEM	19
2.3.1	Modos de funcionamento	20
2.4	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	21
2.4.1	Séries espectrais	21
2.4.2	EDS	22
2.5	Bremsstrahlung	22
2.6	Particle Induced X-ray Emission	22
2.7	Espetroscopia de Raman	23
2.8	Magnetometria VSM	24
2.9	Magnetometria SQUID	24
2.9.1	DC SQUID	25
2.9.2	rf SQUID	26
3	Titanato de Bário	27
3.1	Porquê estudar novamente o $BaTiO_3$?	27
4	Discussão Experimental	30
4.1	Preparação do $BaTiO_3$	30
4.2	Análise utilizando difração de raios-X	31
4.3	SEM e EDS	34
4.4	Análise dos espectros de Raman	35
4.5	Implantação iónica de Fe	37
4.6	Caracterização Magnética	38
4.6.1	Kapton um inimigo (in)visível	39
4.6.2	A amostra BTO5	40
4.7	$BaTiO_3$ bulk	42
5	Conclusões	48

Capítulo 1

Introdução Teórica

1.1 Magnetismo e a Matéria

O eletromagnetismo é uma área da Física que sempre criou fascinação no intelecto humano, quer através dos poderosos e exuberantes relâmpagos, quer através da mágica pedra abundante na região de Magnésia que atraía outras pedras idênticas e alguns metais [1, 2]. Todavia a compreensão e a capacidade de descrever com precisão os fenómenos que ocorriam nesta área da física não foi algo possível até há bem pouco tempo.

Apesar do império Chinês ter criado a bússola e mesmo depois de se produzirem correntes elétricas, apenas em 1820 Oersted verificou que uma corrente elétrica defletia a ponta de uma bússola e por conseguinte as correntes elétricas estavam correlacionadas com o magnetismo [1, 3]. Durante esse mesmo século cientistas como Faraday e Maxwell contribuíram para a formulação da teoria do eletromagnetismo clássico e consequentes equações apelidadas como equações de Maxwell [4, 5].

Forma diferencial		Forma integral	
$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	(1.1a)	$\oiint_{\partial V'} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iiint_{V'} \frac{\rho}{\epsilon_0} dV$	(1.1e)
$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$	(1.1b)	$\oiint_{\partial V'} \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0$	(1.1f)
$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	(1.1c)	$\oint_{\Sigma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \iint_{S'} \vec{B} \cdot d\vec{S}$	(1.1g)
$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$	(1.1d)	$\oint_{\Sigma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 \iint_{S'} \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \cdot d\vec{S}$	(1.1h)

Onde \vec{E} é o campo elétrico, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético definido pela equação 1.2¹, ρ é a densidade de carga elétrica, V' é o volume de integração, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, S' é a área através da qual passa o fluxo magnético no caso de (1.1g), ou a densidade de corrente elétrica para o caso de (1.1h) e Σ é percurso fechado que limita S' .

Estas equações foram a pedra basilar para a descrição e compreensão de todos os fenómenos eletromagnéticos e permitiram que esta área sofresse uma enorme revolução a nível científico e tecnológico. Porém estas equações não são suficientes no que diz respeito à descrição das interações eletromagnéticas na/com a matéria. Definiu-se então o conceito de suscetibilidade magnética² que para o caso simples de um material paramagnético (PM) pode ser definido pela equação (1.5). Assim sendo podemos dizer que a suscetibilidade é a tendência que um dado material possui de ser magnetizado quando está exposto a um campo de força magnética \vec{H} .

¹Em unidades cgs a expressão é ligeiramente diferente:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

Esta diferença entre as equações para os dois sistemas de unidades por vezes leva a muitas ambiguidades na altura de fazer conversões de umas unidades magnéticas para outras principalmente quando os dois sistemas se encontram misturados [6].

²Nesta secção apenas serão definidas as grandezas magnéticas que servirão de base/analogia para a definição das grandezas elétricas na próxima secção

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

$$(1.3)$$

De um modo geral \vec{M} depende da orientação de \vec{H} (equação 1.4) e portanto a suscetibilidade magnética é um tensor de segunda ordem cujos elementos de matriz podem ser determinados através da equação 1.5 [1, 3, 7].

$$\vec{M} = \hat{\chi} \vec{H} \quad (1.4)$$

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \quad (1.5)$$

Desta forma podemos substituir (1.4) na equação 1.2 obtendo (1.6) na qual existe uma permeabilidade magnética efetiva dada pela equação 1.7 onde μ_r é a permeabilidade magnética relativa característica do material. Alternativamente podemos também escrever μ na sua forma diferencial (1.8) [1, 3, 7–9].

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.6)$$

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) = \mu_0 \mu_r \quad (1.7)$$

$$\mu_{ij} = \frac{\partial B_i}{\partial H_j} \quad (1.8)$$

De forma análoga definindo o vetor \vec{D} como o campo de deslocamento elétrico (equação 1.9 [1, 3, 7]) onde ϵ é a permitividade elétrica efetiva; podemos reconstruir as equações 1.1 tendo agora a consideração μ e ϵ e definindo assim as equações 1.10 como as equações de Maxwell na matéria [4, 5].

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.9)$$

Forma diferencial	Forma integral
$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{free}$ (1.10a)	$\oiint_{\partial V'} \vec{D} \cdot d\vec{S} = \iiint_{V'} \rho_{free} dV$ (1.10e)
$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ (1.10b)	$\oiint_{\partial V'} \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0$ (1.10f)
$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (1.10c)	$\oint_{\Sigma} \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = -\frac{d}{dt} \iint_{S'} \vec{B} \cdot d\vec{S}$ (1.10g)
$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_{free} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ (1.10d)	$\oint_{\Sigma} \vec{H} \cdot d\vec{\ell} = \iint_{S'} \left(\vec{j}_{free} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \cdot d\vec{S}$ (1.10h)

1.2 O momento dipolar magnético

Para o estudo do magnetismo na matéria há uma grandeza que surge naturalmente, o momento dipolar magnético, designado por \vec{m} ou $\vec{\mu}$ ao qual está associada a uma força magnética descrita pela equação 1.11.

$$\vec{F}_{Mag} = -\vec{\nabla} (\vec{m} \cdot \vec{B}) \quad (1.11)$$

Assim sendo é crucial definir o que é o momento dipolar magnético uma vez que este é o conceito fundamental do magnetismo na matéria. O momento dipolar magnético é definido classicamente pela equação 1.12 [3, 7].

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \iiint_{V'} \vec{r} \times \vec{j}(r) dV = \iint_{S'} I d\vec{S} \quad (1.12)$$

$$E_{mag} = \iiint \vec{j}(r) \cdot \vec{A} d^3r \quad (1.13)$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (1.14)$$

onde \vec{A} é o vetor potencial, \vec{r} é o vetor de posição, $\vec{j}(r)$ é a densidade de corrente e S' é a superfície limitada pela corrente I .

Podemos calcular a energia magnética associada a um dado \vec{m} (1.13) sabendo que o trabalho é definido segundo as equações 1.15, uma vez que o torque $\vec{\Gamma}$ é definido por 1.16 que substituindo em (1.15) faz com que obtenhamos (1.17).

$$W = \int_{\Sigma} \vec{F} \cdot d\vec{\ell} \quad W = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \vec{\Gamma} \cdot \hat{n} d\theta \quad (1.15)$$

$$\vec{\Gamma} = \vec{m} \times \vec{B} \quad (1.16)$$

$$E_{mag} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (\vec{m} \times \vec{B}) \cdot \hat{n} d\theta = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad (1.17)$$

1.2.1 Momento magnético quântico

Ao considerar-se apenas o eletromagnetismo clássico seria expetável que um material não apresentasse magnetização. Esta particularidade é a conclusão do teorema de Bohr-van Leeuwen [3, 7, 8] e por esse mesmo motivo podemos afirmar que o magnetismo na matéria é uma propriedade puramente quântica.

$$I = f \cdot q = \frac{\omega}{2\pi} q = \frac{v}{2\pi r} q \quad (1.18) \quad I = \frac{dq}{dt} \quad (1.21)$$

$$\vec{m} = IA = \frac{vq}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \quad (1.19) \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow L = rp \sin(90^\circ) \quad (1.22)$$

$$= \frac{\vec{L}}{2m_e} q = \gamma \vec{L} \quad (1.20) \quad \vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r} \Rightarrow v = \omega r \sin(90^\circ) \quad (1.23)$$

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (1.24)$$

Desta forma analisar-se-á o momento magnético provocado por um eletrão que orbita um núcleo (por exemplo como no caso do átomo de hidrogénio) e determinar-se-á o momento associado ao mesmo. Fazendo uma aproximação semi quântica podemos dizer que o movimento do eletrão em torno do núcleo é equivalente a uma corrente elétrica (1.18) [4, 8]. Multiplicando (1.18) pela área da "órbita" do eletrão (1.19) faz com que se obtenha a expressão (1.20). Como podemos ver o momento dipolar magnético é proporcional ao momento angular orbital com (1.24) como constante de proporcionalidade [10, 11]. Sabendo que o momento angular orbital no estado fundamental é \hbar [11, 12] podemos definir o momento dipolar de um eletrão a orbitar em torno de um núcleo ao qual se dá o nome de magnetão de Bohr (1.25) [2, 3]. Quando um átomo tem mais que um eletrão o seu momento dipolar magnético efetivo é dado pela expressão 1.28 [8], expressão geralmente utilizada para se calcular o momento magnético por átomo ou por célula cristalina que por conseguinte é proporcional à magnetização do material uma vez que \vec{M} não é nada mais que o momento magnético de um material por unidade de volume.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1.25)$$

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \quad (1.26)$$

$$\vec{m} = \gamma \vec{J} \quad (1.27)$$

$$\mathbf{m}_{eff} = \mu_{eff} = gJ\mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (1.28)$$

Portanto podemos verificar que neste caso do átomo \vec{m} está diretamente relacionado com o momento angular total do sistema, cuja maior contribuição se deve ao momento angular intrínseco do

eletrão também conhecido por *spin*. Desta forma \vec{m} (equação 1.27) deve ser escrito tendo em conta o momento angular total definido pela equação 1.26. Estas considerações culminam então numa energia magnética descrita pela equação 1.29 onde a constante g_J é o fator de Landé que é definido pela equação 1.30 e m_J é o número quântico magnético associado ao operador momento angular \hat{J} [1, 7].

$$E_{mag} = -g_J \mu_B \left(\frac{\hat{J}}{\hbar} \cdot \vec{B} \right) = -g_J \mu_B m_J B \quad (1.29)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.30)$$

$$(1.31)$$

A equação 1.29 mostra que um campo magnético \vec{B} num determinado átomo com um momento angular total J desdobra a degenerescência energética em $2J + 1$ estados de energia diferentes com uma diferença energética entre estados de energia adjacentes de $\Delta E = g_J \mu_B B$ [1, 3, 8, 12]. A este desdobramento energético dá-se o nome de efeito de Zeeman.

1.2.2 Campo cristalino

Quando um dado átomo/ião magnético se encontra envolvido numa rede cristalina as orbitais eletrónicas dos átomos vizinhos podem sobrepor-se de diferentes formas com as orbitais do átomo/ião magnético podendo resultar em diferentes desdobramentos energéticos e/ou à própria distorção da rede cristalina consoante o tipo de ambiente cristalino. Este efeito também chamando de campo cristalino faz com que um ambiente octaédrico aplicado num ião com orbitais de valência do tipo d desdobre os seus níveis energéticos de forma a que t_{2g} ³ sejam os níveis de mais baixa energia enquanto que num ambiente tetraédrico os níveis de energia e_g ⁴ sejam os níveis de mais baixa energia, como se pode ver na figura 1.1 [3, 8].

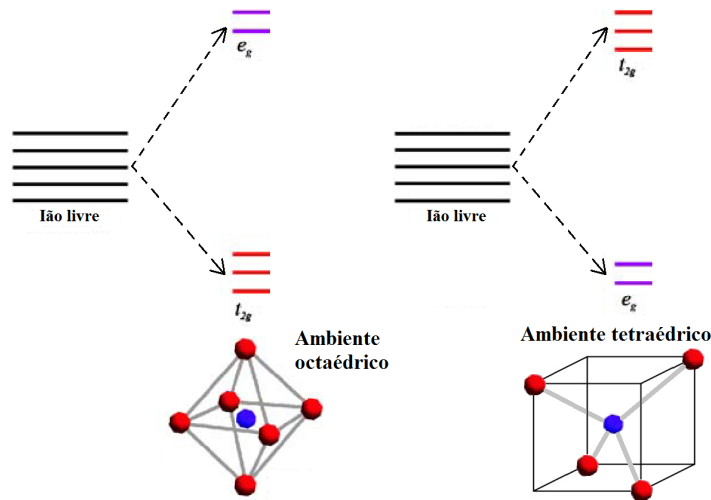


Figura 1.1: Pode ver-se que para cada tipo de ambiente químico o desdobramento dos níveis de energia é diferente devido ao tipo de sobreposição das orbitais entre o ião magnético e os iões circundantes. Adaptado de [8]

O efeito de campo cristalino está presente principalmente em metais de transição (orbitais de valência tipo d) uma vez que no caso das terras raras (orbitais de valência tipo f) as orbitais de tipo f estão geralmente escudadas pelas orbitais $4s$ não sentindo tanto o efeito do campo cristalino envolvente [8].

Um caso muito conhecido dos efeitos do campo cristalino é o efeito de Jahn-Teller, no qual existe uma distorção da rede cristalina devido à distorção dos níveis de energia degenerados e_g e t_{2g} (figura 1.2) [13].

³os níveis de energia associados às orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são geralmente referidos como t_{2g}

⁴os níveis de energia associados às orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são geralmente referidos como e_g

Outro efeito muito importante promovido pelo campo cristalino é o *orbital quenching*, fenômeno que consiste na tendência que os metais de transição têm de que o seu momento angular orbital total se anule ou pelo menos seja muito pequeno ($\hat{L} \approx 0 \Rightarrow \hat{J} \approx \hat{S}$). Este caso notável deve-se ao alinhamento dos planos das "orbitas" eletrônicas segundo direções cristalográficas devido ao campo elétrico cristalino [3, 7].

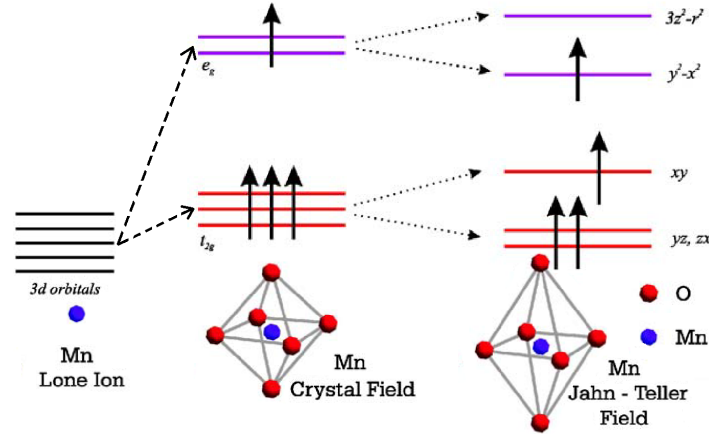


Figura 1.2: Esquema do efeito de Jahn Teller no qual uma distorção da rede cristalina resulta numa minimização da energia. Adaptado de [13]

1.2.3 Interações entre momentos dipolares

Um dado material pode possuir uma dada magnetização ⁵ mesmo na ausência de um campo magnético externo, logo é necessário haver algum tipo de interação magnética responsável por um dado ordenamento magnético. O que se pode imaginar de imediato é que a interação dipolar entre os dipolos magnéticos dos vários elétrons seja a fonte deste ordenamento(1.32).

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \hat{e}_r)(\vec{m}_2 \cdot \hat{e}_r)] \quad (1.32)$$

Contudo se recorrermos à equação 1.32, assumindo que a separação entre dipolos magnéticos de momento μ_B é cerca de de 1Å obtemos uma energia equivalente a 1K de temperatura, ou seja se estas interações fossem responsáveis pela existência de magnetismo na matéria então a magnetite não seria um ímã permanente à temperatura ambiente e a população de Magnésia nunca teria ficado fascinada pela existência deste mineral. De facto existem um conjunto de interações que conferem um ordenamento magnético de longo alcance denominadas por interações de troca.

Integral de troca

Fraseando Stephen Blundell, "As interações de troca nada mais são que interações eletrostáticas que surgem porque cargas com o mesmo sinal custam energia quando estão juntas e economizam energia quando estão separadas" [8].

Consideremos dois elétrons representados pelas funções de onda $\phi_a(r, s)$ e $\phi_b(r, s)$ assim como duas posições r_1 e r_2 e dois *spins* s_1 e s_2 . Sabemos que podemos representar a função de onda de um dado elétron como sendo o produto da função espacial e da função de *spin* $\phi_a(r_i, s_j) = \psi_a(r_i)\chi(s_j)$. Além disso sabemos que podemos representar os dois elétrons como uma função de onda única resultante do produto da função de onda dos dois elétrons $\Psi = \phi_a\phi_b$ [12].

Uma vez que os elétrons são férmions as suas funções de onda são obrigatoriamente anti-simétricas o que implica que para a função de onda que define os dois elétrons seja anti-simétrica possuímos duas hipóteses: na primeira (1.33) a parte espacial pode ser simétrica e implicitamente a parte de *spin* χ_S é

⁵O momento dipolar magnético de uma dada amostra é dado por:

$$\vec{m}_{total} = \iiint_{V'} \vec{M} dV$$

um singlete ($S = 0 \rightarrow$ anti-simétrico); ou então (1.34) a parte espacial pode ser anti-simétrica quando estamos na presença de um χ_T tripleto ($S = 1 \rightarrow$ simétrico) [1, 8].

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)] \chi_S \quad (1.33)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)] \chi_T \quad (1.34)$$

As energias para os estados dois estados são dadas pelas seguintes equações [1, 10]

$$E_S = \iint \Psi_S^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_S dr_1 dr_2 = I + J \quad (1.35)$$

$$E_T = \iint \Psi_T^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_T dr_1 dr_2 = I - J \quad (1.36)$$

onde I é o *integral de Coulomb* (1.37) e J é o *integral de troca*. Se fizermos a diferença energética entre o estado tripleto e o estado singlete obtemos a expressão para o integral de troca (1.38) [8].

$$I = \iint |\psi_a(r_1)|^2 \hat{\mathcal{H}} |\psi_b(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (1.37)$$

$$E_S - E_T = 2J \Rightarrow J = \frac{E_S - E_T}{2} = \iint \psi_a^*(r_1)\psi_b^*(r_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(r_2)\psi_b(r_1) dr_1 dr_2 \quad (1.38)$$

Olhando assim para a equação 1.38 podemos verificar que se $J < 0$ o estado de menor energia é o estado Singlete e por esse motivo o estado fundamental tende a ser o estado com *spins* antiparalelos. Já se $J > 0$ o estado de menor energia é o estado tripleto e portanto o estado fundamental tende a ser o estado com *spins* paralelos [7].

O integral de troca é assim um indicador do comportamento das interações de troca que contribuem para o ordenamento magnético segundo o hamiltoniano de Heisenberg (1.39). Note-se que os índices i e j são referentes a dois elétrons diferentes e N o número total de elétrons do sistema em estudo [11].

$$\hat{\mathcal{H}}_{spin} = - \sum_{ij}^N J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1.39)$$

Deve-se também salientar que as interações de troca representadas por 1.39 possuem vários mecanismos, os quais dão origem a diferentes contribuições em J_{ij} e ordenamentos magnéticos.

Interação de troca Direta

A interação de troca mais imediata/previsível é **interação de troca direta** (*Direct exchange*), nesta interação de troca os *spins* têm tendência a alinhar-se paralela ou antiparalelamente em relação aos átomos vizinhos consoante o valor do integral de troca sem necessitar de qualquer tipo de elemento ou mecanismo intermédio. Por esse motivo e tendo em conta que as interações eletrostáticas perdem a sua tenacidade à medida que a distância aumenta, é evidente que este efeito seja mais preponderante na interação entre os primeiros vizinhos [3].

Este facto torna-se claro por exemplo entre terras raras onde os orbitais $4f$ estão localizados mais junto ao núcleo que as orbitais $5s$ o que resulta numa baixa eficiência deste tipo de interação de troca no que diz respeito ao ordenamento magnético de terras raras, necessitando assim de outro tipo de mecanismos e/ou elementos intermédios.

Interação de Supertroca

Uma vez que a interação de troca direta está associada a um alcance bastante reduzido, para denominar um tipo de interação com mais longo alcance utilizou-se o prefixo de "super". A interação de supertroca (*Superexchange*) é uma interação indireta bastante presente em óxidos, na qual o ião de oxigénio serve como ponte para a interação de troca de dois metais. Na realidade esta interação é uma

interação indireta característica de sólidos iônicos (isoladores) nos quais os elétrons estão relativamente bem localizados [3, 8]. A interação de supertroca resulta do facto das orbitais p do oxigénio se sobreporem com as orbitais d ou f dos iões magnéticos, fazendo assim uma hibridização das duas orbitais. Como se pode ver na figura 1.3a a interação entre o *spin* do elétron do primeiro ião de Mn está antiparalelo com o primeiro elétron do Oxigénio devido ao princípio de exclusão de Pauli assim como os elétrons do oxigénio e consequentemente o último elétron do oxigénio e o elétron do segundo ião de Mn. A ordem dos *spins* do ião de oxigénio dita então se o ordenamento total é ferromagnético (FM) (figura 1.3a) ou antiferromagnético (AFM) (figura 1.3b).

Esta interação esquematizada pela figura 1.3 é ditada pelo integral de transferência o qual depende quer da distância interatômica quer do ângulo das ligações entre os iões metálicos e o anião que serve como ponte (geralmente o oxigénio). Desta forma podemos obter um ordenamento FM caso o ângulo $M - A - M$ seja 90° ou então o mais comum ordenamento AFM para um ângulo $M - A - M$ compreendido entre $120 - 180^\circ$ [3].

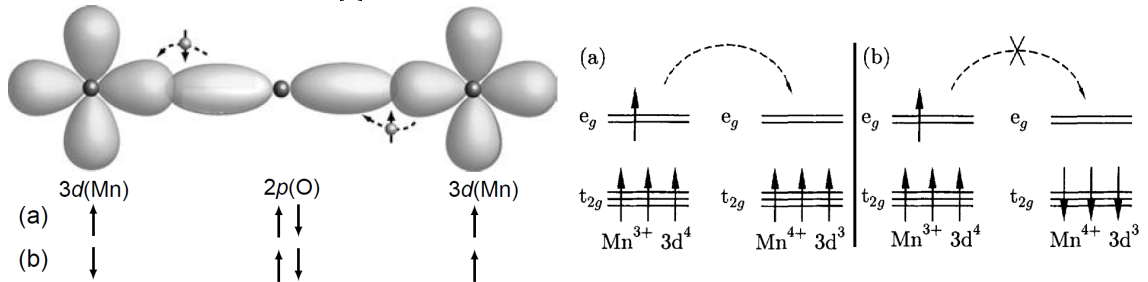


Figura 1.3: Esquema explicativo dos mecanismos envolvidos na interação de supertroca. Adaptado de [3]

Figura 1.4: Esquema explicativo dos mecanismos envolvidos na interação de troca dupla. Adaptado de [8]

Interação de troca RKKY

Outra interação de troca indireta característica em metais é a interação de troca RKKY, acrónimo dos nomes dos cientistas que descobriram o efeito (**R**uderman, **K**ittel, **K**asuya e **Y**osida) [10]. Esta interação resulta em iões magnéticos localizados que polarizam o *spin* dos elétrons de condução fazendo com que estes sirvam de mediadores para o acoplamento entre outro ião localizado (muitas das vezes estes iões são impurezas presentes em metais).

Desta forma o integral de troca correspondente é descrito pela equação 1.40 e portanto podemos verificar que possui um valor que oscila com a distância r . Origina fenómenos muitas vezes chamados de magnetismo itinerante [3, 14, 15].

$$J_{RKKY}(r) \propto \left(\frac{\sin(2k_F \cdot r)}{16(k_F \cdot r)^4} + \frac{\cos(2k_F \cdot r)}{8(k_F r)^3} \right) \quad (1.40)$$

onde k_F é o número de onda de Fermi.

Interação de troca dupla

Em alguns iões que possuem vários tipos de valência como por exemplo o Mn , que possui vulgarmente os estados Mn^{3+} e Mn^{4+} , pode existir um fenómeno de "intercâmbio" de valências que dá origem ao efeito de interação de dupla troca (*Double Exchange Interaction*). Este efeito é bem conhecido para o exemplo do material $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ que é uma mistura de $LaMnO_3$ (com La^{3+} e Mn^{3+}) e $SrMnO_3$ (com Sr^{2+} e Mn^{4+}) ambas perovskites antiferromagnéticas e por isso $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ é AFM para $x = 1$ ou $x = 0$. Contudo verifica-se que para uma concentração de $x \approx 0.175$ o material torna-se ferromagnético! Isto deve-se a interações de dupla troca [8].

A interação de dupla troca está esquematizada na figura ?? na qual podemos ver que num dado ião Mn^{4+} o elétron nos níveis de energia e_g pode "pular" para o ião Mn^{3+} desde que os dois iões possuam os elétrons dos níveis de energia t_{2g} alinhados (figura 1.4a). Caso contrário este mecanismo torna-se energeticamente desfavorável (figura 1.4b) e por conseguinte há uma tendência para que os iões possuam os seus momentos magnéticos alinhados ferromagneticamente [3, 8].

Interação de troca de anisotropia

Uma outra interação de troca muito importante é a interação de troca de anisotropia (*Anisotropic exchange interaction*), descrita pelo Hamiltoniano 1.41 que consiste numa contribuição que tende a tornar dois *spins* perpendiculares. Apesar desta interação de troca (também conhecida por interação de troca de Dzyaloshinsky-Moriya) não ser geralmente predominante dá origem a um efeito que em tempos foi confundido com o ferromagnetismo devido a impurezas em alguns materiais AFM [3, 8].

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \vec{D} \cdot (\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (1.41)$$

Deve-se ainda salientar que o vetor \vec{D} é nulo quando a orientação antiferromagnética é paralela aos eixos cristalográficos e máximo quando a orientação é perpendicular aos eixos cristalográficos [3, 8].

Além de todas estas interações de troca podem existir também interações de troca de ordem superior como é o caso da **interação de troca biquadrática** (*Biquadric Exchange*) [3] (1.42) porém estas são geralmente mais fracas e por isso nem sempre são consideradas.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mathfrak{B} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j)^2 \quad (1.42)$$

1.3 Eletricidade e a Matéria

À semelhança do magnetismo em que campos magnéticos interagem com momentos magnéticos, campos elétricos interagem com as cargas elétricas presentes em toda a matéria. Uma particularidade muito curiosa é o facto de, apesar das propriedades magnéticas ou elétricas serem conceptualmente diferentes, o formalismo matemático utilizado para as descrever é extremamente parecido. Por exemplo o deslocamento elétrico \vec{D} pode ser comparado à densidade de fluxo magnético \vec{B} sendo descrito por uma equação análoga (1.43). Em (1.43) ⁶ existem também duas grandezas comparáveis a \vec{H} e a \vec{M} respetivamente, o campo elétrico \vec{E} e o vetor de polarização \vec{P} . O vetor de polarização é uma grandeza que traduz o momento dipolar elétrico total (equação 1.44) de uma dada amostra por unidade de volume.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.43)$$

$$\vec{p} = \iiint_{V'} \vec{r} \cdot \rho(r) dV \quad (1.44)$$

Existe também uma suscetibilidade elétrica, que é um tensor que determina quão polarizado ficará um dado material após se aplicar um campo elétrico (1.45); a determinação dos elementos de matriz desse mesmo tensor é dado geralmente pela equação 1.46 que é semelhante à definição de suscetibilidade magnética.

$$\vec{P} = \hat{\chi}^e \vec{E} \quad (1.45)$$

$$\chi_{ij}^e = \frac{\partial P_i}{\partial E_j} \quad (1.46)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 \left(1 + \frac{\chi^e}{\epsilon_0} \right) \quad (1.47)$$

Combinando as equações 1.43 e 1.45 obtemos uma permissividade efetiva ϵ , também conhecida por constante dielétrica, que pode ser utilizada nas equações 1.10.

Esta enorme semelhança entre o tratamento matemático na física das propriedades magnéticas e das propriedades elétricas é uma particularidade da dualidade do eletromagnetismo, porém deve-se ter o cuidado e ter em conta que os conceitos físicos podem ser bastante diferentes.

⁶Da mesma forma que na equação para o campo magnético total a expressão era diferente para diferentes tipos de unidades, também neste caso a expressão 1.43 está em unidades SI, para unidades cgs a expressão seria:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

1.4 Parâmetros de Ordem e Quebra de Simetria

O aparecimento de um dado tipo de ordenamento espontâneo a partir de uma dada temperatura é um fenômeno muito comum e interessante em física. O aparecimento de magnetização espontânea, polarização espontânea, resistividade nula são características que surgem abaixo de uma temperatura crítica T_C para o caso do ferromagnetismo, ferroeletricidade e supercondutividade respetivamente.

Este fenômeno resulta de uma quebra de simetria do sistema muito semelhante a uma transição de mudança de estado, como por exemplo a transição do estado líquido para o estado sólido de um dado material. No caso da água, esta encontra-se num estado de alta simetria, isto é, dada a aleatoriedade das moléculas de água na sua fase líquida podemos fazer várias operações de simetria como rotações, inversões de simetria ou reflexões de acordo com um dado eixo/ponto escolhido e mesmo assim o sistema parecerá estar igual ao estado anterior ao da operação de simetria. Já quando a água passa a gelo, o seu ordenamento restringe o número de operações de simetria que deixa o sistema inalterado existindo portanto uma quebra de simetria!

Landau foi um dos cientistas que mais contribuiu para o estudo termodinâmico da dinâmica de transição de fases. Na teoria que desenvolveu um dado sistema pode ser descrito nas vizinhanças do seu ponto crítico⁷ através de um dado potencial termodinâmico Ψ expandido numa série de potências de um parâmetro de ordem η (1.48) [16]. Este tipo de abordagem tornou-se muito útil e eficaz na maioria dos casos revelando-se uma técnica de campo médio extremamente simples mas que nos permite ter uma boa noção do tipo de comportamento existente num dado material [17].

$$\Phi(x, y, \eta) = \Phi_0 + \Phi_1\eta + \Phi_2\eta^2 + \Phi_3\eta^3 \dots \quad \text{onde} \quad \begin{cases} \eta = 0 & \text{se } T > T_C \\ \eta \neq 0 & \text{se } T < T_C \end{cases} \quad (1.48)$$

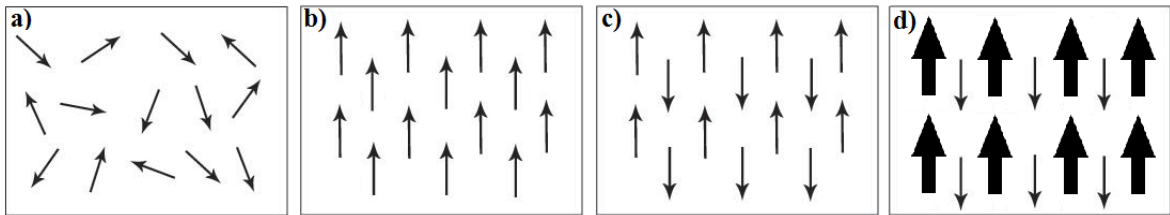


Figura 1.5: Ordenamentos magnéticos. a) Paramagnetismo. b) Ferromagnetismo. c) Antiferromagnetismo. d) Ferrimagnetismo.

1.4.1 Paramagnetismo

O paramagnetismo é a fase de alta simetria em que $M = 0$ na ausência de campo, num sistema magnético como o Fe e Ni, onde o parâmetro de ordem é a magnetização M (figura 1.5). Nesta fase os momentos magnéticos encontram-se aleatoriamente alinhados uma vez que a energia térmica se sobrepõe às interações de troca e daí o ordenamento magnético deixar de existir. Porém se aumentarmos a energia magnética do sistema aplicando um campo magnético externo (1.29), esta começa a dominar sobre a energia térmica fazendo com que o momento total do material deixe de ser zero.

$$p(E) = Ae \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \quad (1.49) \quad x = \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.51)$$

$$M(B, T) = N\mu_B \tanh(x) \quad (1.50) \quad M(B, T) \propto \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \tanh x \quad (1.52)$$

Considerando que num dado metal cada átomo contribui para o momento magnético total com um eletrão de *spin* 1/2, existem assim dois estados possíveis de orientação o estado em que o *spin* está alinhado para cima ⁸ $|\uparrow\rangle$ e o estado em que o *spin* está alinhado para baixo $|\downarrow\rangle$. Recorrendo à equação 1.29 podemos verificar que a energia associada aos dois estados possíveis, considerando que $J = S$ é de $E_{|\uparrow\rangle} = -\mu_B B$ e $E_{|\downarrow\rangle} = +\mu_B B$. Assim sendo o máximo de magnetização possível para

⁷Ponto no qual se dá uma dada transição de fase que determina a mudança drástica entre dos tipos de comportamentos. No caso de um material ferromagnético é a sua temperatura de Curie.

⁸Considera-se que um *spin* possui duas orientações possíveis, o estar alinhado para cima ou para baixo é apenas para ilustrar que são sentidos opostos porém a direção é arbitrária

$T = 0K$ é dado pelo valor $M(0) = n\mu_B$ onde $n = \frac{N}{V}$ é o número total de átomos por unidade de volume e considerando a estatística de Maxwell Boltzman descrita pela equação 1.49 podemos definir a magnetização em função da temperatura relacionado a diferença entre populações de *spins* alinhados para cima e dos *spins* alinhados para baixo sobre a população total. Isto resulta numa tangente hiperbólica (1.52) e portanto numa magnetização total descrita pela equação 1.50.

Brillouin generalizou este tipo de cálculos utilizando um momento angular total arbitrário chegando dessa forma a uma magnetização descrita pela equação 1.53 onde B_J é a função de Brillouin descrita por (1.55) e $y = xJ$. Um dos casos particulares da função de Brillouin é a função clássica de Langevin para $J = \infty$ ($B_\infty(y) = L(y)$) (1.56).

$$M(B, T) = M_S B_J(y) \quad (1.53)$$

$$M_S = ng_J \mu_B J \quad (1.54)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (1.55)$$

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y} \quad (1.56)$$

Caso a temperatura não seja muito baixa e o campo magnético não seja muito elevado, podemos aproximar a descrição de um PM com a Lei de Curie, em que a suscetibilidade de material paramagnético é dada por (1.57) (onde C é constante de Curie).

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.57)$$

1.4.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo (FM) é a contraparte do paramagnetismo, isto é, a fase magneticamente ordenada de baixa simetria dum sistema, cujo integral de troca é $J > 0$ possuindo uma magnetização espontânea (ou seja na ausência de campo aplicado). Abaixo da temperatura crítica, designada temperatura de Curie para o caso de um FM, surge então uma magnetização espontânea uma vez que o termo energético (1.39) responsável pela tendência que um material FM possui em alinhar todos os seus momentos magnéticos na mesma direção (figura 1.5) é predominante em relação à energia térmica.

Anteriormente à abordagem quântica utilizando interações de troca, Weiss desenvolveu uma abordagem clássica para a interpretação deste fenómeno. Weiss pensou que este efeito tratar-se-ia de algum tipo de campo molecular que seria proporcional à magnetização (equação 1.58) do material e que faria com que os momentos magnéticos se alinhassem⁹. Assim sendo podemos fazer o mesmo tipo de tratamento utilizado na equação 1.53 porém o argumento da função de Brillouin (1.60) deve agora ter em conta o campo efetivo (1.59) obtendo-se uma equação transcendente para a magnetização. Uma particularidade para este tipo de equação é o facto de que a magnetização de um FM depende da "história" do material, ou seja, o "percurso" feito pelo campo magnético influencia a magnetização do material. Desta forma obtém-se uma curva histerética com um dado campo coercivo H_C e uma magnetização espontânea que para um FM muito duro seria igual à magnetização de saturação M_S .

$$\vec{B}_{mf} = \lambda \vec{M} \quad (1.58)$$

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \vec{B}_{mf} = \vec{B} + \lambda \vec{M} \quad (1.59)$$

$$y = \frac{\mu_B J B_{eff}}{k_B T} = \frac{\mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T} \quad (1.60)$$

De uma forma semelhante à lei de Curie também podemos definir a suscetibilidade magnética de um material FM para $T \geq T_C$ e para campos não muito elevados através da lei de Curie-Weiss (equação 1.61).

⁹O conceito de campo molecular é apenas uma aproximação de efeito de campo médio e não é conceptualmente precisa, aliás para que o efeito de ferromagnetismo existisse no ferro devido ao campo molecular seria necessário um campo molecular da ordem dos $10^3 T$!

Podemos utilizar os conceitos discutidos na secção das interações de troca para que possamos definir a constante de proporcionalidade λ obtendo assim a relação (1.62) onde z é o número de vizinhos próximos. Dada a definição de λ e sabendo que a temperatura de Curie é o produto da constante de Curie por λ obtém-se então (1.63).

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.61)$$

$$\lambda = \frac{2zJ(g_J - 1)^2}{ng_J^2\mu_B^2} \quad (1.62)$$

$$T_C = \lambda C = \frac{2zJ(g_J - 1)^2}{3k_B} J(J + 1) \quad (1.63)$$

Outra forma de se encarar o problema nas vizinhanças da temperatura de Curie seria utilizar a teoria de Landau (equação 1.48), escolhendo para Φ a energia livre de Helmholtz (F) e sabendo que o parâmetro de ordem η é a magnetização¹⁰. Uma vez que a energia associada a uma magnetização de M é igual à energia de $-M$ sabemos que só se podem considerar os termos pares da expansão; se para além desta condição considerarmos apenas os termos de magnetização até à quarta potência obtém-se a expressão 1.64. Minimizando 1.64 e assumindo que $a(T) = a_0(T - T_C)$ para a_0 sempre positivo, obtém-se 1.65 e portanto existem duas soluções possíveis¹¹ como se pode ver em (1.66).

Deve-se notar que analisando as soluções (1.66) podemos verificar que no caso particular da segunda solução existem duas situações nas quais esta não se encontra definida por valores reais de magnetização: quando a temperatura é superior à temperatura de Curie (o que faz sentido uma vez que passamos para a fase paramagnética e portanto a solução é $M = 0$) e quando a constante b é negativa. Na última situação estamos na presença de uma transição de fase de primeira ordem o que nos leva a ter que expandir o potencial de Helmholtz pelo menos até à sexta potência da magnetização.

$$F(M, T) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4 \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 2M [a_0(T - T_C) + 2bM^2] = 0 \quad (1.65)$$

$$M = 0 \vee M = \pm \left[\frac{a_0(T_C - T)}{2b} \right]^{1/2} \quad (1.66)$$

1.4.3 Antiferromagnetismo

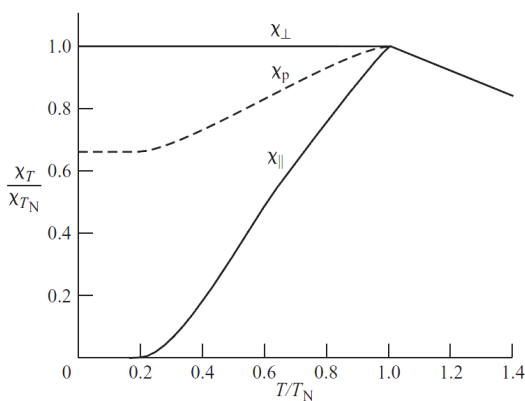


Figura 1.6: Curvas de suscetibilidade para um material AFM. χ_P é a suscetibilidade para quando termos um cristal com uma orientação aleatória (ou no caso de um policristal). $\chi_P = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$

O antiferromagnetismo é um tipo de ordenamento magnético muito peculiar uma vez que é um ordenamento análogo ao ordenamento ferromagnético, porém $J < 0$ e por esse motivo os momentos magnéticos tendem a alinhar-se antiparalelamente. Exemplos típicos são por exemplo óxidos de metais de transição como NiO, MnO, Fe_2O_3 etc.

Caso todos os momentos magnéticos possuam a mesma magnitude a magnetização do material é nula uma vez que estes se cancelam (figura 1.5), porém se o alinhamento se der entre momentos de magnitude diferente, existirá uma magnetização espontânea e estamos na presença de um material ferrimagnético (fM) (figura 1.5).

Uma maneira de se poder fazer a descrição física de um material AFM é considerar que este consiste na sobreposição duas matrizes (sub-redes) ferromagnéticas cuja orientação do campo molecular se encontra com sentidos opostos (equações 1.67 e 1.68 para a matriz A e B respetivamente). Neste modelo físico, inicialmente sugerido por

¹⁰ Considera-se que $a(T) = a_0(T_C - T)$ assumindo que $a_0 > 0$

¹¹ Uma vez que a diferença de sinais corresponde a sentidos opostos da magnetização que é algo arbitrário para uma magnetização de apenas uma matriz magnética

Louis Néel, a magnetização é dada pelo somatório das duas componentes das matrizes (1.69), onde y^α é o argumento da função de Brillouin tal como foi descrito em (1.60) com \vec{B}_{eff}^α onde α refere-se à matriz A ou B .

$$\vec{B}_{eff}^A = \lambda_{AA}\vec{M}_A + \lambda_{AB}\vec{M}_B + \vec{B} \quad (1.67)$$

$$\vec{B}_{eff}^B = \lambda_{BB}\vec{M}_B + \lambda_{BA}\vec{M}_A + \vec{B} \quad (1.68)$$

$$M = M_{S,A}B_J(y^A) + M_{S,B}B_J(y^B) \quad (1.69)$$

Para o caso em que $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda'$, $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = -\lambda$ e $M_{S,A} = -M_{S,B}$ verificamos que $M = 0$. Podemos utilizar também a lei de Curie-Weiss num material antiferromagnético.

$$M = M_A + M_B = \frac{2C}{\mu_0(T + T_N)}B \quad (1.70) \quad M_A = \frac{C}{2\mu_0T}(B - \lambda M_B + \lambda' M_A)$$

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (1.71) \quad M_B = \frac{C}{2\mu_0T}(B - \lambda M_A + \lambda' M_B)$$

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1.72) \quad T_N = \frac{C}{2\mu_0}(\lambda - \lambda') \quad (1.73)$$

A equação 1.72 pode ter-se como uma lei geral na qual θ_p é a temperatura de Weiss que é $\theta_p = T_C$ para o caso de um material FM, $\theta_p = 0$ para o caso de um PM e $\theta_p = -T_N$ para o caso de um material AFM, onde T_N é a temperatura de Néel definida por (1.73). Abaixo de T_N a suscetibilidade depende da orientação do campo magnético aplicado. Caso o campo magnético esteja orientado paralelamente aos momentos magnéticos $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0K$, caso esteja orientado perpendicularmente aos momentos magnéticos $\chi_{\perp} = \chi_{(T=T_N)}$ como se ilustra na figura 1.6.

1.4.4 Diamagnetismo

O diamagnetismo (DM) não é um tipo de ordenamento, mas é extremamente importante mencioná-lo uma vez que tal como o seu nome indica é a característica que um material tem de contrariar o fluxo magnético num dado material. Este fenómeno pode ser interpretado classicamente como uma consequência da lei de Faraday e portanto consistir na criação de correntes orbitais dos eletrões que contariam a aplicação do campo magnético através da lei de Lenz.

Todavia uma vez que o magnetismo é um efeito puramente quântico (lembramos-nos do teorema de Bohr van Leeuwen) faz sentido que utilizemos uma abordagem neste sentido para descrever o DM. Assim sendo se considerarmos o momento canónico (1.74) chegamos ao hamiltoniano da equação 1.75 cujo último termo está associado ao diamagnetismo [8].

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A} \quad (1.74)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \mu_B g_J \hat{\mathbf{J}} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \quad (1.75)$$

Usando teoria das perturbações de primeira ordem, o desvio energético em relação ao estado fundamental devido ao diamagnetismo é dado por (1.76) que resulta numa magnetização dada pela equação 1.77 e que, considerando que $\chi \approx \mu_0 \frac{M}{B}$, dá origem a uma susceptibilidade (1.78) [8].

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B}{12m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (1.76)$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} = -\frac{N e^2 B}{6m_e V} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.77)$$

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \approx -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} Z_{eff} r^2 \quad (1.78)$$

onde Z_{eff} é o número de eletrões na última camada do 'ião diamagnético', r é o raio do ião e F é a energia livre de Helmholtz.

Esta propriedade está presente em todos os materiais porém é ofuscada pelo paramagnetismo sendo visível quando o material é apenas diamagnético. Como podemos ver em (1.78) a suscetibilidade do diamagnetismo é sempre negativa e não depende da temperatura. A variação da temperatura pode afetar a suscetibilidade diamagnética, porém é geralmente um efeito marginal[3].

1.4.5 Ferroeletricidade

Um material ferroelétrico (FE) é um material que apresenta um comportamento análogo a um FM porém o parâmetro de ordem é a polarização em vez da magnetização; ou seja um FE possui uma temperatura de Curie que o separa da sua fase de alta simetria (paraelétrica) e possui histerese aquando da aplicação de campos elétricos possuindo também uma polarização espontânea [18].

A FE pode ser tratada utilizando alguns dos métodos matemáticos utilizados no FM tais como curvas de Curie-Weiss e a abordagem de Landau, contudo o conceito por trás desta propriedade tem origens diferentes. Geralmente a ferroeletricidade advém de uma distorção da célula unitária do cristal FE que resulta num 'desequilíbrio' de cargas e portanto na existência de um momento elétrico associado que se repete pela rede cristalina.

A abordagem de Landau consiste em expandir a função de Helmholtz tal como se pode verificar na equação 1.79, também conhecida como teoria de Landau-Devonshire. Também nesta situação apenas os termos pares da polarização entram na energia de Helmholtz uma vez que temos que garantir que a energia da polarização orientada segundo z seja a mesma caso esta esteja orientada segundo $-z$ [18].

$$F(P) = F_0 + a(T)P^2 + bP^4 + \dots \quad (1.79)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 2P [a_0(T - T_0) + 2bP^2] = 0 \quad (1.80)$$

$$P = 0 \vee P = \pm \left[\frac{a_0(T_0 - T)}{2b} \right]^{1/2} \quad (1.81)$$

À semelhança do tratamento para um FM, a teoria de Landau-Devonshire para o caso de uma transição de fase de segunda ordem ($b > 0$)¹² a polarização espontânea é dada pela equação 1.81 após minimizar a energia livre de Helmholtz derivando-a em função da polarização tal como se pode ver em (1.80). Caso $b < 0$ estamos na presença de uma transição de primeira ordem e por isso é necessário adicionar pelo menos o fator de ordem 6 [19].

1.4.6 Antiferroeletricidade

Assim como o ferromagnetismo e o paramagnetismo possuem ordenamentos análogos com a polarização como parâmetro de ordem, também o antiferromagnetismo possui o seu homótipo, a antiferroeletricidade. A antiferroeletricidade consiste na existência de momentos elétricos antiparalelos que podem ou não ter a mesma magnitude, como forma de compensar o desequilíbrio na distribuição de cargas. Este fenómeno pode ser descrito pela teoria de Curie-Weiss e mesmo quando não possui polarização espontânea apresenta uma variação brusca da constante dielétrica para temperatura de Curie.

1.5 Multiferroicos

Conceitos como o de ferromagnetismo, ferroelasticidade e ferroeletricidade são tópicos da física com extremo interesse, uma vez que descrevem o comportamento de vários tipos de materiais com uma grande potencialidade de aplicações práticas. Estes conceitos não têm o prefixo "ferro" por coincidência! Na verdade a palavra ferro não advém da presença de ferro na composição destes materiais mas sim devido ao facto do ferromagnetismo ser uma propriedade característica do ferro e que acabou por batizar este último fenómeno. Uma vez que a ferroeletricidade e a ferroelasticidade possuem comportamentos semelhantes ao do ferromagnetismo, granjearam este prefixo dado que se pode fazer uma analogia entre ambos os conceitos.

¹² $T_0 = T_C$ para uma transição de segunda ordem

De facto estas propriedades ferróicas são semelhantes entre si! Todas possuem um ciclo de histerese e uma temperatura crítica. No caso do FM a relação de histerese é entre a magnetização e o campo magnético aplicado [9], para a ferroeletricidade a relação é entre a polarização e o campo elétrico [20] e para a ferroelasticidade a relação é entre uma deformação em função de um campo de tensões [21]. Existe ainda outro tipo propriedade ferroica, a ferrotoroidicidade que consiste na tendência de vórtices magnéticos se alinharem e agruparem em domínios.

Um multiferroico (MF), na sua definição mais purista, é todo o material que possui um acoplamento entre duas ou mais propriedades ferróicas (figura 1.7). Ou seja, imagine-se por exemplo um acoplamento feito entre um campo magnético e um campo elétrico, neste caso poderíamos controlar a magnetização do material aplicando um campo elétrico ou controlar a polarização aplicando um campo magnético.

Todavia encontrar materiais que possuam o acoplamento entre duas ou mais propriedades ferróicas não é fácil. Desta forma o conceito de multiferroico estendeu-se para um conjunto mais abrangente de materiais (ou compostos de materiais) que possuam um acoplamento entre propriedades magnéticas, elétricas ou elásticas. Desta forma existem dois grandes grupos de multiferroicos: multiferroicos intrínsecos e multiferroicos extrínsecos.

Os MF intrínsecos são constituídos por uma única fase/material (como por exemplo BiFeO_3 e YMnO_3), já os MF extrínsecos são constituídos por duas ou mais fases/materiais (como um compósito), cada uma com as suas próprias características que através de algum tipo de mecanismo se acoplam tendo um efeito semelhante ao dos multiferroicos intrínsecos. Um dos mecanismos mais comuns para o acoplamento entre multiferroicos extrínsecos é a alteração de uma dada propriedade do material através da deformação da rede. Por exemplo pode dar-se um acoplamento magnetoelétrico (ME) quando se aplica um dado campo magnético num MF que sofre uma dada deformação que por sua vez será responsável pela alteração da polarização desse compósito. Desta forma o acoplamento ME dá-se de forma indireta através do efeito piezomagnético (deformação com dependência linear do campo magnético aplicado) ou através da magnetostrição (deformação com dependência quadrática do campo magnético aplicado)[22]. Neste trabalho irei focar-me exclusivamente nos multiferroicos com acoplamento magnetoelétrico uma vez que são atualmente os mais estudados e emergentes, facto que leva geralmente a comunidade científica a assumir que quando se está a falar de multiferroicos está-se a falar de materiais com acoplamento magnetoelétrico.

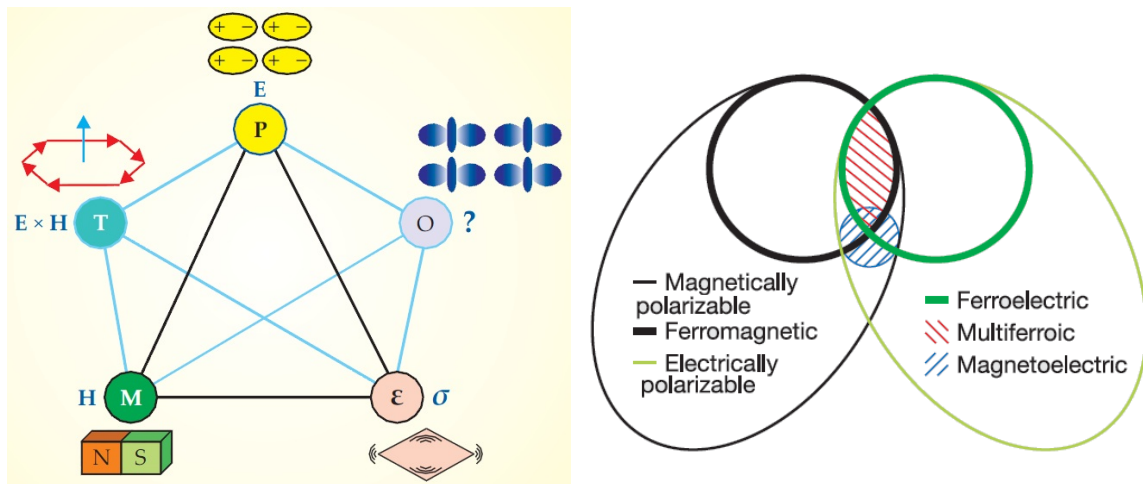


Figura 1.7: As diferentes possibilidades de acoplamento entre os diferentes parâmetros e respetivos campos físicos. "O" representa outros possíveis acoplamentos, como a mudança espontânea de organizações orbitais. Retirada de [23].

Figura 1.8: Relações entre materiais com propriedades elétricas e magnéticas. Podemos ver que pelo conceito purista de um multiferroico apenas um tipo muito particular de materiais se poderia considerar multiferroico (os materiais englobados na região vermelha). Adaptado de [22]

Os Multiferroicos intrínsecos podem ainda ser divididos em dois grupos: os *Multiferroicos Tipo I* e os *Multiferroicos Tipo II*. Os multiferroicos tipo I foram os primeiros a ser descobertos e geralmente são bons ferroelétricos, contudo apresentam uma fraca magnetização. O mecanismo de acoplamento tem que ver com questões de simetria. Já os multiferroicos tipo II são materiais onde a ferroeletricidade só existe em fases magnéticas ordenadas [24].

1.5.1 Efeito Magnetoelétrico

O efeito magnetoelétrico é o efeito que descreve o acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas de um dado material que em determinadas condições se encontra simultaneamente numa fase ferroelétrica e numa fase magnética (figura 1.8).

Desta forma e como seria de esperar numa descrição de fases, pode-se descrever este efeito através da teoria de Landau expandindo a função termodinâmica da energia livre [25]

$$dF = -SdT - \vec{P} \cdot d\vec{E}_0 - \vec{M} \cdot d\vec{B}_0 \quad (1.82)$$

Onde F é a função termodinâmica da energia livre, S é a entropia, T a temperatura, \vec{P} é a polarização, \vec{M} é a magnetização, \vec{E}_0 é o campo elétrico externo e \vec{B}_0 é a indução magnética que também pode ser representada por $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$ onde \vec{H}_0 é campo magnético externo.

No caso em particular de materiais MF intrínsecos, considerando o um cenário de temperatura constante, segundo Landau [26] podemos expandir a equação 1.82 através de uma série de potências [25]:

$$\begin{aligned} -F(\vec{E}_0, \vec{B}_0) &= \vec{P}_s \cdot \vec{E}_0 + \vec{M}_s \cdot \vec{B}_0 + \\ &+ \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{i,j} \chi_{ij}^e E_{0i} E_{0j} + \frac{1}{2\mu_0} \sum_{i,j} \chi_{ij}^m B_{0i} B_{0j} + \frac{1}{\mu_0} \sum_{i,j} \alpha_{ij} E_{0i} B_{0j} + \dots \end{aligned} \quad (1.83)$$

Onde \vec{P}_s é a polarização espontânea, \vec{M}_s é a magnetização espontânea, $\hat{\chi}^e$ e $\hat{\chi}^m$ são os tensores de suscetibilidade elétrica e magnética respetivamente e por fim $\hat{\alpha}$ é o tensor de acoplamento magnetoelétrico linear. Geralmente a expansão é feita apenas até o termos de acoplamento magnetoelétrico (ou seja considera-se a expansão até aos termos de segundo grau).

Partindo de (1.82) e (1.83) podem-se encontrar as expressões da Polarização e da Magnetização [25]

$$P_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial E_{0i}} \right)_{B_0} = P_{si} + \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^e E_{0j} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \alpha_{ij} B_{0j} + \dots \quad (1.84)$$

$$M_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial B_{0i}} \right)_{E_0} = M_{si} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \chi_{ij}^m B_{0j} + \frac{1}{\mu_0} \sum_j \alpha_{ij} E_{0j} + \dots \quad (1.85)$$

Podemos ver que na equação 1.84 existe um termo no qual a polarização é afetada por um campo magnético e na equação 1.85 existe um termo que afeta a magnetização através de um campo elétrico. Ambos os termos "cruzados" são afetados pelo tensor de acoplamento magnetoelétrico. Para um acoplamento magnetoelétrico linear temos [25]

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial B_{0j}} \right)_{E_0=B_0=0} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_i}{\partial E_{0j}} \right)_{B_0=E_0=0} \quad (1.86)$$

Desta forma, e partido de (1.86), podemos chegar à conclusão que caso o material seja isotrópico o tensor de acoplamento magnetoelétrico é:

$$\hat{\alpha}^2 = \epsilon_0 \mu_0 \hat{\chi}^e \hat{\chi}^m$$

que para o caso de um multiferroico intrínseco pode-se mostrar que [27]:

$$\alpha_{ij} \leq \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \chi_{ii}^m \chi_{jj}^e} \quad (1.87)$$

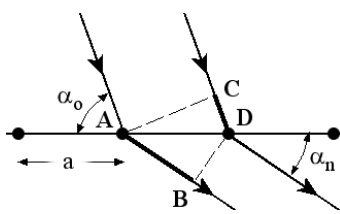
o que nos leva a concluir que uma maneira lógica de se tentar encontrar materiais multiferroicos com um grande acoplamento magnetoelétrico, é em materiais com suscetibilidades magnéticas e elétricas muito elevadas.

Capítulo 2

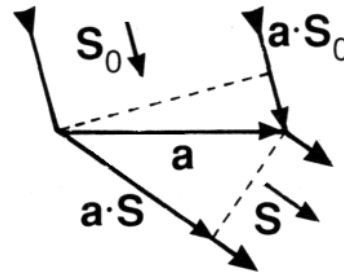
Técnicas de Caracterização

2.1 Difração de Raio X (XRD)

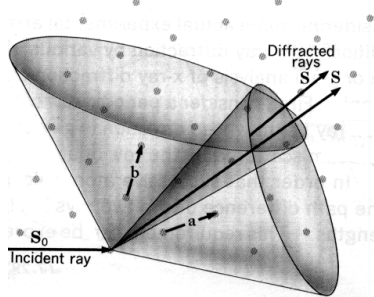
A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de materiais uma vez que permite obter de forma não destrutiva informação sobre estruturas cristalinas (tipo de simetria e identificação química) [28]. A difração de raios X (**X-Ray Diffraction** ou XRD) pode ter duas interpretações igualmente válidas, a primeira foi sugerida por von Laue e consistia na interpretação da dispersão dos Raios-X em filas tridimensionais de átomos que se apresentam periodicamente na rede cristalina [29]. Assim, olhando para a figura 2.1a podemos ver que os dois raios adjacentes possuem uma diferença de percurso ($\overline{AB} - \overline{CD}$), que pode ser representada por vetores como se pode ver nas imagens 2.1b 2.1c nas quais podemos ver um raio incidente \vec{S}_0 , o raio difratado \vec{S} e a diferença de percursos $\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_0 = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$.



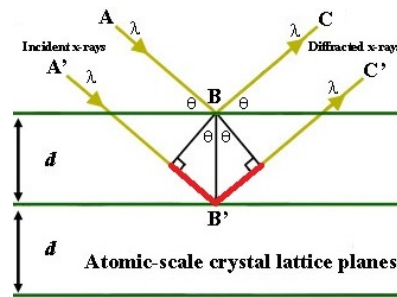
(a) Esquema dos raios-X dispersos num átomos da rede cristalina segundo a interpretação de *von Laue*. Retirado [30]



(b) Versão vetorial da figura 2.1a. Retirado [30]



(c) Cones da REM (Radiação Eletromagnética) segundo a dispersão de *Laue*. Retirado [30]



(d) Esquema explicativo da difração segundo Bragg. Retirado [31]

Figura 2.1: Esquemas da interpretação da difração de Raios-X

Desta forma, assumindo que \vec{a} representa a distância interatômica segundo o eixo dos xx e α_0 e α_n o ângulo do raio incidente e difratado respetivamente, podemos definir \vec{b} e \vec{c} como a distância interatômica segundo o eixo dos yy e dos zz respetivamente, β_0 e γ_0 os ângulos de incidência segundo os eixos yy e zz e β_n e γ_n os ângulos de difração segundo yy e zz. Por fim para que exista interferência construtiva a diferença de percurso entre os dois raios adjacentes deve ser um múltiplo inteiro do

comprimento de onda podemos deduzir as equações de Laue [32].

$$(\overline{AB} - \overline{CD}) = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n_x\lambda \quad (2.1)$$

$$(\overline{A'B'} - \overline{C'D'}) = \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = b(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = n_y\lambda \quad (2.2)$$

$$(\overline{A''B''} - \overline{C''D''}) = \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = c(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = n_z\lambda \quad (2.3)$$

Esta abordagem apesar de precisa necessita do conhecimento de muitas variáveis! Por outro lado Bragg propôs que a difração se sucedia devido a reflexões de planos atômicos tal como se pode ver na figura 2.1d [28, 29, 32, 33]. Esta abordagem dada a periodicidade dos átomos na rede cristalina reduziu enormemente o número de variáveis envolvidas. Como se pode ver na figura 2.1d a condição para a existência de interferência construtiva surge quando o percurso a vermelho é um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Desta forma obtém-se a lei de Bragg [33]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.4)$$

Sabemos que a REM difratada é oriunda da dispersão dos fotões nos eletrões dos átomos do material em estudo. Esta dispersão é caracterizada pelo fator de forma que como é óbvio está relacionado com a densidade eletrónica ρ e a amplitude de vibração do átomo u como se pode ver nas equações 2.5, 2.6 e 2.7 [28, 33].

$$f = f_0 \cdot e\left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.5)$$

$$f_0 = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (2.6)$$

$$B = 8\pi^2 u^2 \quad \rho(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2 \quad k = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.7)$$

Através da lei de Bragg é possível saber qual a distância interplanar de uma dada rede cristalina analisando o difratograma obtido, vendo para que ângulos existiu difração e suas intensidades relativas [29, 32]. Para a determinação da intensidade difratada exetável é necessário determinar o fator de estrutura de cada plano uma vez que este está diretamente relacionado com a intensidade da difração (equação 2.9)[33].

O fator de estrutura está relacionado com o fator de forma dos átomos envolvidos na difração e a célula cristalina (simetria da célula), definindo-se pela equação 2.8, onde N é o número de átomos da célula primitiva e f_j é o fator de forma do átomo da posição j .

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} \quad (2.8)$$

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 \quad (2.9)$$

Outra ferramenta muito interessante proveniente da difração de raios-X é a possibilidade de se estimar o tamanho médio dos grãos de um policristal (cristalites, que difratam coerentemente) através da equação de Scherrer (2.10) [34]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

onde τ é o diâmetro médio do grão, λ é o comprimento de onda difratado, θ é o ângulo de Bragg β é a largura a meia altura do máximo de difração (geralmente utiliza-se o máximo de maior intensidade) em radianos e por fim K é um fator de forma que depende da geometria das cristalites mas que possui um valor típico de 0,9 (para cristalites esféricas) [34].

2.2 Refinamento de Rietveld

O método de refinamento de Rietveld, desenvolvido principalmente por Hugo Rietveld no final da década de 60, tenta ajustar os máximos de difração não pelas suas áreas integradas, mas pela

intensidade para cada ângulo [35]. Este método assenta em ajustes usando a técnica dos mínimos de desvios quadráticos e portanto o objetivo deste método é minimizar iterativamente a seguinte quantidade [36]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (2.11)$$

onde N é número total de pontos observados no difratograma, y_{io} é a altura (intensidade) do i -ésimo ponto do difratograma, y_{ic} é a intensidade teórica para a abcissa do i -ésimo ponto do difratograma e por fim $w_i = 1/\sigma^2 = n^1/y_{ic} \approx n/y_{io}$ é o peso de cada ponto [35].

Para minimizar χ^2 é necessário encontrar a solução de (2.12) [36]

$$\sum_j^P \frac{\partial \chi^2}{\partial p_j} = 0 \quad (2.12)$$

onde P é o numero total de parâmetros utilizados no ajuste e p_j é o j -ésimo parâmetro do somatório da equação 2.12.

O parâmetro teórico y_{ic} é dado por [37]

$$y_{ic} = y_{ib} + s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) A P_K \quad (2.13)$$

y_{ib} é contribuição do *background* para o ponto " i ", ' s ' é um fator de escala, \mathbf{K} é uma dada combinação de índices de Miller (hkl), L_K é o coeficiente de polarização e multiplicidade de Lorentz, F_K é o fator de estrutura, $\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função do perfil de reflexão. Esta função corrige efeitos experimentais, como a geometria do *setup* experimental assim como efeitos de absorção ou desalinhamento da amostra (esta função pode possuir varias formas que depende em geral de difractómetro para difratómetro, sendo as mais comuns as funções de Gauss, Voigt e Pseudo-Voigt), A é o coeficiente de absorção e P_K é o fator de orientação preferencial.

2.2.1 Critérios de qualidade do ajuste

Utilizando métodos de minimização numérica podemos ajustar os parâmetros pretendidos. Contudo é necessário ter algum indicador da confiança dos ajustes obtidos. Para isso é comum calcular-se os fatores-R [35, 37–39]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2}} \times 100\% = \quad R_F = \frac{\sum_{i=1}^N |\sqrt{I_{Ko}} - \sqrt{I_{Kc}}|}{\sum_{i=1}^N \sqrt{I_{Ko}}} \times 100\% \quad (2.14d)$$

$$= \sqrt{\frac{\chi^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2}} \times 100\% \quad (2.14a) \quad R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2}} \times 100\% \quad (2.14e)$$

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_{i=1}^N y_{io}} \times 100\% \quad (2.14b) \quad S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\chi^2}{(N - P + C)}} \quad (2.14f)$$

$$R_B = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{Ko} - I_{Kc}|}{\sum_{i=1}^N I_{Ko}} \times 100\% \quad (2.14c) \quad d = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2}} \quad (2.14g)$$

O fator mais relevante matematicamente é o R_{wp} uma vez que é ponderado e portanto os pontos com mais peso (menor variância) serão responsáveis pela maior parte do valor de R_{wp} o que faz deste coeficiente um dos melhores indicadores da qualidade do ajuste. Outro fator muito utilizado é o fator R_p . Este fator é apenas a soma das diferenças relativas entre os pontos observados e os pontos calculados e dá-nos uma noção da diferença total entre o difratograma observado e o calculado experimentalmente. Já os fatores R_B (fator-R de Bragg) e R_F (fator-R de estrutura) são semelhantes as fatores R_p e R_{wp} respetivamente, contudo estes utilizam não o valor dos pontos para uma dada abcissa mas sim a área integrada I_K para uma dada combinação de índices de Miller (hkl).

O fator R_{exp} é um indicador da qualidade do difratograma observado, pois tem em conta N que é o número total de pontos, P (o número de parâmetros que queremos ajustar) e C (as restrições que

impomos) e por isso em princípio R_{exp} será o valor mínimo que podemos obter para o erro associado ao ajuste. Desta forma a quantidade S representada pela equação 2.14f deve ser o mais próximo possível de 1, porém caso S seja inferior a 1 devemos desconfiar que algo correu mal durante o ajuste e que por mais pequenos sejam os fatores-R, o ajuste não se encontra bem feito.

A determinação do *background*² é muito importante uma vez que se não o retirarmos ao ajuste, poderemos obter um valor de R_{exp} inflacionado.

Deve-se fazer notar que, segundo Bryan Toby [39], se os fatores-R for superior a 25% então a validade do ajuste deve ser posta em causa e deve-se fazer uma inspeção mais cuidada ao mesmo, porém o recíproco não é forçoso. Isto é, nada nos garante que um ajuste que tenha fatores-R bastante menores que 25% seja necessariamente um ajuste bom!!! Deve-se fazer sempre uma inspeção gráfica do ajuste assim como verificar o gráfico de diferenças para nos certificarmos que este último é o mais aleatório possível.

A equação 2.14g mostra o fator de Durbin-Watson, onde $Dy_i = y_{io} - y_{ic}$. Este fator é outro indicador da qualidade do ajuste e segundo Hill e Flack [37] o seu valor ideal é 2.

Em suma o método de Rietveld permite ajustar com alguma fiabilidade algumas características cristalográficas do material em estudo, após ser realizada a identificação das fases presentes e se deseja a quantificação e ajuste das mesmas. Deve-se portanto utilizar inicialmente um programa de indexação das fases presentes no difratograma e só depois proceder-se ao ajuste de Rietveld.

2.3 SEM

O Microscópio eletrónico de varrimento, ou SEM (**S**canning **E**lectron **M**icroscope) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada no estudo da superfície de materiais. O SEM possui a capacidade de obter imagens de elevada ampliação ($10 - 10^5 \times$) com uma elevada resolução espacial e uma profundidade de campo sublime (que permite a obtenção de imagens com uma certa tridimensionalidade) [40–43].

Como se pode ver na figura 2.2, o SEM é constituído 3 componentes principais: o canhão de eletrões, as lentes eletromagnéticas e respetivo sistema de abertura numérica e os detetores de radiação (de fotões e de partículas). O canhão de eletrões é constituído por uma fonte de eletrões que é geralmente um filamento de tungsténio que ao ser aquecido por uma corrente elétrica, emite termionicamente eletrões. Estes últimos por sua vez são acelerados por um potencial elétrico de $0.1 - 50keV$ formando assim o feixe de eletrões que é utilizado pelo SEM.

O feixe de eletrões é controlado por lentes eletromagnéticas cujo campo magnético desvia os eletrões como é previsto pela equação de Lorentz [4]:

$$\vec{F} = q \left[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B}) \right] \quad (2.15)$$

Desta forma, e usando diferentes fendas é possível controlar o feixe de eletrões de forma a poder fazer o varrimento nos locais e rapidez desejada.

As lentes eletromagnéticas são um fator determinante para a resolução espacial deste microscópio (de facto estas são geralmente o fator limitante da resolução final do microscópio [40, 41]) Ao contrário do TEM ou do microscópio ótico, o SEM é um microscópio que não nos dá uma imagem oriunda da difração da radiação da amostra, utilizando um feixe de eletrões que varre a amostra ponto a ponto, dando assim um contraste oriundo da diferença de sinal que se obtém em cada pixel do varrimento. Uma vez que os eletrões possuem uma elevada energia cinética, ao incidirem na amostra, interagem com a mesma dando origem a certos tipos de radiação (figura 2.3).

Os eletrões retro-dispersos são eletrões de alta energia (com a energia de aceleração fornecida pelo potencial elétrico do canhão de eletrões) que sofrem dispersões elásticas na amostra. Estes eletrões são mais facilmente dispersos por átomos com um elevado número atómico e portanto são utilizados em imagens de contraste de substâncias compostas por elementos com Z^3 suficientemente distintos [40, 43].

²O *background* é a radiação ambiente proveniente das interações dos raios-X com a amostra e da própria radiação utilizada para se fazer a difração (como as linhas $K\alpha$)

³Z é o número atómico do elemento em causa

Os elétrons secundários são provenientes da dispersão inelástica entre elétrons de alta energia e os elétrons de uma dada substância. A energia perdida na colisão faz com que um elétron das camadas mais externas do átomo alvo seja ejetado dando origem a elétrons com uma energia cinética $E < 50eV$.

Os elétrons secundários são utilizados na construção da maioria das imagens de SEM, uma vez que dada a sua baixa energia, estes são extremamente sensíveis a mudanças abruptas da topografia resultando num elevado contraste da textura da amostra possibilitado a construção de imagens de elevada amplificação e resolução espacial.

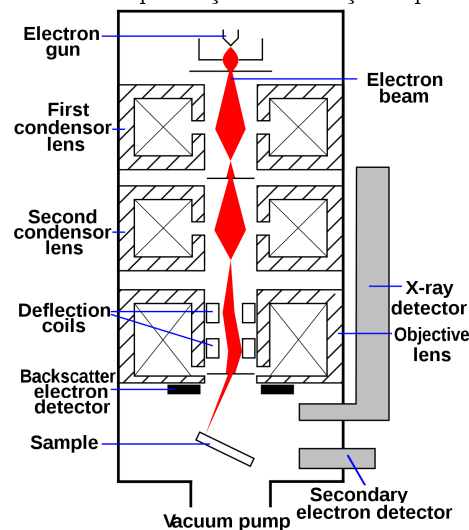


Figura 2.2: Diagrama explicativo da constituição de um SEM. Adaptado de [44]

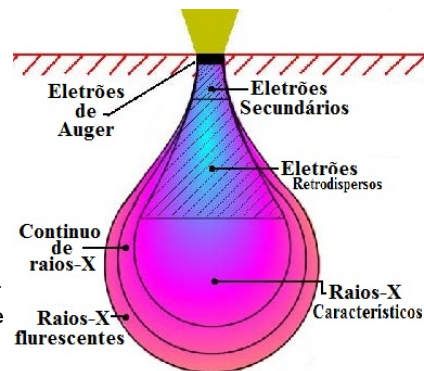


Figura 2.3: Diagrama de interações oriundas da incidência dos elétrons na amostra em estudo. Note-se que cada tipo de radiação/partícula libertada da amostra fá-lo a diferentes profundidades. Adaptado de [45]

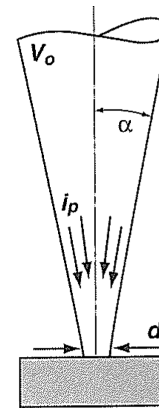


Figura 2.4: Diagrama demonstrativo das grandezas envolvidas na forma e natureza do feixe de elétrons ao chegar à amostra.

2.3.1 Modos de funcionamento

Como já foi mencionado, o funcionamento do SEM consiste na interação do feixe de elétrons com a amostra. Desta forma é previsível que a forma do mesmo afete o tipo de imagem que podemos obter. Os parâmetros mais importantes do feixe estão representados na imagem 2.4 onde V_0 é a tensão aplicada nos elétrons e é proporcional à energia dos mesmos ($V_0 = E_0/e$), α é o ângulo de convergência, i_p é a corrente presente no *spot* do feixe na amostra e d é o diâmetro desse mesmo *spot*.

O modo de funcionamento de alta resolução consiste em reduzir tanto quanto possível o diâmetro do feixe e do *spot* controlando os parâmetros que são visíveis na equação 2.16 [41]:

$$d = \left(C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \right) \left[1 + \frac{i_p}{\beta \lambda^2} \right]^{3/8} \quad (2.16)$$

onde C_s é fator correspondente à aberração do percurso efetuado pelas lentes eletromagnéticas, λ é o comprimento de onda dos elétrons do feixe e por fim β é o brilho da fonte de elétrons.

Um aspeto que influencia é a fonte de elétrons; para além dum filamento de tungsténio (o mais simples) podem-se utilizar outras como por exemplo um filamento de *LaB6* que possui um brilho cerca de $10\times$ superior, ou então fontes de efeito de campo que possuem um brilho cerca de $1000\times$ superior.

Outro modo de funcionamento do SEM é modo de funcionamento de corrente elevada, neste modo de funcionamento obtém-se uma elevada nitidez da imagem, porem a resolução espacial é bem mais reduzida. Para um determinado tipo de imagem em específico o que se pode fazer para melhorar a qualidade global da imagem é encontrar um compromisso entre o modo de alta resolução e modo de corrente elevada.

O modo de funcionamento de tensão reduzida, no qual a energia dos elétrons do feixe é $< 5keV$ e estes interagem com a superfície da amostra, dá-nos informação sobre os detalhes superficiais da amostra que se podem dissipar parcial ou totalmente quando se utilizam tensões mais elevadas [40].

Por fim o modo de funcionamento de profundidade de foco é um modo no qual o ângulo de convergência é tão pequeno quanto possível de forma a aproveitar uma das características mais poderosas do SEM, a profundidade de campo! Assim podem-se obter informações/imagens em profundidade

e construir imagens de SEM com uma elevada tridimensionalidade (algo impossível de fazer num microscópio ótico) [40].

Finalmente refira-se que o SEM tem uma preparação de amostras extremamente simples (essencialmente a amostra apenas tem que ser condutora ou caso não o seja pode depositar-se uma camada de material que o seja de forma a que não se acumulem cargas no material, uma vez que estas degradam a imagem obtida.[40–43].

O SEM utilizado nesta dissertação é o HR-SEM-SE/EDS com o Hitachi SU-70 como componente SEM e o Bruker QUANTAX 400 como EDS [46].

2.4 Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

Como se pode ver na figura 2.3, para além dos eletrões secundários e dos retro-dispersos existem outros tipos de radiação que advêm da interação do feixe de eletrões com a amostra. Por esse motivo é apropriado retirar mais informação da amostra analisando o resto da radiação emitida pela amostra sendo apenas necessário adicionar os detetores adequados no dispositivo experimental existente.

2.4.1 Séries espectrais

Por vezes os eletrões acelerados interagem com os eletrões da camada mais interna dos átomos da amostra fazendo com que estes sejam ejetados dos mesmos como se pode ver na primeira parte da figura 2.5. Os eletrões remanescentes redistribuem-se passados cerca de 10^{-15} s [47] fazendo com que eletrões das camadas mais externas ocupem o lugar do eletrão que havia sido expelido do átomo. Contudo para que isso aconteça o eletrão da camada mais exterior tem que perder alguma energia (de forma a poder ocupar o estado de mais baixa energia), que pode ser libertada sob a forma de um fóton (um fóton de raios-X característico) ou então transfere a energia para os eletrões de valência fazendo com que um deles seja ejetado (eletrão de Auger).

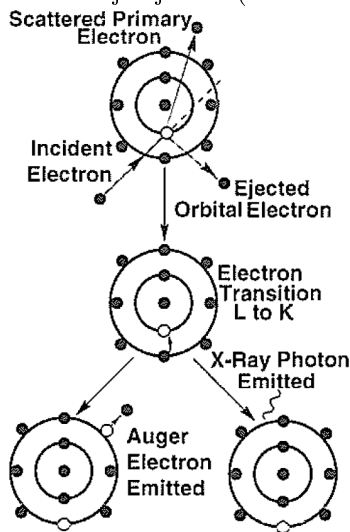


Figura 2.5: Diagrama ilustrativo das interações que dão origem ao espectro de raios-X característico. Adaptado de [40]

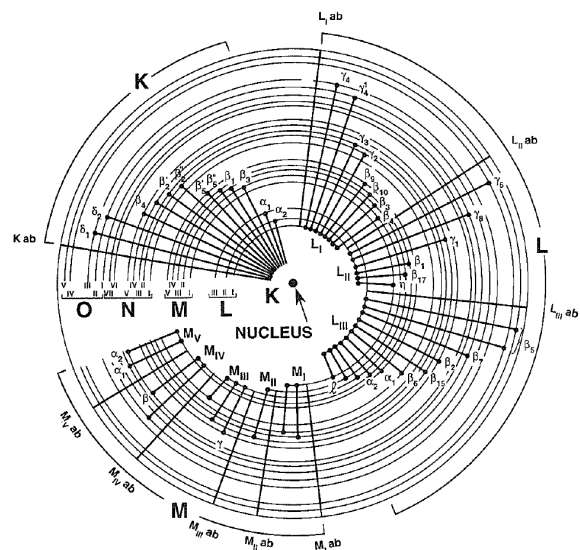


Figura 2.6: Esquema das diferentes series de raios-X característicos e respectivas emissões. Retirado de [40]

Uma vez que segundo a mecânica quântica os níveis de energia de um dado eletrão numa dada camada é bem conhecido/determinado pela equação de Schrödinger, podemos identificar que elemento está a emitir a radiação espectral, recorrendo à lei de Moseley (equação 2.17) [40, 41, 47]:

$$E = A(Z - C)^2 \quad (2.17)$$

onde A e C são constantes que dependem das series de raios-X. Isto é, consoante a origem do eletrão que vai ocupar a "lacuna" que havia sido criada em K respeitando as regras de seleção impostas por dipolo elétrico (equação 2.18 [41, 47]) como se pode ver na figura 2.6.

As emissões das séries como por exemplo K_α , K_β , L_α , etc, não são as únicas possíveis, uma vez que por exemplo a transição entre L_I e K entre outras transições proibidas por dipolo elétrico podem dar-se por dipolo magnético (equação 2.19 [47]) e/ou quadrupolo elétrico (equação 2.20 [47]) tendo porém uma intensidade muito baixa e sendo usualmente desprezável uma vez que facilmente são ofuscadas pelo contínuo de raios-X provocado pelo *Bremsstrahlung*.

$$\Delta n \geq 1; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.18)$$

$$\Delta n \geq 1; \quad \Delta l = \pm 0; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (2.19)$$

$$\Delta n \geq 1; \quad \Delta l = \pm 0, \pm 2; \quad \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (2.20)$$

2.4.2 EDS

A técnica de EDS (**E**nergy-**D**ispersive **X**-ray **S**pectroscopy) ou EDXS utiliza o facto de cada elemento possuir a sua emissão de raios-X característica como uma mais valia para a caracterização química de uma dada substância. No fundo o que geralmente se faz em EDS é a implementação de um espectrómetro de dispersão de energia no dispositivo experimental do SEM para que se possa desta forma identificar os elementos presentes numa dada área seleccionada. Esta técnica possui um limite inferior de deteção que pode chegar aos 0.1% de concentração atómica para tempos de integração elevados.

2.5 Bremsstrahlung

É sabido da eletrodinâmica que uma dada carga acelerada emite radiação eletromagnética como se pode ver na equação 2.21 ⁴ [48–50]. A palavra *Bremsstrahlung* traduzida literalmente do alemão quer dizer *radiação de travagem*, e é o nome que se dá à radiação emitida por uma dada carga quando esta é desacelerada.

$$P = \frac{q^2 \gamma^6}{6\pi\epsilon_0 c} \left[\dot{\beta}^2 - (\vec{\beta} \times \dot{\vec{\beta}})^2 \right] = \begin{cases} P_{a \perp \vec{v}} = \frac{q^2 a^2 \gamma^4}{6\pi\epsilon_0 c^3} \\ P_{a \parallel \vec{v}} = \frac{q^2 a^2 \gamma^6}{6\pi\epsilon_0 c^3} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Na aproximação} \\ \text{clássica } v \ll c \end{array} \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow P = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \quad (2.22)$$

O contínuo de raios-X que podemos ver na figura 2.3 é nada mais nada menos que a radiação emitida pelos eletrões que ao interagirem com a amostra são desacelerados pelas cargas presentes na mesma resultando assim numa radiação de fundo que afetarà a resolução espectral dos espetros de EDS.

2.6 Particle Induced X-ray Emission

A técnica de PIXE (**P**article **I**nduced **X**-ray **E**mission) é uma técnica de espectroscopia com um conceito muito idêntico à técnica de EDS, porém em PIXE o eletrão da camada K é ejetado através da interação com um ião acelerado (geralmente prótons ou núcleos de He acelerados até uma energia na ordem dos *MeV*) em vez de interagir com um eletrão [47, 51].

Esta pequena diferença de metodologia permite um aumento enorme na sensibilidade da deteção de elementos químicos pela análise dos raios-X característicos dos mesmos! Esta diferença na sensibilidade deve-se principalmente ao facto de que as partículas utilizadas em PIXE possuem uma massa muito mais elevada que o eletrão (por exemplo o próton tem uma massa cerca de 1836 vezes superior à massa do eletrão [51]). Desta forma um feixe de prótons perde muito menos energia cinética tendo uma maior capacidade de foco e penetração na amostra que um feixe de eletrões. Além disso dada

⁴ onde P é a potência irradiada, q é a carga da partícula acelerada, c a velocidade da luz no vázio, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vázio, $\beta = v/c$, v é a velocidade da carga, a a aceleração da carga e por fim $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ é fator de Lorentz.

ás suas elevadas massas, as partículas são muito menos desaceleradas que o eletrão o que resulta num *Bremsstrahlung* muito mais reduzido⁵ e portanto torna-se muito mais fácil a deteção das linhas de raios-X características dos elementos presentes na amostra⁶. Além de prótons podem-se utilizar também iões mais pesados (como iões de He) porém à medida que se utilizam iões maiores, maior serão os estragos na amostra.

A técnica de PIXE é uma técnica de caraterização química com uma sensibilidade que vai até à ordem dos ppm atômicos de elementos com $Z \geq 12$ sendo por isso extremamente útil na deteção de elementos residuais de uma dada amostra [51, 52].

2.7 Espetroscopia de Raman

Podemos considerar as ligações entre átomos como um sistema de molas de constante elástica κ com uma energia potencial com a forma do potencial de Morse. Por este motivo uma dada substância possui modos de vibração particulares (quer devido à sua simetria quer devido à constante de mola da ligação e a massa efetiva da mesma) e a caraterização desses mesmos modos de vibração permitem-nos obter informações sobre a natureza química e estrutural do material em estudo.

$$\vec{p} = \hat{\alpha} \vec{E} \quad (2.23)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.24)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (2.26)$$

Observando a equação 2.23 podemos verificar que polarização de uma dada substância é dada pelo produto do tensor da polarizabilidade pelo campo elétrico aplicado no mesmo. Além disso sabemos que podemos definir uma dada onda eletromagnética pela variação sinusoidal do seu campo elétrico como se pode ver na equação 2.24 [4]. Assim sendo, considerando a expansão em series de potências da polarizabilidade (equação 2.25) até a termo de primeira ordem, podemos verificar que ao juntar as equações 2.23 e 2.24 obtemos a equação 2.27 ($q = q_0 \cos[2\pi\nu_m t]$).

$$\mathbf{p} = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \left[\underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t]}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t]}_{\text{Stokes}} \right] \quad (2.27)$$

Na equação 2.27 existem 3 termos principais, o primeiro termo é o termo que descreve a dispersão de Rayleigh de maior intensidade pois corresponde à dispersão elástica da radiação eletromagnética na matéria. Os dois termos que se seguem descrevem a dispersão de Anti-Stokes e Stokes e correspondem a uma radiação eletromagnética deslocada de ν_m da frequência da fonte de radiação eletromagnética dispersa uma vez que correspondem à dispersão inelástica da radiação eletromagnética na substância. Esta frequência ν_m corresponde a um quanta de vibração de energia $E = h\nu_m$.

A espetroscopia de Raman estuda o espetro de dispersão de Stokes no qual se pode ver para que energias de vibração (desvios de Raman) o material em estudo possui máximos. O motivo pelo qual se utiliza o lado de Stokes deve-se ao facto deste resultar de transições de energia vibracional que têm origem no estado de vibração fundamental (figura 2.7. Para temperaturas baixas (como a temperatura ambiente) o estado de vibração fundamental encontra-se muito mais povoado que o primeiro estado de vibração excitado (figura 2.7 no qual a transição da dispersão de Anti-Stokes tem origem resultando assim numa maior intensidade do espetro de Stokes como se pode ver na figura 2.8, todavia deve sublinhar-se que os máximos de Stokes são cerca de $10^3 - 10^6$ vezes inferior à dispersão de Rayleigh⁷ [53].

⁵ Na realidade o *Bremsstrahlung* da técnica PIXE tem como componente predominante o *Bremsstrahlung* dos eletrões secundários que surgem na amostra [51, 52]

⁶ A concentração de um dado elemento pode ser determinada através da área dos picos característicos do elemento em questão, após ser retirado o *background* [51, 52]

⁷ 10^3 para sólidos e 10^6 para gases

Esta técnica de caracterização é extremamente versátil, não destrutiva, com uma preparação de amostra básica que para além da obtenção da informação da natureza química e estrutural do material permite o estudo de propriedades elétricas uma vez que segundo a equação 2.26 podemos verificar que o tipo de vibrações ativas em Raman estão diretamente relacionadas com o seu tensor de polarizabilidade. Nesta dissertação utilizou-se o espectrómetro de Raman Jobin Yvon 64000 da Universidade de Aveiro que possui uma resolução espacial de $1\mu\text{m}$ e uma resolução espectral de 1cm^{-1} .

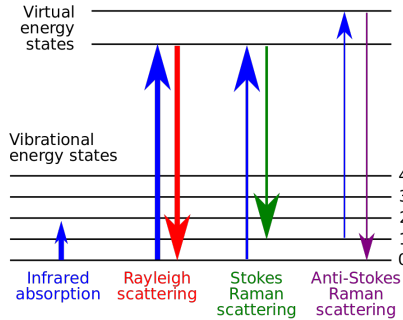


Figura 2.7: Esquema dos diferentes tipos de dispersão. Retirado de [54]

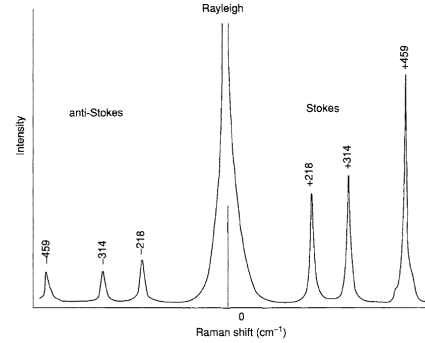


Figura 2.8: Retirado de [53]. Espectro de Raman típico já com as abscissas dadas em desvios de Raman.

2.8 Magnetometria VSM

O VSM (**V**ibrating **S**ample **M**agnetometer) é um magnetómetro de indução [55] no qual a amostra magnetizada se encontra a vibrar com uma dada frequência induzindo assim uma tensão na(s) bobina(s) sensora(s) segundo a lei de Faraday (equação 2.28) [4].

$$\mathcal{E} = \oint_C \vec{E} d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \left[\iint_{S'} \vec{B} d\vec{S} \right] = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.28)$$

O VSM consiste geralmente num dispositivo experimental semelhante ao representado no esquema da figura 2.9. Nesta figura existe um segundo par de bobinas que medem o fluxo magnético provocado por um ímã padrão⁸ que fornece uma medição de comparação/calibração, porém nem todos os sistemas possuem esta particularidade. Certos VSM fazem uma calibração prévia com uma amostra padrão fazendo depois a leitura direta do momento das novas amostras sem necessitar do segundo conjunto de bobinas [55].

O número e disposição das bobinas é desenhado de forma a que estas estejam ligadas a um circuito elétrico que minimize o máximo possível possíveis ruídos provocados pela eletrónica e/ou flutuações térmicas. Estas são dispostas de forma a que as linhas de campo que vão magnetizar a amostra estejam perpendiculares ao eixo das bobinas para que apenas o fluxo magnético da amostra seja medido pelas mesmas.

O VSM é um instrumento extremamente versátil dada a sua simplicidade e considerável sensibilidade e pode atingir medir variações de momentos na ordem dos $10^5 - 10^{-6} \text{emu}$ ⁹ utilizando deteção *lock-in*. Para a realização desta dissertação foi utilizado o VSM da universidade de Aveiro da Cryogenic que funciona numa gama de temperaturas de $5 - 310\text{K}$ e para campos máximos de 10T [57].

2.9 Magnetometria SQUID

Numa espira supercondutora com uma dada corrente circulante (J) é previsto que existindo alguma parte da espira que seja isola-

⁸pode ser um ímã permanente duro com elevado campo coercivo ou então um eletroímã

⁹ $1 \text{emu} = 10^{-3} \text{J/T}$ [6]

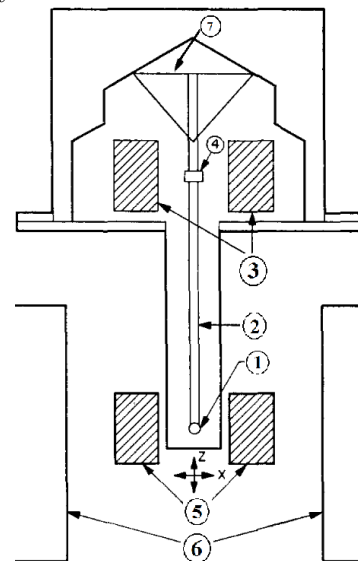


Figura 2.9: Esquema da parte principal do *setup* experimental de um VSM. 1 – Amostra; 2 – haste rígida; 3 – bobinas sensoras de calibração; 4 – ímã de calibração; 5 – bobinas sensoras do momento da amostra; 6 – ímã de campo ajustável; 7 – transdutor responsável pela vibração da haste. Adaptado de [56].

dora, condutora ou até mesmo supercondutora com uma corrente crítica menor que J , caso essa parte seja menor que a distância de coerência ξ os pares de Cooper passam por essa porção de material através do efeito de túnel sem qualquer queda de tensão ou qualquer tipo de dissipação de energia. Esta junção (apelada de junção de Josephson) faz apenas com que exista uma diferença de fase (δ) entre a função de onda macroscópica dos dois extremos da junção de Josephson [58]. Para além disso sabe-se que numa espira supercondutora apenas é possível aprisionar um dado fluxo magnético interno que seja múltiplo de um quanta de fluxo descrito pela equação 2.29 [58–62].

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.29)$$

O SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) é um magnetómetro conhecido pela sua elevada sensibilidade e é frequentemente utilizado na medição de pequenas magnetizações. Este dispositivo é baseado no efeito de Josephson quer no regime de corrente constante (DC) quer no regime de corrente alternada (AC)¹⁰ havendo por isso dois tipos principais de dispositivos experimentais possíveis[58–62].

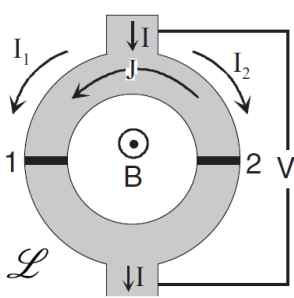


Figura 2.10: Esquema da parte principal do dispositivo experimental do DC SQUID. Retirado de [59]

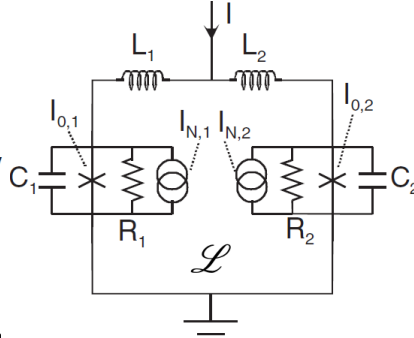


Figura 2.11: Circuito equivalente do esquema da figura 2.10. Retirado de [59]

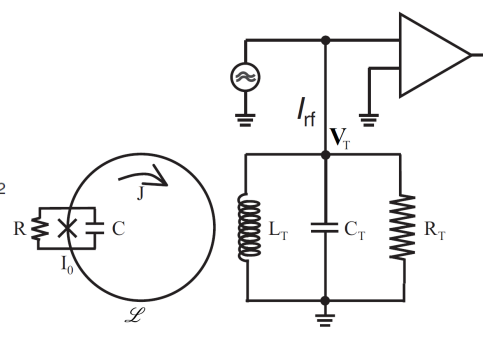


Figura 2.12: Circuito equivalente do setup experimental do RF SQUID. Retirado de [59]

2.9.1 DC SQUID

Nesta versão do SQUID são necessárias duas junções de Josephson o mais semelhante possível colocadas numa espira que possui uma corrente contínua (DC) de viés I que se divide em duas correntes I_1 e I_2 (se as junções de Josephson forem exatamente iguais então $I_1 = I_2 = I/2$) como se pode ver na figura 2.10. Além da corrente de viés existe ainda a corrente que circula na espira (J) devido ao fluxo magnético aprisionado na mesma ($\Phi_{in} = \mathcal{L}J$). Note-se que a corrente crítica I_C é o somatório das correntes críticas que passam pelas junções de Josephson $I_{C,1}$ e $I_{C,2}$.

O DC SQUID tem dois modos de funcionamento: no primeiro o fluxo magnético aprisionado na espira modula I_C periodicamente com um período de Φ_0 . Esta modulação é causada pela interferência das funções de onda dos dois braços da espira que possuem uma diferença de fase $\Delta\delta$. Deste modo pode-se medir I_C aumentando a corrente de viés I até que haja uma tensão elétrica entre as junções de Josephson.

O segundo modo de funcionamento consiste em impor uma corrente de viés ligeiramente maior que a corrente crítica. Desta forma para $I \gtrsim I_C$ pode ler-se diretamente a tensão V como função do fluxo magnético aplicado (Φ_a). Quando I_C é máximo V é mínimo e vice versa [58].

O aspeto mais impressionante do DC SQUID é a sua elevada sensibilidade e resolução de medida. Este magnetómetro é capaz de fazer medições de campos na ordem de fT a pT com uma resolução típica de $5 fT$ [61, 62]. Contudo existem algumas fontes de ruído como ruído branco e flutuações térmicas, desta forma podemos verificar que segundo a equação 2.30 ([58, 62] a energia associada ao ruído da medição é tanto menor quanto menor for a capacidade e a indutância da junção de Josephson. Além disso podemos verificar que esse mesmo ruído é proporcional à temperatura o que incentiva à utilização de um SQUID sob uma temperatura tão pequena quanto possível.

$$E_N = 16k_B T \sqrt{\mathcal{L}C} \quad (2.30)$$

¹⁰O regime de corrente alternada conhecido por rf SQUID (radio frequency SQUID) uma vez que a corrente alternada é induzida por radiofrequência na espira com a junção de Josephson.

2.9.2 rf SQUID

Como se pode ver na figura 2.12 o rf SQUID é constituído por uma espira com uma indutância \mathcal{L} que possui apenas uma junção de Josephson com uma corrente crítica I_0 . Essa espira encontra-se indutivamente acoplada por uma indutância M^{11} a um circuito elétrico ressonante com um elevado fator de qualidade Q . O rf SQUID possui dois modos principais de funcionamento. O modo de funcionamento dissipativo e dispersivo. A corrente que circula na espira J é dada pela equação:

$$J = -I_0 \sin\left(\frac{2\pi\Phi_T}{\Phi_0}\right) \quad (2.31)$$

onde

$$\Phi_T = \Phi_a - \mathcal{L}J \quad (2.32)$$

derivando em ordem ao fluxo aplicado

$$\frac{d\Phi_T}{d\Phi_a} = \left[1 + \beta \cos\left(\frac{2\pi\Phi_T}{\Phi_0}\right)\right]^{-1}, \quad \beta \equiv \frac{2\pi\mathcal{L}I_0}{\Phi_0} \quad (2.33)$$

Podemos ver que para $\beta < 1$ o declive da curva Φ_T vs Φ_a é sempre positivo e portanto possui um comportamento não hysterético. Todavia para $\beta > 1$ o declive pode ser negativo ou positivo o que leva a um comportamento hysterético da curva Φ_T vs Φ_a [58–62].

No modo dissipativo o rf SQUID dissipa energia a uma taxa que é periódica em Φ_a . Desta forma a dissipação periódica de energia modula o fator de qualidade Q do circuito ressonante de forma que para uma frequência de ressonância constante a tensão V_T é periódica em Φ_a .

No modo dispersivo o rf SQUID assenta no princípio de indutância sensível ao fluxo magnético. Desta forma caso o fator de qualidade do circuito ressonante seja suficientemente elevado pode-se verificar que a frequência de ressonância do mesmo vai ser uma função periódica de Φ_T e conseqüentemente uma função de Φ_a [61, 63]. Este modo de funcionamento tem geralmente muito menos energia de ruído e além disso para grandes indutâncias torna-se possível atingir-se grandes sensibilidades de medição para rf SQUID's de mono-camadas de supercondutores de alta temperatura [58, 62].

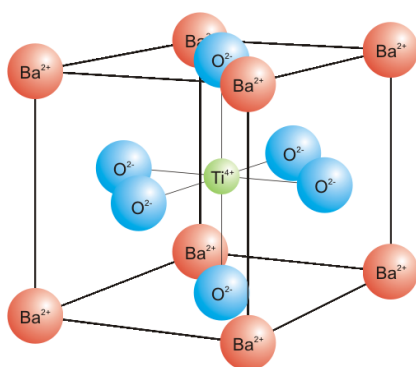
O rf SQUID é um versão de SQUID que geralmente possui uma sensibilidade e resolução de medição um pouco mais baixa que a do DC SQUID sendo cerca de 10 vezes inferior, porém o rf SQUID é geralmente mais barato uma vez que neste dispositivo é mais fácil implementar espiras de supercondutores tipo II e além disso a eletrônica envolvida para a aquisição de dados é geralmente menos complexa. Outra abordagem que se faz para diminuir o ruído em ambos os casos é a utilização de sinais com uma dada frequência lendo-os por intermédio de um amplificador lock-in.

Nesta dissertação utilizou-se o rf SQUID Quantum Design MPMS-5S do IFIMUP (Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto) que funciona numa gama de temperaturas de 2–400K e para campos máximos de 5,5T [64].

¹¹ $M = \kappa\sqrt{\mathcal{L}L_T}$

Capítulo 3

Titanato de Bário



O $BaTiO_3$ (BTO) é uma perovskite ferroelétrica com elevada constante dielétrica que possui uma estrutura do tipo ABO_3 com $A = Ba$ e $B = Ti$ tal como se pode ver na figura 3.1. Segundo Goldschmidt a estabilidade desta estrutura é dada pela equação (3.1) onde a estrutura de perovskite perfeita é formada para valores de $t \approx 1$. Quando $t > 1$ cria-se uma pequena distorção no octaedro que no caso do $BaTiO_3$ resulta numa polarização [19].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.1)$$

Figura 3.1: Célula unitária do $BaTiO_3$

a primeira fase FE que possui uma polarização espontânea de $27\mu Ccm^{-2}$ segundo a orientação [001]. A $273K$ dá-se a transição para a fase ortorrômbica ($Amm2$) com a polarização espontânea de $36\mu Ccm^{-2}$ segundo [011] e por fim a $183K$ surge a fase romboédrica ($R3m$) com a polarização espontânea $33\mu Ccm^{-2}$ [65, 66]. Existe ainda uma fase hexagonal do titanato de bário que surge no seu estado puro a $1853K$ [67], mesmo antes da sua temperatura de fusão a $1898K$ [68].

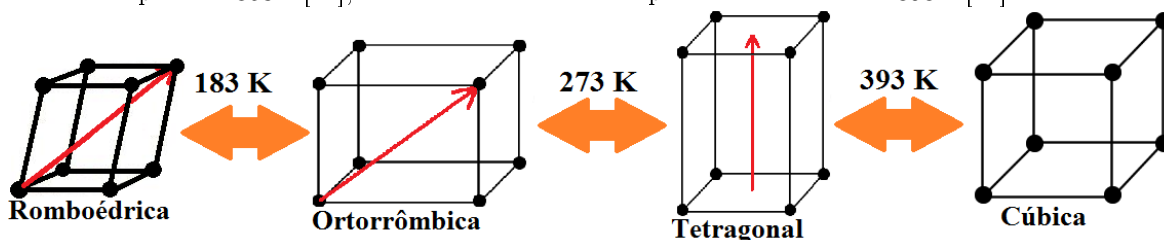


Figura 3.2: Transições de fase do $BaTiO_3$ e respetiva orientação da polarização espontânea

3.1 Porquê estudar novamente o $BaTiO_3$?

Na figura 3.3 podemos contemplar duas curvas de magnetização do BTO em função da temperatura na qual podemos identificar vários fenómenos. Antes de mais a magnetização da curva apresenta valores positivos o que para o caso do Titanato de Bário não é de todo expetável uma vez se tratar teoricamente de um material diamagnético. Para altas temperaturas podemos verificar que as curvas de ZFC (*Zero Field Cooling*)¹ e FC (*Field Cooling*)² sobrepõem-se.

¹O *Zero Field Cooling* consiste em arrefecer a amostra até à temperatura mínima a partir da qual se quer fazer a medida sem aplicar qualquer campo magnético à amostra e fazer a medição posteriormente no aquecimento aplicando o campo desejado

²No *Field Cooling* também se arrefece a amostra até à temperatura inicial de medida aplicando já o campo magnético com o qual se pretende medir durante a fase de aquecimento. A medição é apenas feita durante a fase de aquecimento na qual o campo magnético continua a ser aplicado

Descrevendo a curva diminuindo T , abaixo da temperatura de cerca de $373K$ as duas curvas sofrem um pequeno aumento repentino na magnetiza o o que pode ser indicador de algum tipo de fen meno. Porém   ao chegarmos perto dos $325K$ que podemos verificar algo mais radical, uma vez que junto a esta temperatura existe um aumento abrupto da magnetiza o sucedido por uma ramifica o das duas curvas FC e ZFC, tendo estas progredindo separadamente.

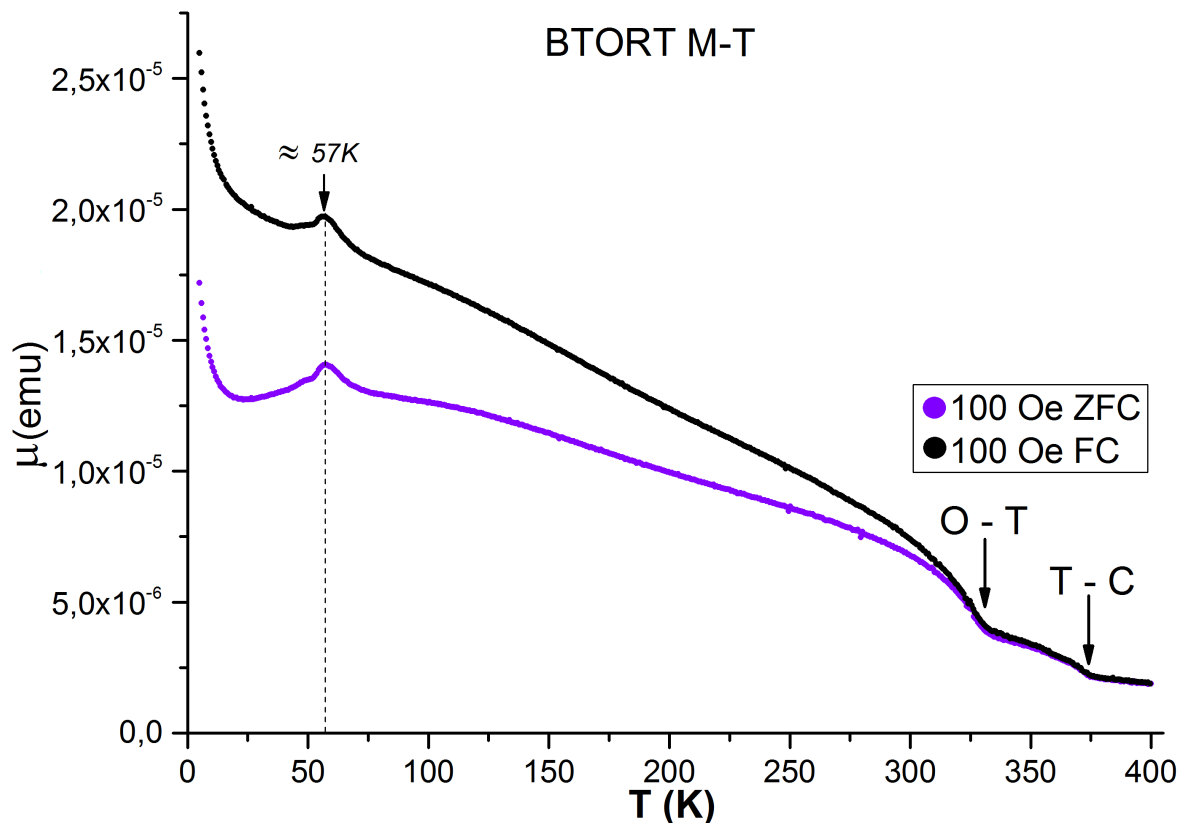


Figura 3.3: Curvas de magnetiza o em fun o da temperatura da amostra de $BaTiO_3$ BTORT (medida no SQUID do IFIMUP pelo Doutor João Amaral)

Se continuarmos a descer a temperatura, a magnetiza o continua a aumentar até que por volta dos $57K$ podemos constatar que para a curva ZFC quer para a curva FC a existência de um pico/máximo local da magnetiza o. Após este máximo podemos ver que existe um pequeno decréscimo da magnetiza o (mais acentuado para o caso da curva ZFC) que   sucedido por uma cauda característica da lei de Curie para um material paramagnético a baixas temperaturas, cauda bastante evidente para $T < 25K$.

Elemento	$\mu g/g$	ppm
Si	6800	11235
P	560	839
Cl	490	641
K	180	214
Ca	770	892
Fe	136	113

Tabela 3.1: Análise química feita utilizando PIXE. Dados obtidos no ITN.

A presença de efeitos magnéticos em BTO para além do seu diamagnetismo característico (cuja suscetibilidade   cerca de $\chi_{dmag} \approx -10^{-7}$ [69]) já foi reportada por R Pazik [69] e RVK Mangalam [70]. Um dos argumentos apresentados seria que esses efeitos magnéticos poderiam dever-se   existência de iões Ti^{3+} na superfície de grãos [69] porém acabou por se verificar que tal que tal suposi o não   razoável [71]. A existência de lacunas de oxig nio em perovskites seria outro motivo para a existência de um suposto ferromagnetismo, apontado quer por RVK Mangalam [70] quer por Z Zhang [72], porém

estas conclusões são suportadas utilizando sinais muito baixos sendo desta forma necessário considerar a existência de contaminações como possível origem destes pequenos sinais [73].

Por estes motivos foi feita uma análise quanto à natureza química da amostra de BTO recorrendo à técnica de PIXE realizada no ITN. Os resultados obtidos podem ver-se na tabela 3.1.

Esta tabela mostra-nos a presença de Fe na amostra, elemento amplamente conhecido pelas suas características magnéticas. Devemos porém salientar que mesmo existindo Fe na amostra de BTO, a sua presença é tão diminuta que o mais provável seria que este se diluísse por toda a rede cristalina³ resultando assim numa disposição de átomos de Fe distribuídos uniformemente.

Vários estudos foram feitos no que diz respeito à dopagem/contaminação de metais de transição magnéticos em $BaTiO_3$ uma vez que este é um ferroelétrico muito interessante e consequentemente seria vantajosa conferir um comportamento ferromagnético no mesmo [75]. A adição de Fe em particular é muito popular havendo muitos estudos para a adição deste metal de transição em $BaTiO_3$ usando variadas concentrações. Em todos estes estudos foi reforçada a ideia de que mesmo para concentrações bastante elevadas os átomos de Fe tendem a ocupar posições substitucionais na matriz de BTO quer na posição do Ti quer na posição do Ba [76] (dependendo do tipo de processo de síntese). Todavia não é comum a segregação de nenhuma fase secundária contendo Fe como se pode verificar nos difractogramas de raios-X [75–80], sendo contudo comum a distorção da rede cristalina para a fase hexagonal do BTO devido às tensões causadas pela presença do ião de Fe [77, 78].

Observa-se assim um comportamento ferromagnético⁴ no $BaTiO_3:Fe$ oriundo de interações de dupla troca entre iões Fe^{4+} e Fe^{3+} [79] assim como interações de supertroca entre $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ [78], para várias concentrações de Fe . Este composto magnético possui uma temperatura de Curie própria diferente do Fe ou de qualquer óxido do mesmo levando a crer que a conjectura da distribuição pela matriz de BTO esteja realmente correta.

Desta forma seria então expetável que para a concentração de Fe presente na amostra da figura 3.3 os iões Fe estivessem isolados uns em relação aos outros e portanto deveria ser apresentado um comportamento puramente paramagnético (uma vez que teoricamente o diamagnetismo não varia com a temperatura).

Podemos então conjecturar algumas possibilidades para justificar os fenómenos presentes na curva da figura 3.3. As subidas abruptas da magnetização ocorrem em $373K$ e $325K$, próximas das temperaturas das transições estruturais/elétricas do $BaTiO_3$, nomeadamente entre as fases tetragonal \leftrightarrow cúbica e ortogonal \leftrightarrow tetragonal respetivamente. Apesar das temperaturas não coincidirem com as temperaturas tabeladas para a transições de fase mencionadas deve-se ter em conta que não estamos na presença de um monocristal e portanto a "qualidade" do Titanato de Bário afeta o valor destas temperaturas. Sabe-se que contaminações de outros elementos [79, 81] e o próprio tamanho de grão [82] influencia as temperaturas de transição do BTO e portanto a possibilidade das transições de fase como justificação para a variação abrupta da magnetização não é de todo descabida.

Nos estudos feitos para o caso em que o Fe está diluído, mesmo para concentrações muito elevadas de Fe como por exemplo 1% (concentração 100 vezes superior à das amostras estudadas) [74], 3.5% (350 \times) em [75], 5% (500 \times) em [74, 80], 7%, 15%, 30% e 70% (700, 1500, 3000 e 7000 \times) em [76] e até mesmo 75% (7500 \times) em [83] a sua curva de magnetização é insensível às transições elétricas dos BTO.

Acrescentando a este argumento o facto de que para $T \approx 57K$ existe um máximo característico de um ordenamento antiferromagnético [84, 85], é bizarro que uma quantidade tão diminuta de Fe (apenas 100 ppm) possua aparentemente um comportamento cooperativo.

Por todos estes motivos é necessário fazerem-se mais estudos sobre a amostra para que se possam tirar mais conclusões e confirmar ou rejeitar as hipóteses até agora impostas.

³ *Sugata Ray et al.* afirmam que os átomos de Fe se diluiriam pela matriz para concentrações de 1% que é um valor cerca de 100 vezes superior ao apresentado nas amostras estudadas nesta dissertação (afirmações suportadas pelos autores através de cálculos *ab initio* [74]).

⁴ Neste caso FM pode ser um abuso de linguagem uma vez que por vezes o comportamento observado é fM

Capítulo 4

Discussão Experimental

4.1 Preparação do $BaTiO_3$

O titanato de bário estudado nesta dissertação foi produzido na sua forma inicial pelo Doutor Fábio Figueiras e pelo professor Pedro Tavares na UTAD através de sinterização de estado sólido de TiO_2 e $BaCO_3$ adquiridos na empresa Merck. Estes reagentes foram misturados heterogeneamente utilizando etanol para auxiliar a mistura dos pós. O etanol foi evaporado depois de se aquecer a amostra até uma temperatura próxima dos $90^\circ C$ e de seguida fez-se um aquecimento até $700^\circ C$ mantendo o forno nesta temperatura durante 24 horas para que se dê um estágio de calcinação.

Depois deste estágio a amostra foi moída e peneirada com uma rede de $108\mu m$. Seguiu-se um segundo estágio de calcinação desta vez a $900^\circ C$ durante 16 horas de forma a minimizar a quantidade de carbonatos. Após o segundo estágio de calcinação a amostra é novamente moída e peneirada para fazer um tratamento térmico a $1100^\circ C$ durante 40 horas e posteriormente sinterizar a amostra durante 20 horas a $1600^\circ C$ tendo o cuidado de moer e peneirar entre os dois processos e no fim da sinterização [71].

Após a fase da produção do pó de $BaTiO_3$, foram feitas 5 pastilhas com cerca de 13 mm de diâmetro usando uma prensa que exercia uma força equivalente a 8 toneladas durante 3 – 4 minutos.

Designação	Concentração de Fe	Observações	Massa (g)
BTORT	113 ppm	Pastilha sem tratamento térmico adicional	0,1329
BTO800C	113 ppm	24 horas a $800^\circ C$	0,1133
BTO1000C	113 ppm	Tratamento da BTO800C + 12 horas a $1000^\circ C$	0,0931
BTO1200C	113 ppm	Tratamento da BTO1000C + 6 horas a $1200^\circ C$	0,1205
BTO1400C	113 ppm	Tratamento da BTO1200C + 3 horas a $1400^\circ C$	0,1349

Tabela 4.1: Conjunto de pastilhas de $BaTiO_3$ bulk

Nestas 5 pastilhas foi realizado o estudo da evolução do comportamento da magnetização com diferentes tratamentos térmicos e conseqüentemente diferentes tipos de grãos e por isso fizeram-se os seguintes tratamentos térmicos. Colocaram-se 4 das 5 pastilhas em cadinhos de alumina ao ar¹ e fez-se um tratamento de $800^\circ C$ durante 24 horas, de seguida retirou-se uma das pastilhas e fez-se um tratamento térmico a $1000^\circ C$ durante 12 horas às 3 pastilhas restantes, de seguida retirou-se mais uma pastilha e fez-se um tratamento térmico a $1200^\circ C$ durante 6 horas e por fim um último tratamento térmico a apenas uma das amostras restantes durante 3 horas a $1400^\circ C$ ². Toda as amostras foram sofrerem arrefecimento exposto ao ar à temperatura ambiente.

¹Os cadinhos encontravam-se destapados

²Os tempos dos tratamentos térmicos referem-se a temperaturas constantes, as rampas de aquecimento não foram contabilizadas para o tempo do tratamento ($10^\circ C/min$)

4.2 Análise utilizando difração de raios-X

Depois das pastilhas estarem prontas e feitos os respectivos tratamentos térmicos foram feitas análises estruturais utilizando XRD no laboratório central de análises (LCA) da Universidade de Aveiro para a determinação das estruturas cristalinas das amostras e que fases estão presentes nas mesmas.

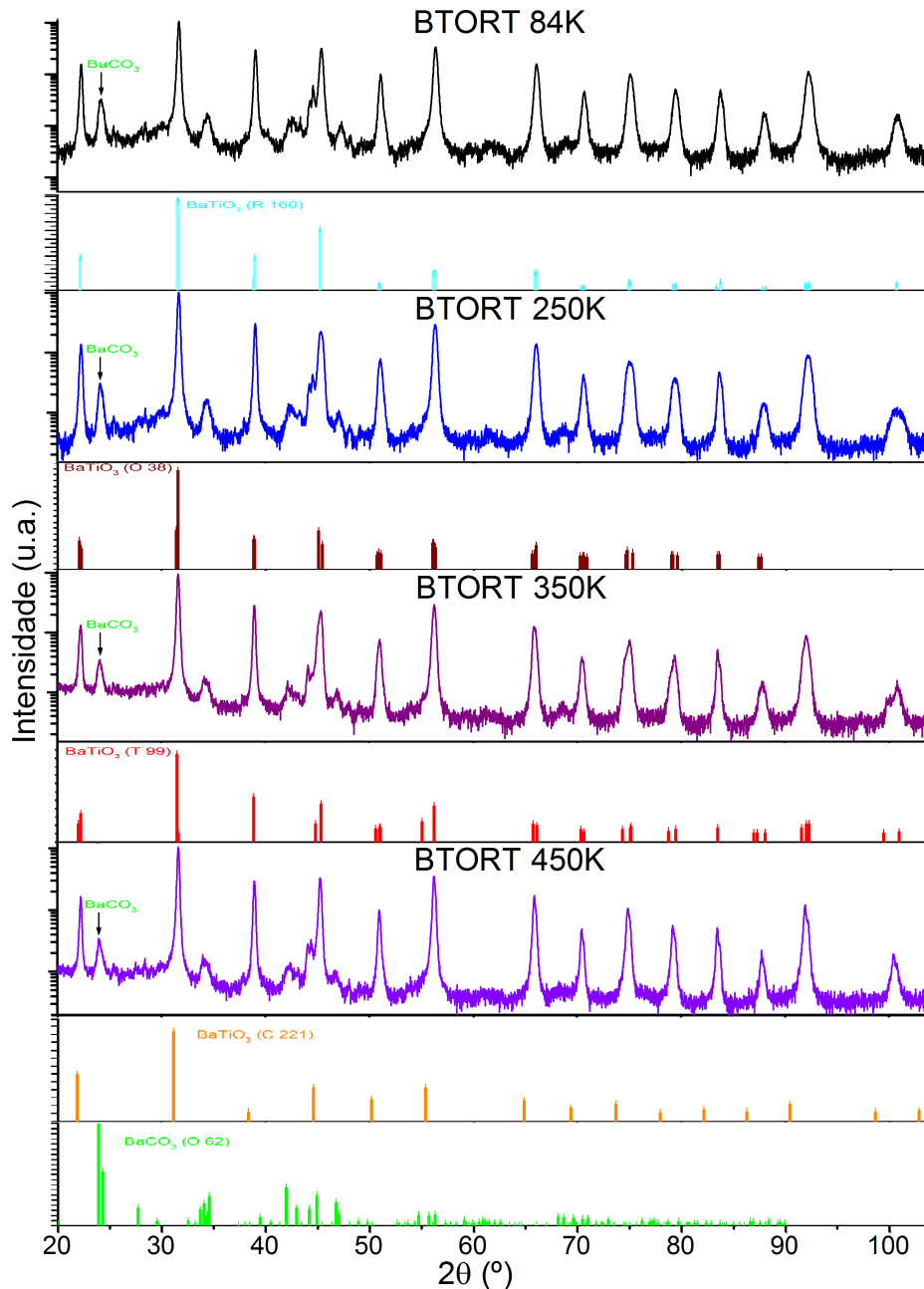


Figura 4.1: Difratoformas da pastilhas BTORT medida a várias temperaturas.

Para o caso em particular da pastilha *BTORT* fez-se difração de raios-X para várias temperaturas para podermos verificar as várias estruturas do titanato de bário e também avaliar a validade da conjectura anteriormente adotada de um alargamento das transições de fase (figuras 4.1).

Verificou-se através da utilização do software *X'pert Highscore* no difratograma da figura 4.1 que nas pastilhas sem qualquer tratamento térmico são observadas as várias fases características do titanato de bário tal como era de esperar. Para 84K a fase romboédrica (R), para 250K a fase ortorrômbica (O), para 350K a fase tetragonal (T) e para 450K a fase cúbica (C). O difratograma medido a 300K (BTORT 300K) contudo esse será discutido posteriormente. Para além das fases de BTO é também

visível uma fase do reagente carbonato de bário ($BaCO_3$).

Na figura 4.2 podemos observar os difratogramas (medidos à temperatura ambiente) das pastilhas que sofreram tratamentos térmicos adicionais. Para o caso da BTO800C e BTO1000C para além da fase tetragonal do BTO podemos verificar a existência de uma outra forma de oxidação do titanato de bário, o Ba_2TiO_4 , característica da reação $BaTiO_3 + BaCO_3 \leftrightarrow Ba_2TiO_4 + CO_2$ que se torna estável a cima de $750^\circ C$ [86]. Nestas amostras também é visível a presença do $BaCO_3$ tal como nas amostra BTORT.

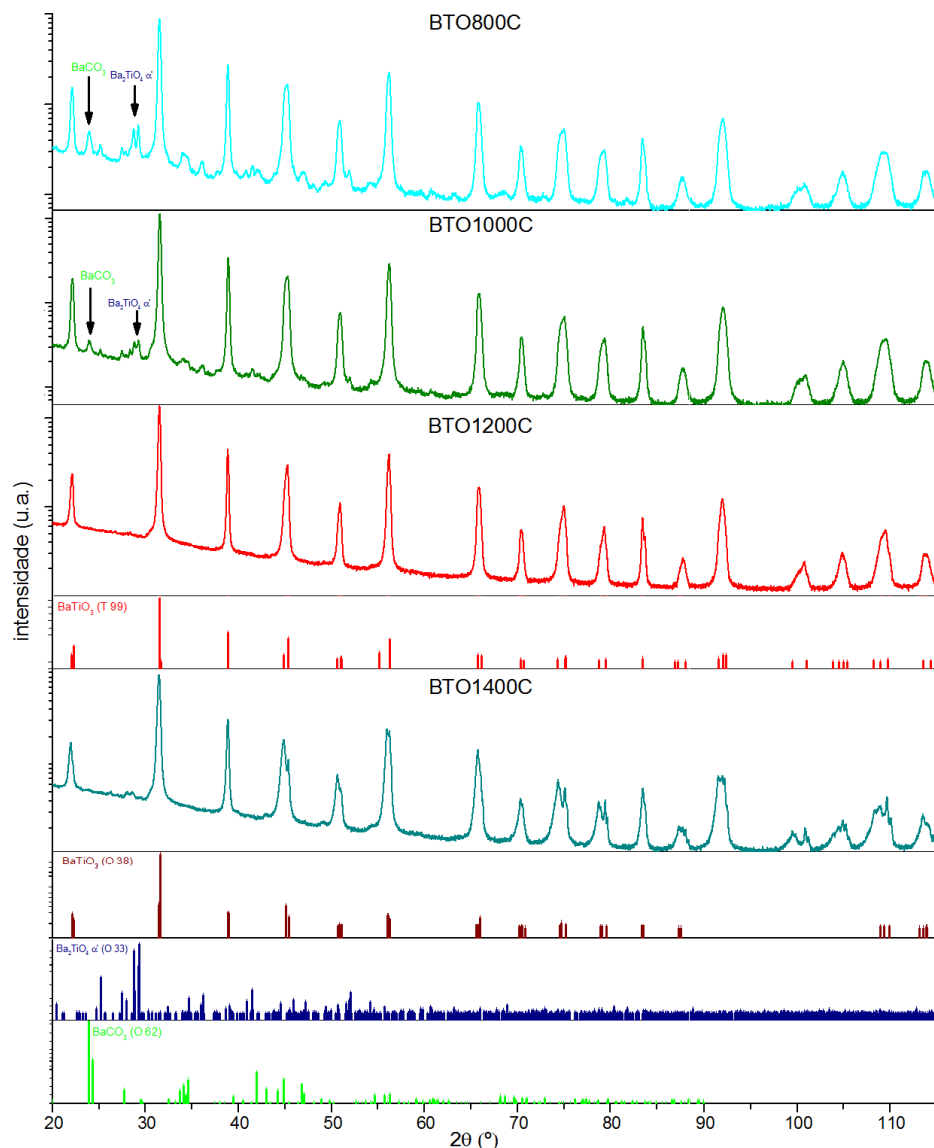


Figura 4.2: Difratogramas das pastilhas de $BaTiO_3$ com um tratamento térmico posterior à prensagem.

Já nas pastilhas BTO1200C e BTO1400C apenas é visível uma fase de titanato de bário levando a crer que com o consecutivo aumento da temperatura o Ba_2TiO_4 vai voltando a assumir a sua oxidação mais convencional e torna-se menos provável a formação de carbonato de bário. Esta tendência é visível observando as amostras de BTO800C e BTO1000C onde a intensidade relativa das fases de $BaCO_3$ e Ba_2TiO_4 diminui com a temperatura. Convém ressaltar ainda o facto de que para o caso da pastilha BTO1400C o *score* atribuído à fase ortorrômbica pelo *X'pert Highscore* era igual ao *score* atribuído à fase tetragonal porém após uma inspeção mais cuidada decidiu-se que as intensidades relativas aproximavam-se mais das intensidades relativas características BTO (O 38)³ contrariamente à fase tetragonal da BTO1200C. O motivo pelo qual a BTO1400C estar nesta fase pode estar no facto de algo poder ter acontecido entre a saída da amostra do forno até à medição da amostra no difratómetro

³Esta decisão foi depois corroborada pelo refinamento de Rietveld que ajustava melhor para esta mesma fase

Discussão Experimental

tal como a exposição da mesma a temperaturas próximas da sua temperatura de transição para a fase ortorrômbica dado que estas medidas foram feitas no Inverno.

Após a análise qualitativa dos difratogramas foi feita uma análise de Rietveld utilizando o programa *PowderCell 2.4* e usando como função de ajuste a Pseudo-Voigt tal como se pode ver na figura 4.3. Desta análise resultaram os dados obtidos na tabela 4.2.

Analisando a tabela 4.2 podemos verificar que nas amostras com tratamento até 1000°C os ajustes levam a uma percentagem das fases $BaCO_3 + Ba_2TiO_4 \approx 15\%$, este pormenor é interessante uma vez que a formação de Ba_2TiO_4 está diretamente relacionada com a presença de $BaCO_3$ (e vice versa) e portanto o somatório das percentagens destas fases ser constante é um indicador da coerência destes ajustes ⁴.

Amostra	Fase	Sistema Cristalino	Grupo Cristalográfico	Parâmetros de rede (Å)			Porção (%)	Tamanho de grão (nm)	Fatores R		
				a	b	c			R _p	R _{wp}	R _{exp}
BTORT 84K	BaTiO ₃	Romboédrico	160	5,6612	5,6612	6,9451	85	665	12,96	20,36	8,18
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,7340	5,2251	8,8353	15	325			
BTORT 250K	BaTiO ₃	Ortorrômbico	38	3,9946	5,6736	5,6849	88	647	12,84	20,13	8,20
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,7036	5,2310	8,8561	12	336			
BTORT 300K	BaTiO ₃	Tetragonal	99	3,9994	3,9994	4,0215	79	706	5,86	8,00	3,68
		Ortorrômbico	38	3,9886	5,6721	5,6925	6				
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,5340	5,2449	8,9438	15	376			
BTORT 350K	BaTiO ₃	Tetragonal	99	4,0023	4,0023	4,0239	90	659	13,72	21,68	7,76
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,7097	5,2140	8,8366	10	345			
BTORT 450K	BaTiO ₃	Cúbico	221	4,0116	4,0116	4,0116	86	741	11,84	16,78	7,86
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,7340	5,2204	8,8912	14	343			
BTO800C	BaTiO ₃	Tetragonal	99	3,9995	3,9995	4,0238	83	590	3,78	5,28	2,11
	Ba ₂ TiO ₄ α'	Ortorrômbico	33	22,9909	10,5436	6,1064	11	643			
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,5340	5,2140	8,9918	6	388			
BTO1000C	BaTiO ₃	Tetragonal	99	3,9996	3,9996	4,0229	93	671	4,73	6,65	2,09
	Ba ₂ TiO ₄ α'	Ortorrômbico	33	22,9656	10,5343	6,1278	4	710			
	BaCO ₃	Ortorrômbico	62	6,5340	5,2764	8,9097	3	397			
BTO1200C	BaTiO ₃	Tetragonal	99	3,9983	3,9983	4,0184	100	738	4,71	6,98	1,67
BTO1400C	BaTiO ₃	Ortorrômbico	38	3,9918	5,6752	5,7426	100	603	6,16	9,39	1,73

Tabela 4.2: Resumo em forma de tabela do tratamento de Rietveld feito aos difratogramas. O tamanho da cristalite foi calculado utilizando a equação de Scherrer (2.10) no pico principal do difratograma assumindo o típico $K = 0.9$

Outro pormenor que se pode ter em atenção é o tamanho da cristalite de cada pastilha e/ou temperatura a que foi medida. Podemos verificar que para o caso da BTORT o tamanho de grão varia consoante as temperaturas a que foi medido, aparentemente consoante o tipo de fase presente (o que não seria surpreendente uma vez que o tamanho de grão varia rapidamente dentro da gama de valores de cada tipo de fase [87–89]), todavia tendo em conta que no pico principal no qual foi feita a análise do tamanho de grão através da largura a meia altura, existem dois máximos de difração demasiado próximos para se distinguirem devido à resolução insuficiente da medida⁵. Assim sendo o tamanho de grão deve ser encarado como um valor aproximado do valor médio do tamanho de grão da amostra e deve ser comparado principalmente para o caso das pastilhas com a mesma estrutura cristalina pois nesse caso a distância entre os dois máximos de difração do pico utilizado é sempre a mesma.

Ainda assim para a pastilha BTORT podemos ver que o tamanho de grão ronda os 650nm. Fazendo a mesma análise em relação às pastilhas com tratamento térmico podemos ver que existe um aumento de grão gradual com o aumento da temperatura, fenómeno observável nas pastilhas BTO800C, BTO1000C e BTO1200C uma vez que possuem a mesma estrutura cristalina, já na BTO1400C existe

⁴ Esta característica não se verifica a partir do *annealing* a 1000C porém este facto é indicador do efeito da temperatura já mencionado anteriormente

⁵ no caso da fase cúbica existe apenas um máximo de difração o que resulta num valor de tamanho de grão maior que nas outras medidas do BTORT

diminuição no tamanho de grão calculado, porém uma vez que a estrutura cristalina não é a mesma não se pode afirmar com certeza que o tamanho de grão realmente tenha diminuído.

Abordando agora a figura 4.4, assim como o respectiva análise de Rietveld, podemos verificar que foi assumido que seria muito provável a existência de uma coexistência de fases entre a fase tetragonal e a fase ortorrômbica para se estar de acordo com a conjectura das transições de fase alargadas. Para este caso podemos verificar que a percentagem da fase tetragonal é significativamente maior que a fase ortorrômbica, porém que o ajuste de Rietveld realmente "valorizou" a adição da fase ortorrômbica para além dos já habituais 15% de $BaCO_3$. A adição de uma fase ortorrômbica de BTO no ajuste deu origem a uma porção de cerca de 6% o que nos leva a crer que a amostra realmente já havia começado a transição de fase mas que esta ocorre gradualmente com a temperatura.

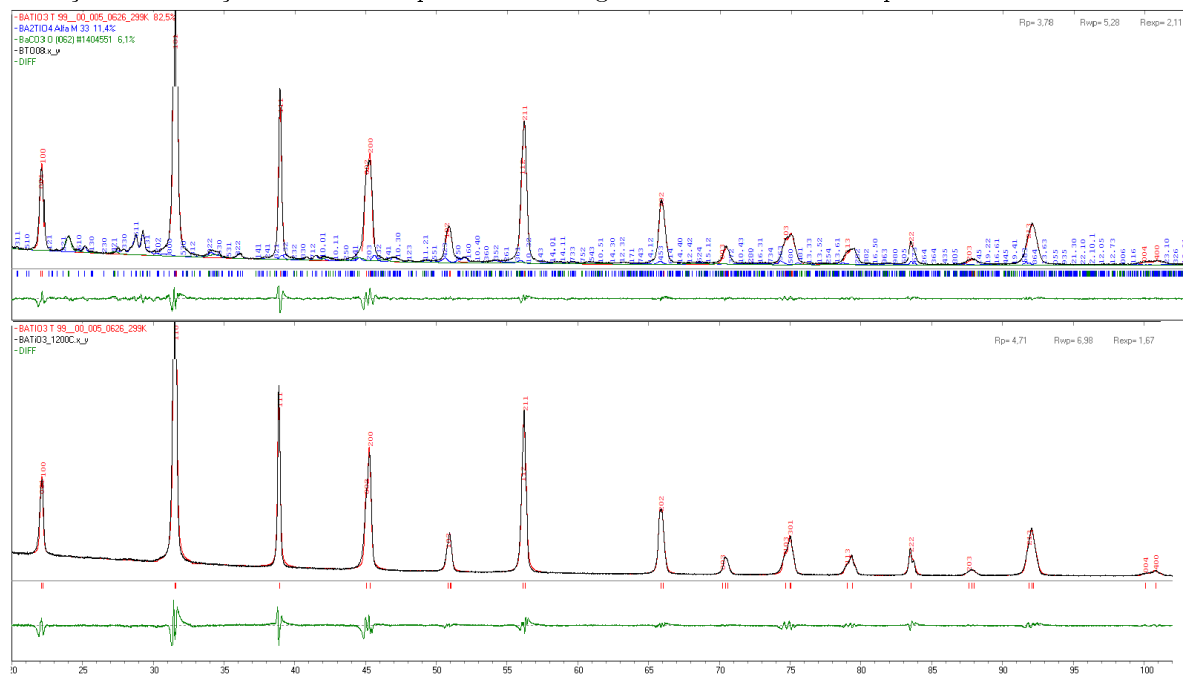


Figura 4.3: Ajuste de Rietveld para as amostras BTO800C e BTO1200C e respetivo gráfico de diferenças. Podemos verificar que o gráfico de diferenças possui um linha próxima de zero com algumas flutuações aleatórias

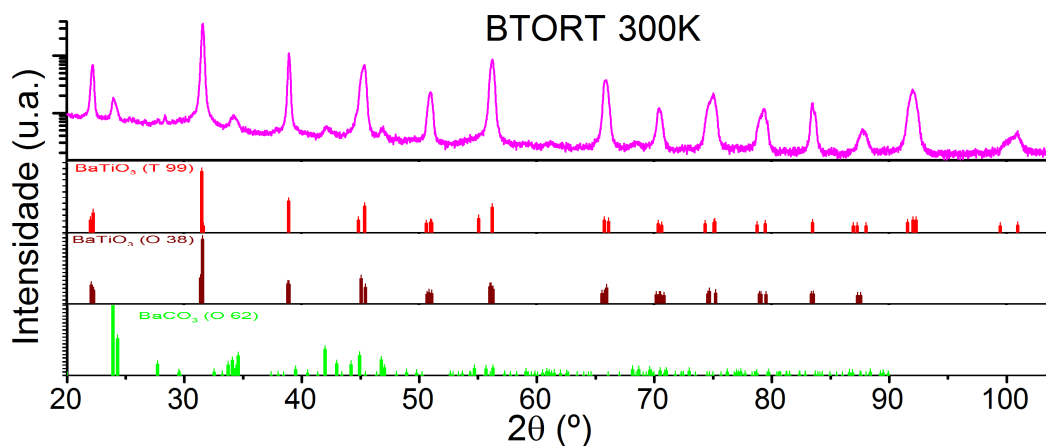


Figura 4.4: Difratoograma da pastilha BTORT medida a 300K

4.3 SEM e EDS

Para além da análise de XRD também houve a oportunidade de fazer análises SEM e EDS às várias amostras com o auxílio do Mestre Ali Baghizhadeh. Para isso as amostras sofreram a deposição de uma camada de carbono para que a amostra pudesse conduzir os elétrões.

Na figura 4.5 podemos constatar que as amostras com diferentes tratamentos térmicos possuem diferentes tipos de grão apesar da dimensão média das cristalites ser da mesma ordem de grandeza. Para alguns destes grãos foi feito EDS para determinar a composição dos mesmos e obtivemos a presença de Ba, Ti, O e C que é o que se esperava tendo em conta que se trata de uma amostra de $BaTiO_3$ com uma camada de carbono depositada, não sendo detetado nenhum Fe o que mostra que a presença dele está abaixo do limite inferior de deteção ou que pelo menos não estaria nos grãos que escolhemos para fazer EDS.

Na figura 4.5a temos ainda uma imagem de SEM obtida na amostra BTO \emptyset é um monocristal adquirido comercialmente na empresa MaTeck (possui um grão com um tamanho superior à área escolhida para se fazer a imagem de SEM o que é uma boa evidência que realmente se trata de um monocristal).

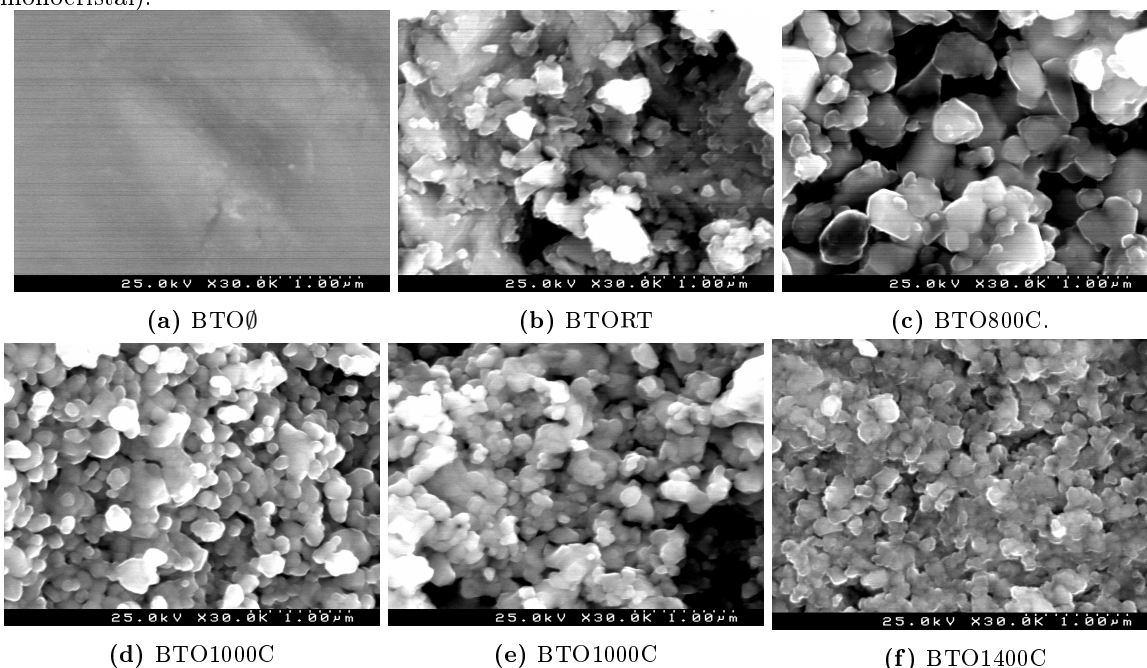


Figura 4.5: Imagens de SEM das amostras de $BaTiO_3$ com uma ampliação de $30k\times$

4.4 Análise dos espectros de Raman

Como estudo complementar às propriedades estruturais das pastilhas de BTO foi feito um estudo na Universidade de Aveiro utilizando espectroscopia de Raman à BTORT, BTO1400C e ao monocristal de BTO (designado por BTO \emptyset) para uma gama de temperaturas que vai desde os $78K$ (temperatura de ebulição do azoto) até aos $500K$ (de forma a termos a certeza que ultrapassávamos a temperatura de transição entre a fase tetragonal e a fase cúbica do BTO). Esta técnica foi utilizada com auxílio e supervisão da Professora Rosário Correia e do Doutor Fábio Figueiras utilizando um laser de 532 nm , fendas de $300\text{ }\mu\text{m}$ com um tempo de integração de 13 s (5 s para a BTORT) e fazendo uma média de 4 espectros (9 para a BTORT).

Podem ver-se algumas curvas obtidas na figura 4.6, que coincidem com o tipo de curvas expetável para o titanato de bário. Com as curvas obtidas fez-se um ajuste dos máximos de cada espectro para se determinar os modos de vibração presentes e estudar o comportamento dos mesmos com a variação da temperatura (estes ajustes foram feitos usando o programa *Igor Pro* com auxílio do Doutor Fábio Figueiras. Desta forma obtivemos os resultados apresentados nas figuras 4.9 4.7 e 4.8.

Na figura 4.9 analisando a modo de vibração de 520 cm^{-1} e respetiva derivada podemos verificar que existem algumas mudanças repentinas no declive do comportamento do modo do vibração em função da temperatura por volta das temperaturas de $180K$ (coincide aproximadamente com a temperatura de transição entre a fase romboédrica e ortorrômbica), 275 (coincide aproximadamente com a temperatura de transição teórica entre a fase ortorrômbica e a fase tetragonal), $325K$ e $380K$ (coincide aproximadamente com a temperatura de transição entre a fase tetragonal e a fase cúbica e também com a variação brusca de magnetização observada na figura 3.3).

Nestas observações há algo extremamente curioso, a mudança de comportamento a $325K$ faz lembrar a mudança repentina na magnetização da amostra BTORT que se pode ver na figura 3.3 sustentando a atribuição desta mudança de magnetização a uma mudança de fase. Para confirmar esta ideia podemos apoiar-nos ainda de outro dado: O modo de vibração do BTO a $485cm^{-1}$ é um modo que deixa de existir a partir da fase tetragonal [90, 91] e portanto a súbita inexistência deste modo é um forte indicador da transição total para a fase tetragonal.

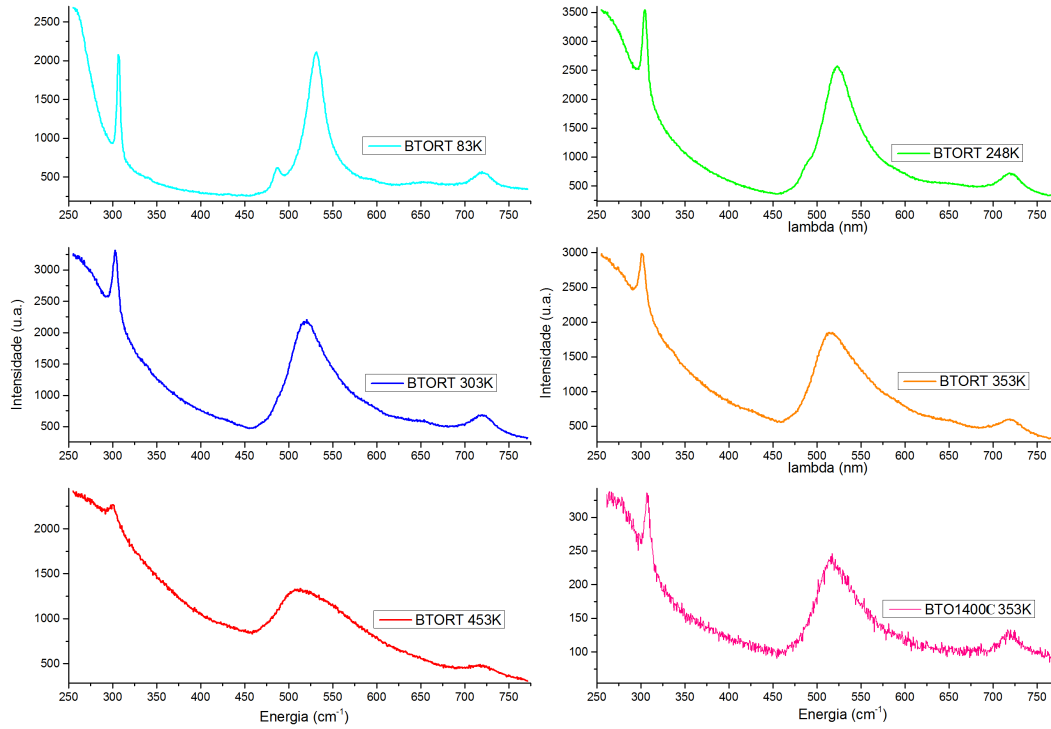


Figura 4.6: Curvas obtidas através de espectroscopia de Raman para temperaturas semelhantes às medidas em XRD.

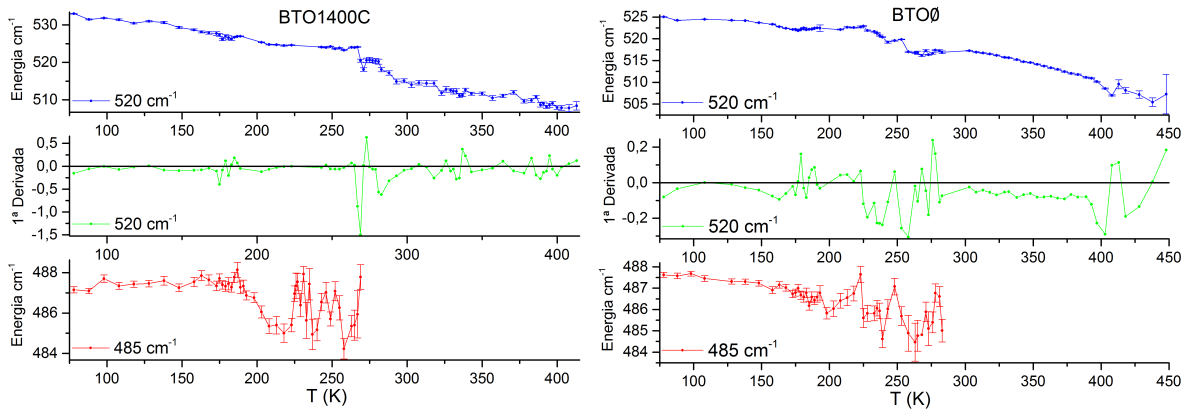


Figura 4.7: Posição dos máximos de $485cm^{-1}$ e $520cm^{-1}$ em função da temperatura da BTO1400C. **Figura 4.8:** Posição dos máximos de $485cm^{-1}$ e $520cm^{-1}$ em função da temperatura da BTO0.

Observando a figura 4.9 podemos ver que o modo deixa de existir depois de $320K$ o que está de acordo com os $325K$ uma vez que as medidas têm um passo de $3 - 5K$ e além disso a temperatura é medida perto da amostra pode desviar alguns graus da temperatura exata da amostra uma vez que o termopar não está dentro da mesma. Para além disso comparando a área da curva ajustada para o modo de $485cm^{-1}$ para o máximo de intensidade e 300 podemos inferir que a última é cerca de 3% da primeira o que vai de encontro com a mesma ordem de grandeza apresentada na análise feita através dos ajustes de Rietveld dos dados obtidos através de XRD. Outro aspeto interessante é a descontinuidade da intensidade deste mesmo modo de vibração na posição aproximada da transição

entre as fases R-O.

Analisando agora as figuras 4.7 e 4.8 podemos verificar que existem algumas flutuações nas medidas do modo de 520cm^{-1} logo o estudo será focado principalmente na análise do modo de 485cm^{-1} . Usando esta abordagem pode ver-se que para ambos os casos a fase ortorrômbica termina numa temperatura muito próxima da temperatura da transição ortorrômbica \leftrightarrow tetragonal do BTO a 273K , o que para o caso do mono cristal confirma a inexistência do modo de 485cm^{-1} a partir da fase tetragonal. Algo que pode saltar à vista é o facto da BTO1400C deixar de ser ortorrômbica nesta temperatura, porém isto pode dever-se ao facto da BTO1400C ter atingido temperaturas baixas e voltando a subir a temperatura, passando por todas as transições de fase intermédias o que possibilitou relaxamento na estrutura mais convencional (contrariamente ao que aconteceu a esta amostra imediatamente após o tratamento térmico).

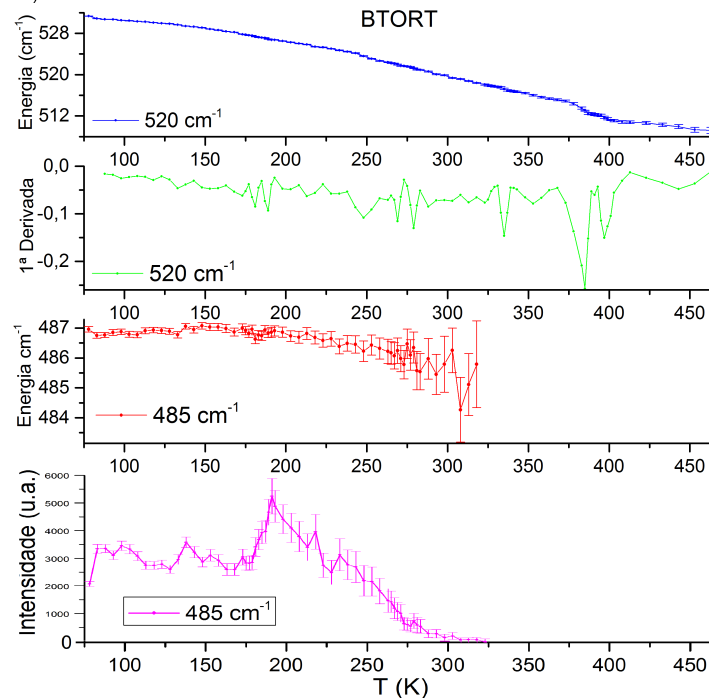


Figura 4.9: Posição dos máximos de 485cm^{-1} e 520cm^{-1} em função da temperatura para a pastilha BTORT.

4.5 Implantação iónica de Fe

Um dos mono cristais de $\text{BaTiO}_3(001)$ com as dimensões $10 \times 10 \times 1\text{mm}$ foi cortado em 6 partes aproximadamente iguais de $5 \times 3 \times 1\text{mm}$ (2 das 6 partes ficaram com dimensões aproximadas de $5 \times 4 \times 1\text{mm}$) utilizando uma serra de fio diamantado com $70\mu\text{m}$ de diâmetro. Estes pedaços foram separados e etiquetados de acordo com o que se pode ver na tabela 4.3.

Estes monocristais (SC) foram dopados utilizando implantação iónica de ^{56}Fe e ^{57}Fe (este último para possibilitar a utilização de espectroscopia de Mössbauer) utilizando uma energia de implantação de 100keV no ITN em Lisboa (onde foram fixas a porta amostras com fita de cobre) pelo Doutor Jorge Rocha com diferentes concentrações de ferro distribuído segundo um perfil calculado pelo software TRIM pelo Doutor Eduardo Alves tal como se pode ver na figura 4.10. A dopagem destes SC visa a comparação do efeito das fases elétricas na magnetização do Fe para o caso dos monocristais onde a dopagem é feita de forma balística e portanto os iões encontram-se diluídos na zona de implantação (regime de iões isolados) enquanto

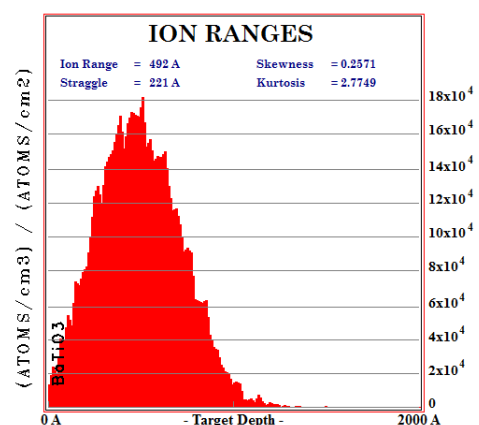


Figura 4.10: Perfil de distribuição atómica de iões Fe segundo a direção (001) dos mono-cristais. A implantação iónica foi feita utilizando uma energia de implantação de 100keV

que no caso das pastilhas policristalinas essa diluição não foi imposta pelo método experimental! Estes SC sofrerão um tratamento térmico num trabalho futuro para ver como relaxarão os iões de Fe na rede cristalina do BTO.

Designação	Fração de Fe	Dose atm/cm ²	Observações	Mass (g)
BTO \emptyset	0	0	Amostra de referência	0,1125
BTO1	0	0	Amostra medida em PFM e partiu no processo	-
BTO2	5/10 ⁴	1,3 × 10 ¹⁵	Amostra dopada com ⁵⁷ Fe	0,0918
BTO3	1/10 ³	2,5 × 10 ¹⁵	Amostra dopada com ⁵⁷ Fe	0,0798
BTO4	5/10 ³	1,3 × 10 ¹⁶	Amostra dopada com ⁵⁷ Fe	0,0811
BTO5	1/10 ²	2,5 × 10 ¹⁶	Amostra dopada com 50% de ⁵⁷ Fe e 50% de ⁵⁶ Fe	0,0982

Tabela 4.3: Conjunto monocristais de BaTiO₃

4.6 Caracterização Magnética

Além da medida feita à pastilha BTORT apresentada na figura 3.3, foram medidas curvas M-T e M-H no VSM da Universidade de Aveiro das amostras *bulk* (tabela 4.1) para se verificar se o tratamento térmico alteraria o comportamento magnético do BaTiO₃ : Fe e dos SC (tabela 4.3) para comparar o efeito do campo cristalino ferroelétrico em iões de Fe isolados. No caso particular do BTO5 foi feita também uma medida de curvas M-T e M-H no SQUID do IFIMUP.

Começando por analisar a serie de monocristais (figura 4.11)⁶ podemos verificar que a magnetização obtida em todas as amostras possui uma componente predominantemente diamagnética (linear) durante quase toda a gama de campo aplicado, porém existe um desvio deste comportamento para campos magnéticos mais baixos, o que sugere a existência de contribuições de efeitos magnéticos com suscetibilidades positivas que fazem com que por exemplo a magnetização extrapolada não seja nula na origem e exista um pequeno "cotovelo" até cerca de 2000Oe e haja uma variação do declive dos M-H com a temperatura. Uma vez que o interessa estudar é a componente de suscetibilidade posi-

Expressão	J=1/2				J=5/2			
	T=270K	T=300K	T=380K	T=400K	T=270K	T=300K	T=380K	T=400K
$\frac{B_J(5K, 10T) - B_J(T, 10T)}{B_J(5K, 10T)} \times 100\%$	2,85	2,57	2,03	1,92	5,97	5,37	4,24	4,03
$\frac{B_J(40K, 10T) - B_J(T, 10T)}{B_J(40K, 10T)} \times 100\%$	14,95	13,46	10,62	10,10	15,79	14,22	11,23	10,67
$\frac{B_J(80K, 10T) - B_J(T, 10T)}{B_J(80K, 10T)} \times 100\%$	29,69	26,72	21,10	20,05	30,10	27,09	21,40	20,33

Tabela 4.4: Percentagem do paramagnetismo da curva utilizada para retirar o diamagnetismo. Esta percentagem é calculada usando calculos teóricos da função de Brillouin para varias temperaturas e um campo de 10T.

tiva, *a priori* oriunda dos iões Fe implantados nos monocristais, é pertinente retirarmos a componente diamagnética. Para isso a metodologia clássica/imediata passa por fazer um ajuste ao declive da componente diamagnética da curva M-H medida a maior temperatura e retirar essa componente a todas as outras curvas. Este tipo de abordagem seria o ideal teoricamente uma vez que o diamagnetismo é uma propriedade atômica e de um modo geral, em primeira aproximação, não varia com a temperatura. Já outros tipos de comportamentos magnéticos, em particular o paramagnetismo (que é o comportamento previsto para estas amostras dopadas com Fe) variam muito rapidamente com a temperatura e desta forma para temperaturas elevadas como 270K e 300K componente paramagnética é praticamente insignificante quando comparada com as curvas de mais baixa temperatura.

⁶Os gráficos estão representados em emu/g para que se possa normalizar a magnetização em relação à quantidade de material e assim podemos comparar o diamagnetismo das amostras que para este tipo de normalização deveria ser igual

A diferença entre componentes paramagnéticas pode ser consultada na tabela 4.4, na qual foram feitos cálculos considerando os dois casos extremos de J , $J = 1/2$ para o caso em que apenas um elétron por unidade magnética contribuiria para o paramagnetismo e $J = 5/2$ para o caso em que os íons de Fe estão completamente isolados uns em relação aos outros e que se comportam como um PM puro. Nesta mesma tabela podemos verificar que para $5K$, mesmo que utilizemos a curva de $270K$ como curva base para retirar o DM, teremos um desvio máximo de cerca de 6%. O mesmo não se pode dizer para o caso de $40K$ e $80K$ uma vez que para estes o desvio que teremos em relação ao valor real torna-se bastante maior quando comparando o de $5K$.

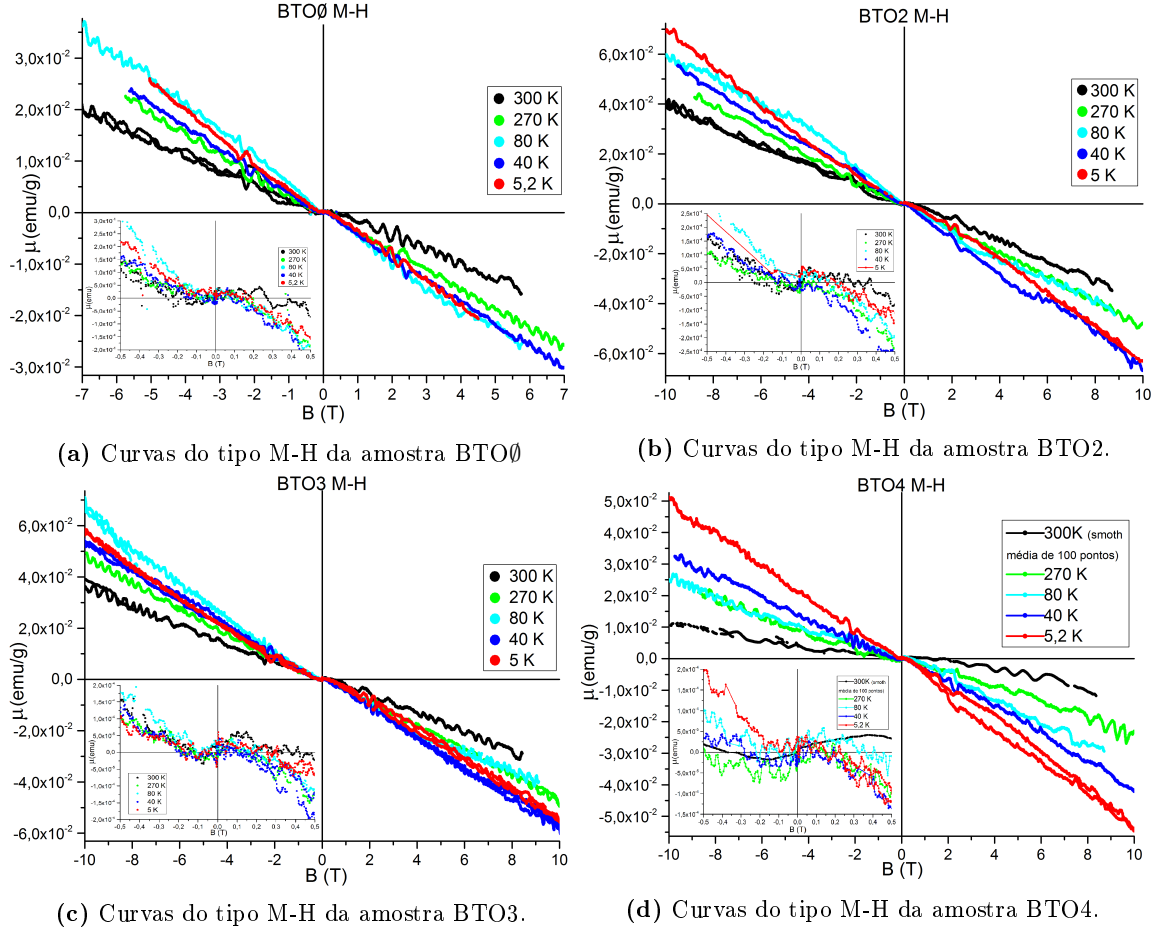


Figura 4.11: Curvas M-H dos monocristais medidos no VSM

4.6.1 Kapton um inimigo (in)visível

Olhando por exemplo para a figura 4.11a podemos verificar que o declive da curva perto dos extremos do gráfico não é o mesmo para as temperaturas mais elevadas. De facto este declive é bastante díspar apresentando aparentemente uma variação com a temperatura que para além de não ser algo expectável *a priori* tem ainda a particularidade de não mostrar nenhuma tendência com a temperatura (o declive aumenta e diminui com o aumento da temperatura). Além disso existe também um "cotovelo" na amostra BTO0 quando tal não seria previsível uma vez que este monocristal não foi dopado com Fe.

Por este motivo faz sentido refletir na metodologia utilizada na para a medição das amostras. Para o caso da medição no VSM as amostras são envolvidas por kapton e colocadas numa palhinha que por sua vez é revestida por kapton para assegurar que a amostra fique bem fixa durante a medida de moda a amostra vibrar conjuntamente com a haste do VSM e garantindo que a amostra não caia da palhinha.

Tendo em conta que estamos a trabalhar perto do limite de deteção do aparelho ($10^{-5} - 10^{-6} emu$) a presença do kapton pode não ser desprezável ainda para mais no caso dos SC, que apesar de na zona implantada possuírem uma maior concentração de íons Fe, estes estão localizados numa camada muito

pequena do SC resultando assim num número total de iões Fe algumas ordens de grandeza inferior ao das pastilhas *bulk*. Na realidade esta quantidade de Fe é tão diminuta que o momento magnético máximo oriundo do Fe calculado a partir de (1.54) para o caso dos monocristais BTO2, BTO3, BTO4 e BTO5 é $9,04 \times 10^{-6} \text{ emu}$, $1,81 \times 10^{-5} \text{ emu}$, $9,04 \times 10^{-5} \text{ emu}$ e $9,04 \times 10^{-4} \text{ emu}$ respetivamente.

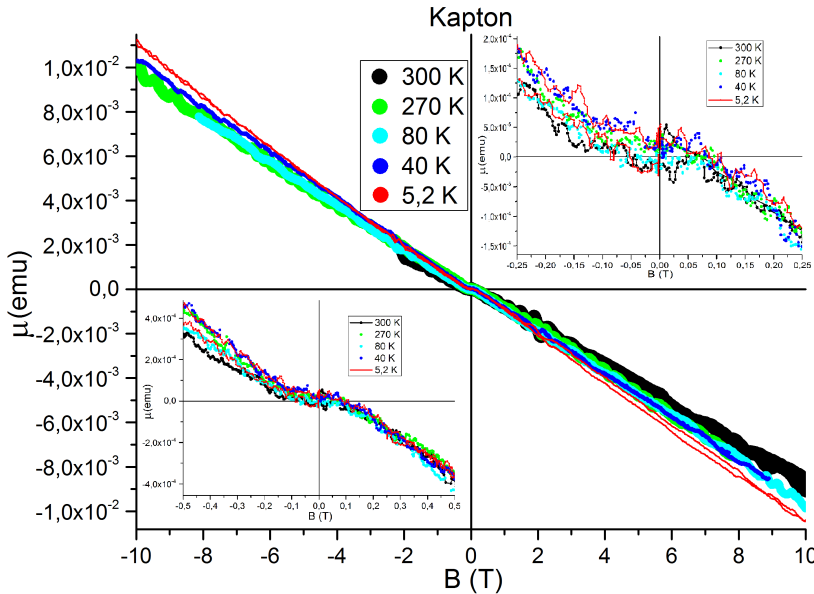


Figura 4.12: Curvas M-H do kapton medidas no VSM

um fator limitador uma vez que desta forma apenas podemos tratar os dados de amostras que foram medidas com a mesma palhinha uma vez que mesmo que utilizamos o mesmo pedaço de pastilha de BTO, o simples facto da quantidade de kapton enrolado na palhinha suporte alterar a quantidade de sinal diamagnético faz com que na hora de retirar a componentes DM apenas o possamos fazer entre curvas que saibamos que possuam a mesma quantidade de kapton.

Este pormenor obriga a que se faça a determinação da componente para cada amostra em vez de determinar uma componente diamagnética por unidade de massa geral.

Tendo em conta estes dois fatores, será apenas feita uma análise mais cuidada da amostra BTO5 uma vez que esta é a que possui maior dopagem de Fe e além disso foi medida no SQUID cujo limiar de deteção encontra-se nos 10^{-8} emu [64].

4.6.2 A amostra BTO5

Para o estudo da amostra BTO5 escolheu-se a curva de 380K para determinar o diamagnetismo e retirar essa mesma componente à curva de 5K e o resultado pode ver-se na figura 4.13b. Para campos próximos de zero podemos verificar a existência de um aumento abrupto da magnetização característico de um material FM muito mole. Este aumento brusco está presente em todas as amostras (inclusive nas amostras *bulk*) e portanto a magnetização total do BTO pode ser decomposta em várias contribuições que se podem ver na figura 4.14 onde por uma questão de simplicidade aproximou-se a contribuição característica dum FM mole a um *step*.

Uma vez que no caso da BTO5 o Fe foi implantado homogeneamente numa camada da amostra do monocristal de BTO numa concentração baixa assumiu-se à partida para a análise dos dados que os iões de Fe estariam isolados uns relativamente aos outros e portanto para tratar os dados considera-se que a curva M-H é uma Brillouin de um material PM. Porém para isso é necessário retirar o *step*, e para o fazer deslocou-se a parte à esquerda da origem para cima e a parte à direita da origem para baixo de maneira a que o declive das curvas perto do eixo coincidisse o melhor possível. Ainda assim durante o ajuste à função de Brillouin não se considerou os pontos que intercetariam a origem dando liberdade nesses intervalo para o ajuste. O resultado deste procedimento e do ajuste pode ver-se na figura 4.15.

⁷Para a medida do kapton foi preparada uma "amostra virtual", isto é, fez-se todos os procedimentos que se fizeram nas amostras utilizando o kapton, porém sem qualquer amostra física para além do kapton.

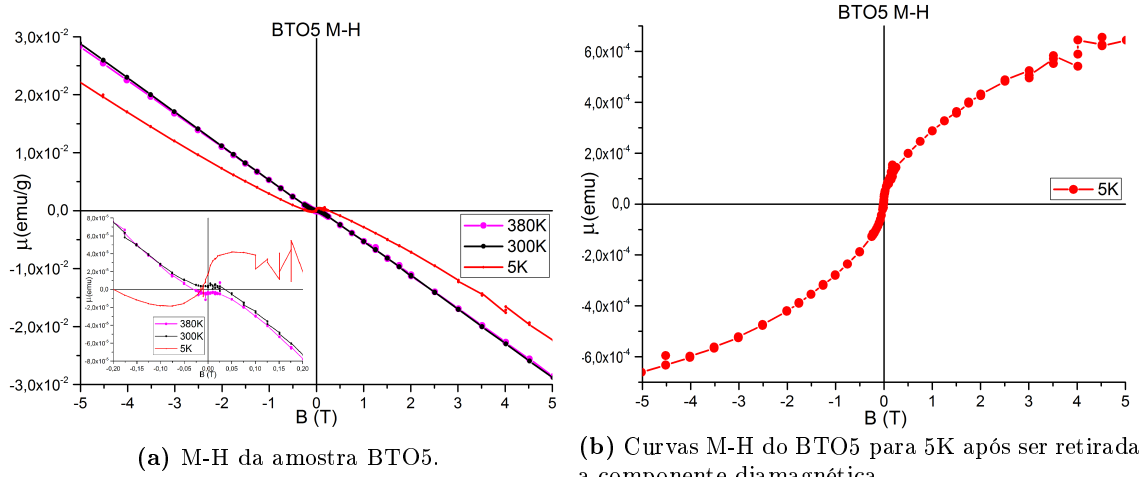
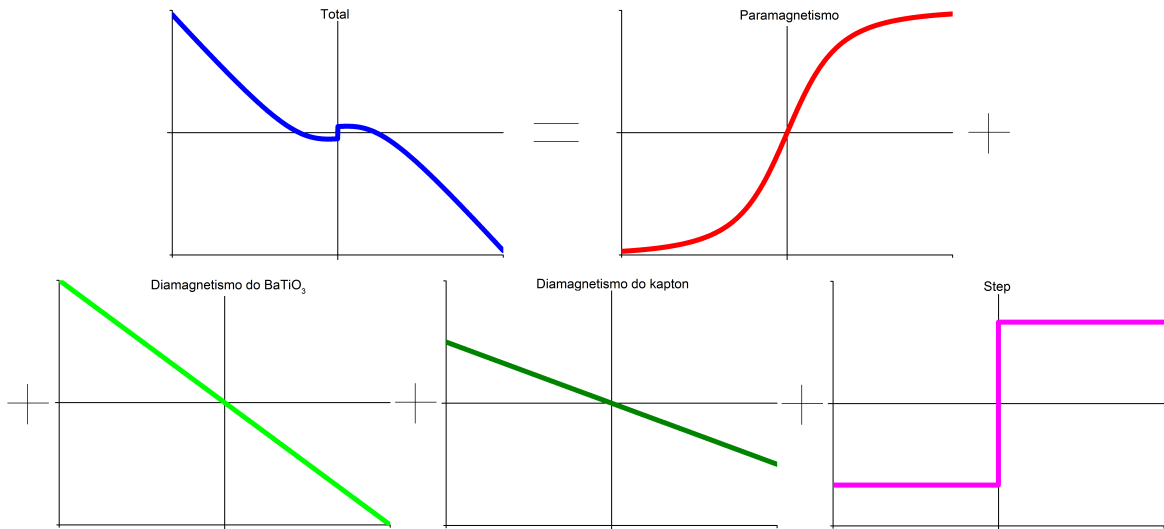


Figura 4.13: Curvas M-H do monocristal medido no SQUID



Na figura 4.15 pode ver-se também a curva de Brillouin que seria de esperar para o caso dos iões de Fe implantados no ITN estarem todos isolados. Curiosamente existem dois aspetos muito interessantes neste gráfico. O primeiro é o facto de que o ajuste tenha dado um $J = 2,495 \approx \frac{5}{2}$ característico do ião Fe^{3+} o que nos leva a pensar que realmente os iões de Fe estariam isolados uns dos outros não demonstrando qualquer tipo de efeito cooperativo. Porém este mesmo ajuste dá-nos um número total de "iões paramagnéticos" de $N = (1,40 \pm 0,05) \times 10^{16}$, o que não coincide com os $3,9 \times 10^{15}$ iões de Fe que foram implantados no ITN!

Examinando agora a curva M-T da amostra BTO5 na figura 4.16 podemos verificar que esta não possui qualquer tipo de variações bruscas na sua suscetibilidade, contrariamente ao observado na figura 3.3. Contudo pode constatar-se que a curva de suscetibilidade não tem como assintota o eixo dos xx' , tendo uma componente de magnetização positiva para além do paramagnetismo, o que no fundo não é assim tão surpreendente tendo em conta que esta curva foi medida a $100Oe$ e portanto encontra-se bem no "step" possuindo uma forte influência do mesmo. Para além desta deslocação no eixo dos yy' da suscetibilidade podemos ver uma tendência da magnetização diminuir com a temperatura de uma forma semelhante a um material FM. Assim fez-se um ajuste da curva utilizando a função de Curie-Weiss adicionado de um polinómio de primeira ordem tal como se pode ver em (4.1)

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta_P} + aT + b \quad (4.1)$$

obtendo $C = (2,34 \pm 0,04) \times 10^{-6} \text{ emuOe}^{-1} \text{K}^{-1}$, $\Theta_P = (6,36 \pm 0,17) \text{K}$, $a = (-2 \pm 2) \times 10^{-12}$ e $b = (3,61 \pm 0,07) \times 10^{-8}$. Com os parâmetros do ajuste e sabendo que a constante de Curie é dada pela equação 1.57 podemos calcular N fixando o valor de J em $J = 2,495$, obtendo assim $N = (3,23 \pm 0,21) \times 10^{17}$. Este resultado encontra-se desviado do obtido através da curva M-H em cerca de uma ordem de grandeza! Este desvio é causado por duas razões, a primeira e menos relevante é o facto da curva M-H ter sido "comprimida" em cerca de um sexto da amplitude real de modo a ignorar o *step* presente na amostra. O segundo motivo e o predominante encontra-se no facto do parâmetro Θ_P ser diferente de zero e superior à temperatura utilizada na mediação da curva M-H fazendo com que o ajuste admitindo um comportamento paramagnético puro não é válido. Todavia deve ter-se em conta que o valor $J \approx 2,5$ é um valor fiável uma vez que apesar da "rapidez" com que se atinge a saturação muda radicalmente com a existência de uma temperatura de Curie/Néel a curvatura da função de Brillouin mantém-se, sendo por isso um parâmetro robusto.

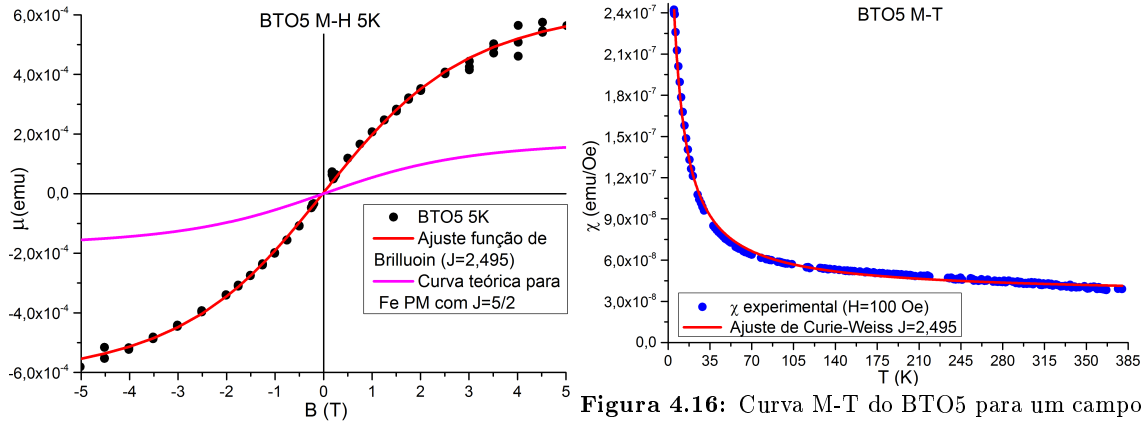


Figura 4.15: Curvas M-H do BTO5 para 5K e respetivo ajuste a uma função de Brillouin

Figura 4.16: Curva M-T do BTO5 para um campo de 100Oe. O gráfico está representado na forma de susceptibilidade para se poder fazer uma associação direta com o ajuste de Curie-Weiss

Em suma os dados induzem-nos a pensar que a maioria dos iões Fe estão a agir como iões PM isolados uma vez que $J \approx 2,5$, porém é de estranhar que o número iões magnéticos obtido através da constante de Curie do fit da figura 4.16 seja duas ordens de grandeza superior ao valor supostamente implantado. Isto só mostra que a componente aproximada a um *step* é preponderante para a magnetização da amostra, o que nos deixa num dilema, pois ficamos sem saber se: o efeito cooperativo que dá origem à temperatura de Néel (Θ_P) $T_N \approx 6,4 \text{K}$ advém de alguns iões ferro que se começaram a agregar⁸ e portanto apesar do BTO5 apenas ter uma concentração de 1% de Fe, alguns dos iões podem estar a agir cooperativamente; ou se é a entidade que provoca *step* ou outra componente magnética qualquer é responsável pela T_N . Estaria o kapton demasiado sujo com poeiras ou o próprio monocristal não está suficientemente limpo?

Existem assim demasiadas variáveis para que se possa dizer com certeza se alguma destas hipóteses está correta com os dados que possuímos (uma vez que não é possível replicar a quantidade de kapton e "sujidade" a ele associada), todavia arriscaria dizer que o kapton (e a sua "sujidade") deverá ser o causador da T_N e do excesso de momentos magnéticos!

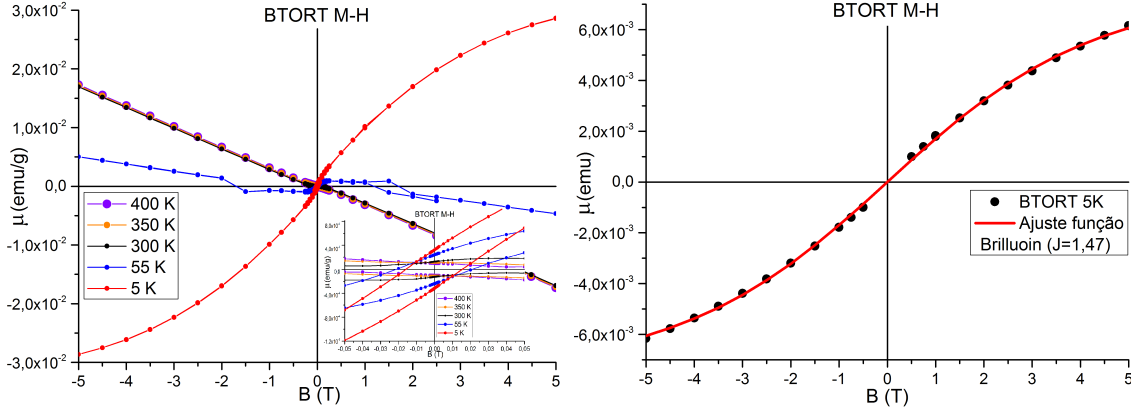
A única coisa que sabemos é que para para a BTO5 apesar da concentração local de Fe ser superior à das amostras *bulk*, não existe qualquer tipo de saltos na magnetização com a temperatura (e conseqüentemente com as mudanças de fase) na figura 4.16 o que só comprova o que foi revisto na literatura no capítulo 3.

4.7 *BaTiO₃ bulk*

Nesta secção será destacada a análise das propriedades magnéticas das pastilhas de BTO. Como se pode verificar examinando a figura 4.18 também nestas amostras existe uma componente diamagnética da mesma ordem de grandeza da que está presente nos SC (aqui também existem desvios do diamagnetismo devido ao kapton), todavia para o caso das pastilhas é facilmente observável a presença

⁸segundo a literatura para doses de Fe 5 vezes superiores existem já nanopartículas de Fe com tamanho médio de 2,6nm [92]

da componente paramagnética uma vez que apesar da concentração ser inferior à dos monocristais os iões de Fe estão espalhados por toda a pastilha e não apenas numa pequena camada (a implantação iónica é feita até cerca de 1000 de profundidade) resultando assim num número total de iões de Fe cerca duas ordens de grandeza superior aos implantados no monocristal com maior dose.



(a) Curvas do tipo M-H da amostra BTORT sem qualquer tratamento de dados. (b) Ajuste da componente "paramagnética" da amostra BTORT a 5K.

Figura 4.17: Curvas M-H e respetivo ajuste a 5K da amostra BTORT medida no SQUID pelo Doutor João Amaral.

Fixando agora a amostra BTORT cuja curva M-T se encontra representada na figura 3.3 e que serviu de motivação para a realização desta dissertação, podemos observar as suas curvas de M-H na figura 4.17a, na qual podemos constatar que para 5K existe uma forte componente com suscetibilidade positiva que domina o comportamento magnético da amostra. Um olhar mais cuidado sobre estas curvas permite-nos constatar duas situações. A primeira é a existência de histerese o que vai de encontro com a evidência de um efeito cooperativo (provavelmente fM) que esta amostra demonstra ter na figura 3.3.

A segunda é que para temperaturas elevadas ($T \geq 300K$) as curvas de M-H estão praticamente sobrepostas, algo que seria de esperar para uma situação em que o diamagnetismo é constante com a variação de temperatura, havendo apenas um pequeno desvio nas curvas de magnetização oriundo da componente de magnetização com suscetibilidade positiva que para estas temperaturas varia muito lentamente quando comparado para o caso por exemplo de $T = 5K$ o nos leva a considerar que ou existe menos quantidade de kapton ou que a partir dos 300K o diamagnetismo do kapton se mantém constante.

A quantidade de kapton ser inferior não é uma hipótese absurda uma vez que comparando o momento magnético diamagnético do BTORT quer com os SC que com as outras amostras *bulk* podemos constatar que a magnitude deste é menor⁹.

Para a obtenção da curva utilizada no ajuste paramagnético retirou-se a componente diamagnética da curva de 400K. Para além de retirar o diamagnetismo para todas as amostras *bulk* também se retirou a componente semelhante a um *step* usando a mesma metodologia utilizada para o BTO5 (apesar desta contribuição não ser tão preponderante para o as amostras *bulk* não sendo sequer visível no caso da BTO1400C).

Inspecionando a figura 4.18 podemos verificar que nos 3 primeiros tratamentos térmicos é visível uma pequena histerese para $T = 5K$ o que, tal qual no caso da figura 4.13a, é um indicador de algum tipo de efeito cooperativo magnético. Já para a amostra BTO1400C a curva de 5K apresenta um comportamento aparentemente totalmente paramagnético, isento de qualquer histerese¹⁰ De facto observando todas as curvas de magnetização das quatro amostras, algo que salta imediatamente à vista é o enorme sinal com suscetibilidade positiva da amostra BTO1400C (figura 4.18d) que nos levou a

⁹ Esta diminuição da quantidade de kapton pode dever-se ao facto de que o *setup* experimental do SQUID é ligeiramente diferente não sendo necessário tanto kapton na preparação das amostras para a medição da magnetização

¹⁰ Para todas as amostras a medição da curva M-H foi feita de modo a verificar a existência de histerese para 5K contudo o mesmo pode não ter sido feito para outras temperaturas devido a uma questão de gestão do tempo da medida.

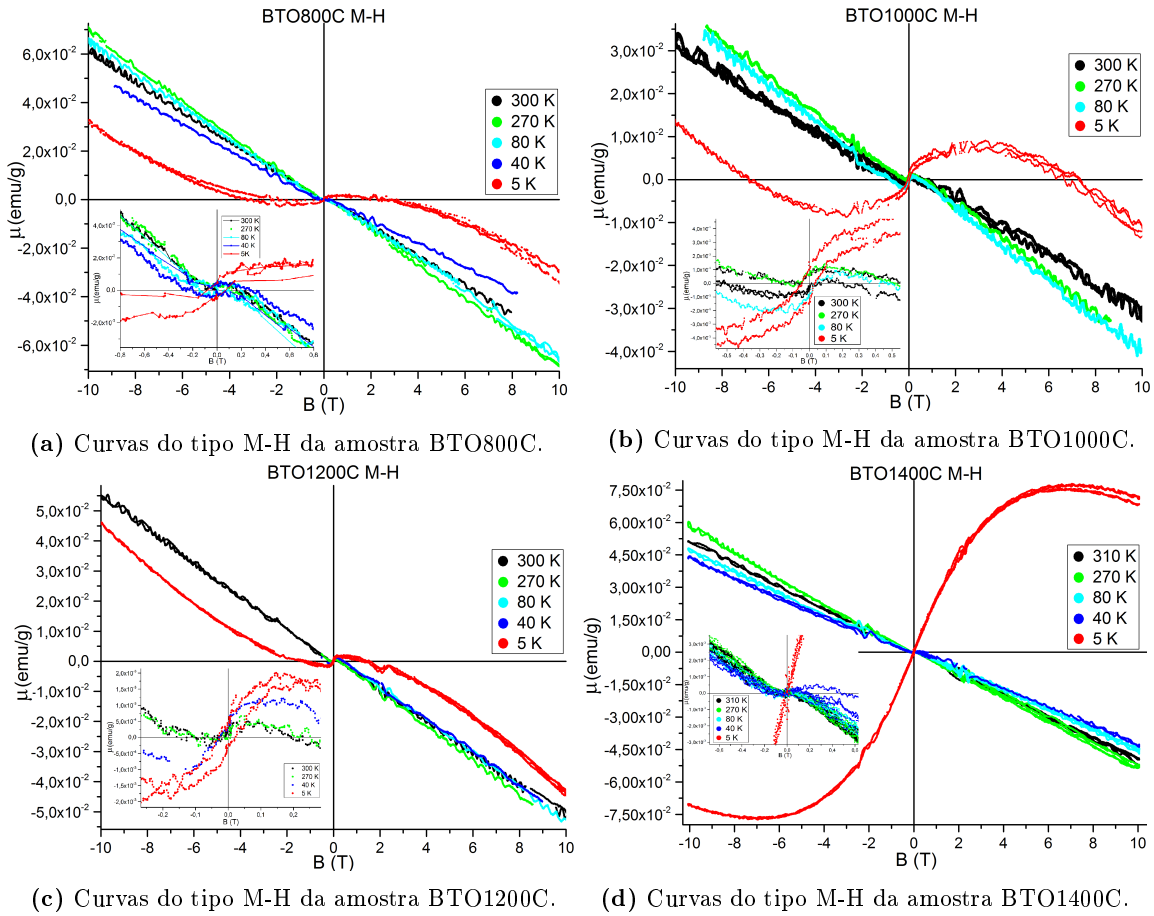


Figura 4.18: Curvas M-H das pastilhas *bulk* com tratamento térmico adicional medidas no VSM

pensar que todos os íons de Fe presentes na amostra estariam completamente isolados em relação aos outros apresentando uma Brillouin semelhante à obtida na figura 4.15 com $J \approx \frac{5}{2}$.

Fez-se um ajuste a uma função de Brillouin para as curvas M-H vistas na figura 4.18. Para retirar a componente de todas as amostras determinou-se o diamagnetismo da curva de 270K em todas as amostras e retirou-se essa componente à curva de 5K das respetivas amostras. O motivo pelo qual se escolheu a curva de 270K e não a de 300K deve-se ao facto desta última possuir um comportamento que se afasta mais do DM demonstrado para as outras temperaturas tal como se pode ver nas figuras 4.12 e 4.11a.

Na figura 4.19 estão representadas as curvas correspondentes ao comportamento "paramagnético" das amostras *bulk* com tratamento térmico adicional e respetivos ajustes à função de Brillouin cujos parâmetros podem ser consultados na tabela 4.5. Mais uma vez considerou-se um comportamento PM para o ajuste das curvas de M-H para a determinação de J uma vez que a histerese presente na amostra é extremamente pequena e desta forma podemos determinar aproximadamente a curvatura do comportamento magnético à semelhança do que foi feito para a BTO5.

Para além das curvas M-H também foram medidas curvas M-T (figura 4.20) para se poder comparar o comportamento da magnetização destas com o comportamento apresentado na figura 3.3. Os dados obtidos através do VSM sofreram um *smooth* fazendo uma média de 200 pontos para aproveitar a elevada estatística desta medida e minimizar o ruído tal como se pode observar na figura 4.20a. A escolha de 200 pontos deve-se ao facto de cada curva ter cerca de 12000 pontos que dividindo por 300/5 nos dá uma média de 200 pts por cada 5K.

À primeira vista poderíamos ser tentados a dizer que efetivamente perto das transições de fase do BTO existem mudanças abruptas da magnetização, contudo uma observação mais cuidada leva-nos a coligir que na realidade essas oscilações nada mais são do que ruído.

O que nos levou a suspeitar que estas variações bruscas de amplitude não poderiam estar relaci-

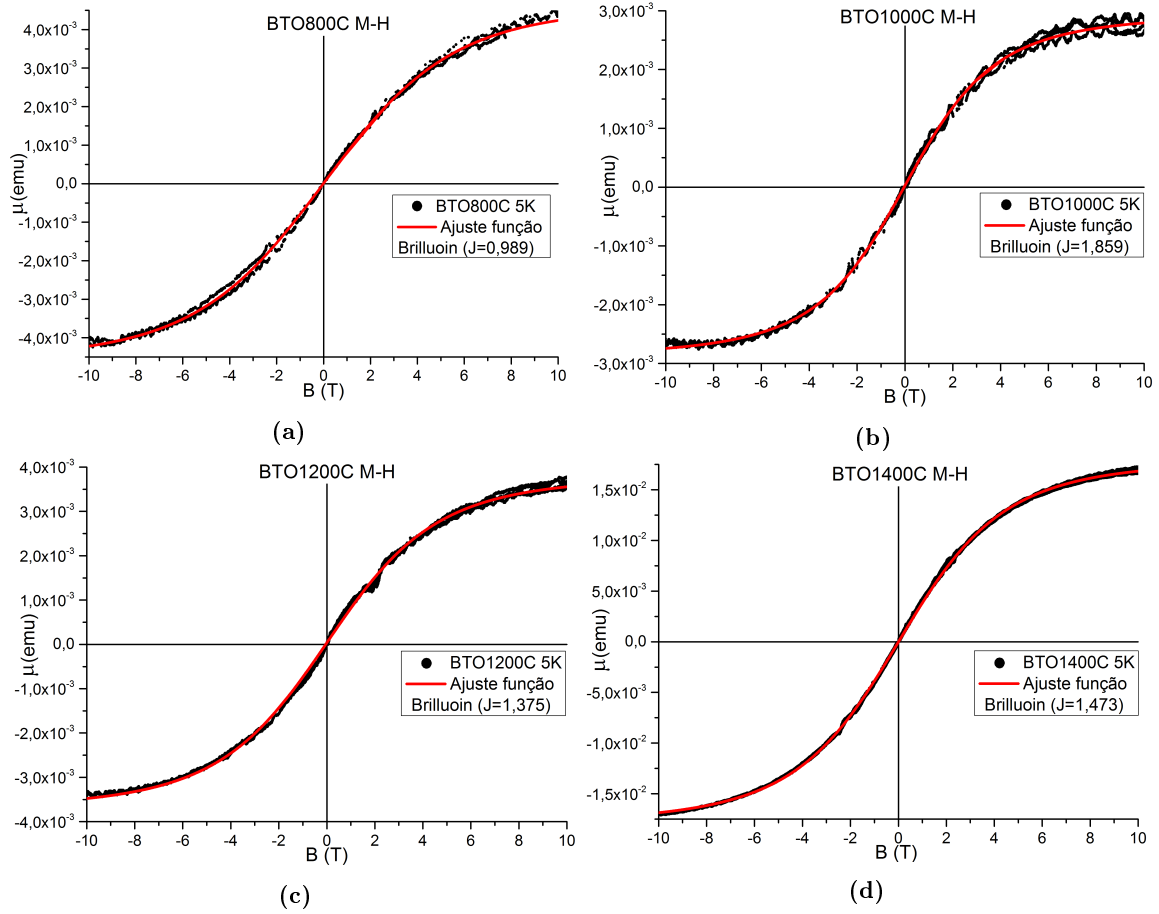


Figura 4.19: Curvas M-H 'paramagnéticas' a 5K das pastilhas *bulk* com tratamento térmico adicional e respectivos ajustes

onadas com as transições do BTO foi o facto de que estas variações também estavam presentes para o BTO \emptyset que estaria teoricamente livre de quaisquer iões de Fe. Além disso fazendo o mesmo tipo de medida mas para um campo diferente deixamos de verificar essas variações bruscas na amplitude como se pode verificar na figura 4.20e. Mas a *piece de resistance* deste argumento encontra-se na existência deste mesmo tipo de comportamento no kapton (figura 4.20f) e numa medida da palhinha sem qualquer amostra (4.21b).

Segundo estas circunstâncias decidiu-se fazer um ajuste de Curie-Weiss para a amostra de BTO1400C (segundo (4.1)) uma vez que esta amostra possui bastante mais sinal magnético dominando o ruído visível para as outras amostras. Os resultados do ajuste de Curie-Weiss da figura 4.21a encontram-se resumidos na tabela 4.5

A tabela 4.5 concentra grande parte da informação magnética obtida durante a realização desta dissertação. Na coluna relativa ao número quântico J obtido através dos ajustes à função de Brillouin podemos verificar que para o caso de todas as amostras *bulk* o valor afasta-se significativamente do valor característico do ião de Fe isolado (admitindo o *quenching* orbital uma vez que o Fe é um metal de transição 3d) o que nos leva a concluir que os iões de Fe presentes nas amostras estão ligados muito provavelmente aos oxigénios, sendo que a unidade magnética (u.m.) deverá ser algum tipo de óxido de Fe agregado em pequenos *clusters*. De facto as amostras BTORT, BTO1200C e BTO1400C possuem todas sensivelmente o mesmo número quântico e portanto a unidade magnética deverá ser a mesma. Já a BTO1000C e a BTO800C apresentam um desvio um pouco mais significativo do número quântico porém temos que nos lembrar que dada a existência de kapton na medição, o diamagnetismo não foi tirado de forma perfeita o que afetará um pouco o declive da magnetização e automaticamente o valor de J , assim como o valor da magnetização de saturação, justificando assim eventuais desvios do número de iões. Na realidade se inspecionarmos bem a tabela 4.5 podemos verificar que para o caso da

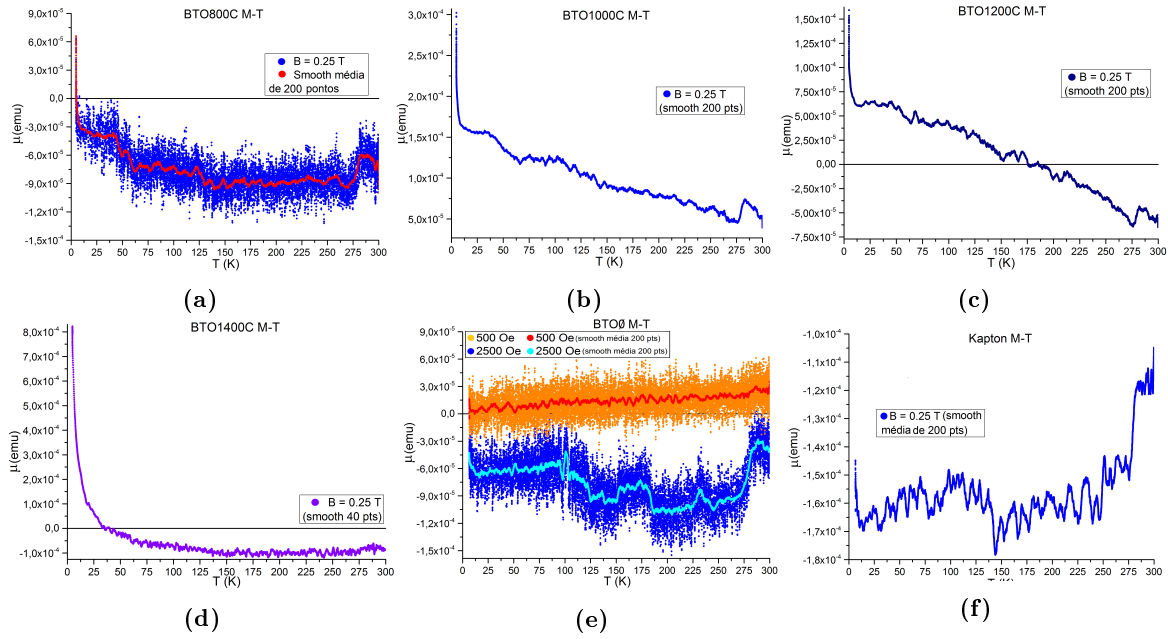
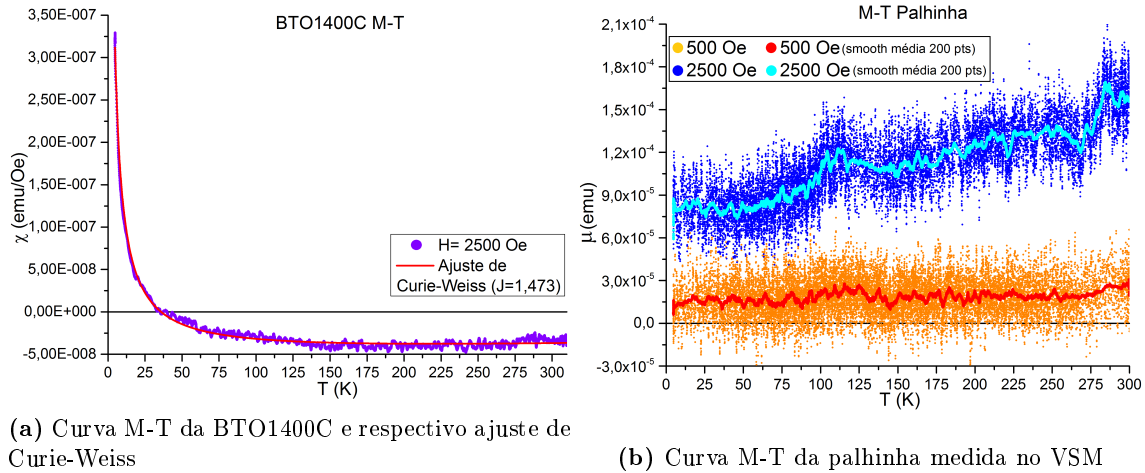


Figura 4.20: Curvas M-T medidas no VSM



(a) Curva M-T da BTO1400C e respectivo ajuste de Curie-Weiss

(b) Curva M-T da palhinha medida no VSM

Figura 4.21

BTO1000C existe um déficit na concentração de ferro calculada mas um excesso do valor de J (quando comparado com as outras amostras e principalmente quando comparado com a amostra medida no SQUID), o que poderá querer dizer que o declive do diamagnetismo retirado não era suficientemente elevado resultado assim neste desvio dos parâmetros do fit). Um raciocínio análogo pode ser feito em relação a BTO800C.

Curiosamente o elevado valor de magnetização amostra BTO1400 não corresponde à situação na qual os íons de Fe estão completamente isolados. Ainda assim a temperatura de Néel obtida através do ajuste de Curie-Weiss é extremamente pequena o que leva a crer que seja qual for a unidade magnética em causa, esta encontra-se diluída ao longo da amostra de tal forma que as u.a. estão praticamente isoladas entre si.

O elevado valor de magnetização deve-se ao elevado número de u.m. que segundo os ajustes de Brillouin e Curie-Weiss é superior ao número de íons que deveriam estar presentes nesta amostra tendo em conta os resultados obtidos pela análise de PIXE e portanto suspeita-se que a amostra terá sido contaminada com algum tipo de material paramagnético.

Na figura 4.22 podemos ver todas as curvas M-H com devido tratamento de dados para 5K assim como duas curvas teóricas de Brillouin utilizando o número de átomos medido em PIXE e $J = 5/2$ e

Amostra	Valores espectáveis			Ajuste de Brillouin (5K)			Ajuste de Curie-Weiss	
	J	N atm de Fe	Concentração de Fe	J	N (u.m.)	Concentração da u.m.	N (u.m.)	Θ_p
BT05	5/2	$3,9 \times 10^{15}$	1%	$2,49 \pm 0,07$	$(1,40 \pm 0,05) \times 10^{16}$		$(3,23 \pm 0,21) \times 10^{17}$	$6,36 \pm 0,17$
BTORT		$1,98 \times 10^{17}$	113 ppm	$1,47 \pm 0,05$	$(2,86 \pm 0,12) \times 10^{17}$	164 ppm	$(2,53 \pm 0,22) \times 10^{17}$	
BTO800C		$1,69 \times 10^{17}$	113 ppm	$0,99 \pm 0,01$	$(2,49 \pm 0,01) \times 10^{17}$	167 ppm		
BTO1000C		$1,38 \times 10^{17}$	113 ppm	$1,86 \pm 0,01$	$(8,36 \pm 0,04) \times 10^{16}$	68 ppm		
BTO1200C		$1,79 \times 10^{17}$	113 ppm	$1,38 \pm 0,01$	$(1,46 \pm 0,01) \times 10^{17}$	92 ppm		
BTO1400C		$2,01 \times 10^{17}$	113 ppm	$1,47 \pm 0,01$	$(6,49 \pm 0,01) \times 10^{17}$	365 ppm	$(6,48 \pm 0,04) \times 10^{17}$	$0,57 \pm 0,03$

Tabela 4.5: Resumo dos parâmetros obtidos através do ajuste os dados experimentais utilizando curvas de Brillouin e Curie-Weiss. O erro associado aos parâmetros é referente ao ajuste.

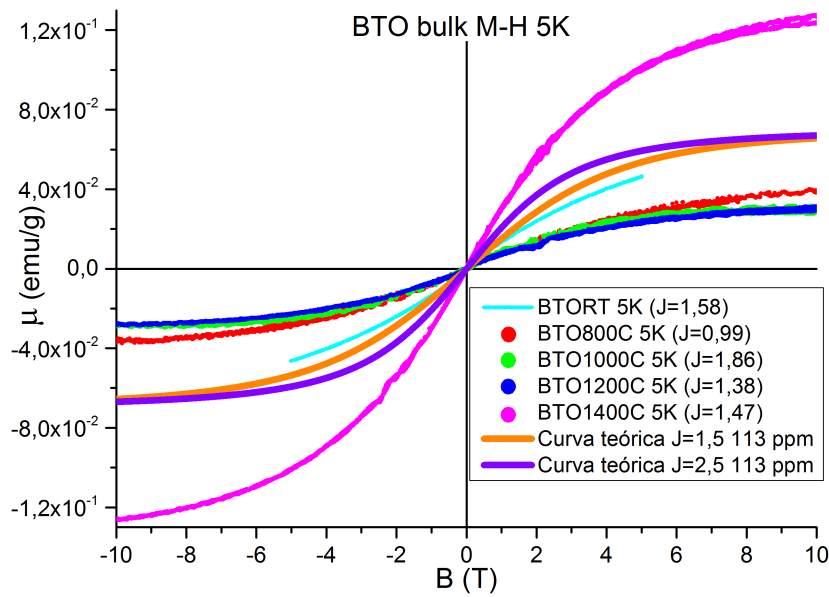


Figura 4.22: Curvas M-H a 5K com tratamento de dados para todas as amostras e curvas teóricas para $J = \frac{5}{2}$ e $J = \frac{3}{2}$

$J = 3/2$ como números quânticos.

Devemos ter em conta também que para o caso do BTORT a curva M-T da figura 3.3 possui um comportamento característico de algum ordenamento magnético e por isso o ajuste de Curie-Weiss foi limitado ao intervalo $5K < T < 25K$ e o ajuste de Brillouin poderá não ser válido para determinar a quantidade da unidade magnética. O máximo a 57K poderá ser característico de algum O_2 que tenha ficado na superfície da amostra.

Capítulo 5

Conclusões

No início desta dissertação tomou-se como ponto de partida a existência de comportamentos magnéticos anómalos numa amostra de BaTiO_3 que consistiam na existência de uma suscetibilidade positiva e variações abruptas que ocorriam perto dos 325K e dos 373K. Depois de se fazer uma análise por PIXE e encontrar-se uma concentração de cerca de 113ppm de Fe sugeriu-se que estas mudanças abruptas da magnetização poderiam estar associadas às transições de fase do BTO apesar destas "descontinuidades" não coincidirem com as temperaturas tabeladas para qualquer mudança de fase do BTO.

No decorrer desta dissertação verificou-se que tal hipótese nunca tinha sido observada na literatura mesmo para concentrações de Fe diluto várias ordens de grandeza superiores aos 113ppm. Para além disso considerando correta ideia inicial, seria incrível como uma quantidade tão diminuta de Fe pudesse ser sensível às transições elétricas/estruturais do BTO e que portanto seriam necessárias condições muito especiais para que tal acoplamento magnetoelétrico acontecesse. Uma ideia inicial era que a presença dos átomos de Fe nas fronteiras de grão pudesse estar associado a este acoplamento.

Para testar estas conjecturas prepararam-se várias pastilhas de BTO usando o pó na sua forma inicial, mudando apenas o tipo de tratamento térmico para que pudéssemos verificar o efeito da alteração dos grãos na magnetização. Por outro lado, numa abordagem complementar, doparam-se monocristais com iões Fe em várias concentrações para se verificar a resposta do BTO:Fe na ausência de fronteiras de grão. Usou-se o isótopo ^{57}Fe para possibilitar a utilização da espectroscopia de Mössbauer.

Através da caracterização estrutural das pastilhas bulk pudemos verificar que as mudanças abruptas da magnetização apenas ocorrem nas temperaturas nas quais existem as transições de fase estruturais/elétricas completas. Esta conclusão é suportada principalmente no facto de utilizando espectroscopia de Raman o modo de vibração de 485 cm^{-1} (característico da fase ortorrômbica) desaparecer completamente perto dos 320K e o modo de 520 cm^{-1} apresentar descontinuidades a 330K e 380K.

Constatamos da pior maneira que a presença do kapton não é desprezável nas medidas de magnetização, especialmente quando estamos a trabalhar com sinais magnéticos da ordem dos 10^{-5} emu , o que nos levou a ter algumas dificuldades em retirar a componente diamagnética das curvas de magnetização das amostras, principalmente para o caso dos mono-cristais. Este ensaio alerta-nos para que em trabalhos futuros utilizemos o mínimo de kapton possível e para o caso de amostras com tão pouco sinal se faça um estudo preferencial no SQUID, uma vez que alguma da informação acabou por não ser utilizada por ser inconclusiva dada a falta de confiança dos sinais tão perto do limite inferior de deteção do VSM.

Ainda assim pudemos verificar que para o caso das amostras bulk, apesar de não termos curvas M-T com sinal suficiente para todas as amostras (algo que se poderá contornar futuramente aumentando o campo magnético aplicado), pudemos averiguar através das curvas M-H que todas as amostras bulk possuem um composto magnético com um momento angular magnético $J \approx 3/2$. Tendo em conta que a concentração de compostos magnéticos obtidos para cada ajuste das amostras *bulk* é tão próximo do valor de iões Fe detetados pelo PIXE (exceto no caso da BTO1400C) somos levados a concluir que muito provavelmente esse composto magnético seja um óxido de Fe do tipo $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{X}_z$ com $x = 1$.

Já no caso do do BTO5, apesar das dificuldades levantadas pela presença do kapton, a curvatura da curva de Brillouin leva-nos a um $J = 5/2$ o que nos leva a crer que os iões de Fe presentes neste mono-

crystal se encontram isolados. Além disso a curva M-T mostra-se insensível às transições de fase do BTO, logo provavelmente o papel dos grãos é realmente importante no acoplamento magnetoelétrico.

Assim o composto magnético presente deve encontrar-se junto aos grãos, agregado em pequenos *clusters* que interagem entre si resultando num efeito cooperativo fM tal como se pode ver pela análise da curva M-T da BTORT e das curvas M-H de todas as amostras uma vez que todas apresentam histerese exceto a BTO1400C. Esta última amostra não mostra qualquer tipo de histerese nas curvas de M-H algo que é corroborado pela curva M-T que, para além de apresentar uma temperatura de Néel muito próxima de zero, não apresenta qualquer descontinuidade na magnetização. Assim sendo apesar dos iões de Fe terem formado óxidos de Fe, estes devem encontrar-se diluídos pela amostra devido ao tratamento térmico que sofreu. Usando a técnica de XRD e respetivos ajustes de Rietveld, assim como a técnica de SEM e EDS pudemos observar que efetivamente houve mudanças no tipo de grão.

O acoplamento multiferroico entre um material ferroelétrico e um material magnético não é inédito, aliás a criação de multiferroicos compostos é uma abordagem bastante recorrente como é o caso de por exemplo a deposição de filmes de $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ em substratos de $BaTiO_3$ (001) [93] e Fe_3O_4 no mesmo tipo de substrato [94] mostra exatamente uma sensibilidade da magnetização perante as transições de fase elétricas do BTO. Todavia deve ter-se em conta que para estes materiais compósitos estamos a falar de duas interfaces com dimensões dentro da mesma ordem de grandeza e cujo acoplamento se dá através efeitos de tensão entre as redes cristalinas (efeitos piezoelétricos e magnetostrições).

O efeito ME presente nas amostras de BTO estudadas nesta dissertação deve ocorrer de forma análoga ao que é reportado por C. Vaz *et al*[94], porém a interface serão as fronteiras de grão nas quais os *clusters* se acumularão resultando num efeito de interfaces semelhante ao que aconteceu com os filmes finos.

No fim desta dissertação podemos dizer que este $BaTiO_3 : Fe$ é um multiferroico nada convencional uma vez que através do efeito ME o Fe pode ser utilizado como uma sonda multiferroica utilizável no estudo magnético de transições de fase elétricas do $BaTiO_3$!

Como trabalho futuro faz todo o sentido fazer estudos complementares como por exemplo espectroscopia de Mössbauer (a realizar em colaboração com KU Leuven) e PAC para determinarmos a natureza magnética local do composto magnético envolvido no acoplamento ME e assim compreender os mecanismos envolvidos.

Bibliografia

- [1] J. Stöhr and H. Siegmann, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer series in solid-state sciences, Springer, 2007.
- [2] D. Mattis, *The theory of magnetism made simple: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods*. World Scientific, 2006.
- [3] J. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, 2010.
- [4] R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands, "The feynman lectures on physics, vol. 2," 1977.
- [5] E. Purcell, *Electricity and Magnetism*. No. vol. 2 in Berkeley Physics Course, Vol. 2, McGraw Hill Book Company, 1985.
- [6] R. B. Goldfarb *et al.*, "Units for magnetic properties," *NBS*, March 1985.
- [7] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. International Series of Monographs on Physics, Clarendon Press, 2000.
- [8] S. Blundell and D. Thouless, *Magnetism in condensed matter*, vol. 1. Oxford University Press New York, 2001.
- [9] N. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [10] K. Yosida, *THEORY OF MAGNETISM : Edition en anglais*. Solid-state sciences, Springer, 1996.
- [11] D. Mattis, *The theory of magnetism: an introduction to the study of cooperative phenomena*. Harper's physics series, Harper & Row, 1965.
- [12] B. Claude Cohen-Tannoudji, *Quantum Mechanics Volume 1*. Hermann.
- [13] P. Hatton *et al.*, "Resonant soft X-ray scattering new probe of charge, spin and orbital ordering in the manganites," *JMMM*, vol. 290, pp. 891–897, 2005.
- [14] M. A. Ruderman *et al.*, "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons," *PR*, vol. 96, no. 1, p. 99, 1954.
- [15] K. Yosida, "Magnetic properties of Cu-Mn alloys," *PR*, vol. 106, pp. 893–898, Jun 1957.
- [16] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics*. No. vol. 5, Elsevier Science, 1996.
- [17] J. C. d. S. Amaral, "Modelização e estudo experimental de Óxidos multiferrícos," *PhD Thesis*, 2009.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Third Edition. New York, 1966.
- [19] K. Rabe, C. Ahn, and J. Triscone, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Topics in applied physics, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2007.
- [20] N. Spaldin *et al.*, "Multiferroics: Past, present, and future," *Phys. Today*, vol. 63, pp. 38–43, 2010.
- [21] V. Wadhawan, "Ferroelasticity," *Bulletin of Materials Science*, vol. 6, no. 4, pp. 733–753, 1984.
- [22] W. Eerenstein *et al.*, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [23] N. Spaldin *et al.*, "Multiferroics: Past, present, and future," *Phys. Today*, vol. 63, pp. 38–43, 2010.
- [24] D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects," *Physics*, vol. 2, no. 20, pp. 1–8, 2009.
- [25] C. Vaz *et al.*, "Magnetolectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures," *Adv. Mat.*, vol. 22, no. 26-27, pp. 2900–2918, 2010.
- [26] L. Landau, E. Lifshitz, and L. Pitaevskii, "Electrodynamics of continuous media, volume 8 of course of theoretical physics," 1984.
- [27] W. Brown Jr *et al.*, "Upper bound on the magnetoelectric susceptibility," *PR*, vol. 168, no. 2, p. 574, 1968.
- [28] W. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover phoenix editions, Dover Publications, 2004.
- [29] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Books on Physics Series, Dover, 1994.
- [30] T. University, "The laue equations," http://capsicum.me.utexas.edu/ChE386K/html/laue_equations.htm. [Online; accessed 10-Agosto-2013].
- [31] L. S. University, "X-ray reflection in accordance with bragg's law," http://en.wikipedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.svg. [Online; accessed 10-Agosto-2013].
- [32] D. Dyson *et al.*, *X-ray and electron diffraction studies in materials science*. Matsci Series, Maney for the Institute of Materials, Minerals, and Mining, 2004.
- [33] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*. Wiley, 2008.
- [34] A. Patterson, "The scherrer formula for x-ray particle size determination," *PR*, vol. 56, no. 10, p. 978, 1939.
- [35] B. A. Hunter *et al.*, "A computer program for rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns," *ANSTO*, 1998.
- [36] J. R. Carvajal, "Introduction to the program fullprof," *Laboratoire Léon Brillouin*.
- [37] R. Young, *The Rietveld Methods*. IUCr monographs on crystallography, Oxford University Press on Demand, 1995.
- [38] U. o. L. Birkbeck College, "Powder diffraction on the web," <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/refine1/refind.htm>. [Online; accessed 25-July-2013].
- [39] B. H. Toby, "R factors in rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder diffraction*, vol. 21, no. 1, p. 67, 2006.
- [40] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [41] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, and G. van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. Wiley, 2008.
- [42] A. Clarke and C. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*. CRC Press/Woodhead Pub., 2002.
- [43] J. Bozzola and L. Russell, *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists*. Jones and Bartlett series in biology, Jones and Bartlett, 1999.
- [44] F. Colledge, "Nanotechnology and engineering," <http://fgamedia.org/faculty/rdcormia/NAN053/SEM.htm>. [Online; accessed 05-Agosto-2013].
- [45] M. Evaluation and I. Engineering, "Scanning electron microscopy," <http://mee-inc.com/sem.html>. [Online; accessed 05-Agosto-2013].
- [46] U. de Aveiro, "Equipamentos integrados na rede e sua utilização," <http://www.ua.pt/demac/pagetext.aspx?id=7327>. [Online; accessed 03-November-2013].
- [47] H. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Springer, 2010.
- [48] D. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Education, Limited, 2012.
- [49] J. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, 1962.
- [50] L. Landau and E. Lifshitz, *The Classical Theory of Fields*. No. vol. 2 in Course of theoretical physics, Butterworth-Heinemann, 1975.
- [51] M. H. Kabir, "Particle induced x-ray emission (pixe) setup and quantitative elemental analysis," *PhD Thesis*, 2007.
- [52] S. A. Johansson *et al.*, "Analytical application of particle induced x-ray emission," *NIM*, vol. 137, no. 3, pp. 473–516, 1976.
- [53] J. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, 2003.
- [54] Moxfyre, "Raman energy levels," http://en.wikipedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.svg. [Online; accessed 10-Agosto-2013].
- [55] C. Limited, "High field measurement system user manual," pp. 287–386, 2007.
- [56] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [57] i3N, "Research facilities | vibrating sample magnetometer (vsm)," <http://www.i3n.org/Facility.aspx?id=37>. [Online; accessed 03-November-2013].
- [58] J. Clarke and A. Braginskii, *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*. No. vol. 1, Wiley, 2006.
- [59] P. Ripka, *Magnetic sensors and magnetometers*. Artech House remote sensing library, Artech House, 2001.
- [60] T. Ryhänen *et al.*, "Squid magnetometers for low-frequency applications," *Journ. of Low Temp. Phys.*, vol. 76, no. 5-6, pp. 287–386, 1989.
- [61] A. Barone and G. Paternò, *Physics and applications of the Josephson effect*. UMI Out-of-Print Books on Demand, Wiley, 1982.
- [62] S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*. Series in Sensors, Taylor & Francis, 2011.
- [63] C.-x. Fan, "Dispersive-mode theory for the high-temperature rf superconducting quantum interference device," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 2041–2045, Feb 1990.
- [64] A. Pereira, "Squid magnetometer," <http://faraday.fc.up.pt/ifimup-in/facilities-folder/squid-magnetometer>. [Online; accessed 03-November-2013].
- [65] J. Gonzalo and B. Jiménez, *Ferroelectricity: The Fundamentals Collection*. Wiley, 2008.
- [66] E. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. International series of monographs on physics, OUP Oxford, 1977.
- [67] J. Akimoto *et al.*, "Refinement of hexagonal BaTiO₃," *Acta Crystallographica Section C*, vol. 50, no. 2, pp. 160–161, 1994.
- [68] B. A. Wechsler *et al.*, "Defect properties and the photorefractive effect in barium titanate," *Materials for Nonlinear Optics*, p. 394, 1991.
- [69] R. Pazik *et al.*, "Synthesis, structure and magnetic properties of BaTiO₃ nanoceramics," *CPL*, vol. 452, no. 1, pp. 144–147, 2008.
- [70] R. Mangalam *et al.*, "Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO₃," *Solid State Communications*, vol. 149, no. 1, pp. 1–5, 2009.
- [71] A. E. S. Fenta, "Modelização e estudo experimental de Óxidos multiferrícos," *Master Thesis*, 2012.
- [72] Z. Zhang, J. Hu, Z. Xu, H. Qin, L. Sun, F. Gao, Y. Zhang, and M. Jiang *Solid State Sciences*, vol. 13, no. 7, pp. 1391 – 1395, 2011.
- [73] L. Pereira *et al.*, "Practical limits for detection of ferromagnetism using highly sensitive magnetometry techniques," *JPD*, vol. 44, no. 21, p. 215001, 2011.
- [74] S. Ray *et al.*, "High temperature ferromagnetism in single crystalline dilute Fe-doped BaTiO₃," *PRB*, vol. 77, no. 10, p. 104416, 2008.
- [75] H. Liu *et al.*, "Intrinsic M in BaTiO₃ with M trans. element dopants (Co, Cr, Fe) synthesized by sol-precipitation method," *JAP*, vol. 109, p. 07B516, 2011.
- [76] F. Lin *et al.*, "Effects of doping site and pre-sintering t on ms and M properties of Fe:BaTiO₃ ceramics," *Physica B*, vol. 407, no. 3, pp. 451–456, 2012.
- [77] F. Lin *et al.*, "Influence of doping concentration on room-temperature ferromagnetism Fe-doped BaTiO₃ ceramics," *JMMM*, vol. 320, no. 5, pp. 691–694, 2008.
- [78] F. Lin *et al.*, "Effect of annealing atmosphere on magnetism for Fe-doped BaTiO₃ ceramic," *Physica B*, vol. 403, no. 17, pp. 2525–2529, 2008.
- [79] Z. Guo *et al.*, "Structural, magnetic and dielectric properties of Fe-doped BaTiO₃ solids," *MPLB*, vol. 26, no. 09, 2012.
- [80] B. Xu *et al.*, "Room-temperature ferromagnetism and ferroelectricity in Fe-doped BaTiO₃," *PRB*, vol. 79, no. 13, p. 134109, 2009.
- [81] G. Godefroy *et al.*, "Crystal growth and characterization of two kinds of Fe doped BaTiO₃ single crystals," *Ferroelectrics*, vol. 37, no. 1, pp. 725–728, 1981.
- [82] A. Jana *et al.*, "Dielectric behavior of Fe-ion-doped BaTiO₃ nanoparticles," *JAP*, vol. 97, no. 4, pp. 044311–044311, 2005.
- [83] R. Maier *et al.*, "Ferroelectricity and ferrimagnetism in iron-doped BaTiO₃," *APL*, vol. 78, no. 17, pp. 2536–2538, 2001.
- [84] P. Joy *et al.*, "The relationship between fc and zfc susceptibilities of some ordered magnetic systems," *JPCM*, vol. 10, no. 48, p. 11049, 1998.
- [85] P. Joy *et al.*, "Comparison of the ZFC magnetization behavior of some fm and fm systems," *JMMM*, vol. 218, no. 2, pp. 229–237, 2000.
- [86] B. Chen *et al.*, "Thermal stability and phase transformation of Ba₂TiO₄," *Phase Transitions*, vol. 86, no. 4, pp. 380–390, 2013.
- [87] A. V. Polotai *et al.*, "Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 288, no. 1, pp. 93–102, 2003.
- [88] C. Randall *et al.*, "History of the first ferroelectric oxide, batio₃," *Web Source*, 2004.
- [89] M. Frey *et al.*, "The role of interfaces on grain size effect on the de properties for FE BTO ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 206, no. 1, pp. 337–353, 1998.
- [90] X. Deng *et al.*, "Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering," *JACS*, vol. 89, no. 3, pp. 1059–1064, 2006.
- [91] P. Dabal *et al.*, "Phase transitions in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics," *Ferroelectrics Letters Section*, vol. 29, no. 3-4, pp. 1–10, 2002.
- [92] R. Borges *et al.*, "Influence of structural transitions of BaTiO₃ on the m prop. of Fe np," in *Journ. of Phys.: Conf. Ser.*, vol. 200, p. 072014, IOP Publish., 2010.
- [93] M. K. Lee *et al.*, "Strain modif. of epitaxial perovskite ox. tf using structural transitions of fe BaTiO₃ substrate," *APL*, vol. 77, no. 22, pp. 3547–3549, 2000.
- [94] C. Vaz *et al.*, "Magnetic anisotropy modulation of magnetite in Fe₃O₄/BaTiO₃ epitaxial structures," *APL*, vol. 94, no. 2, pp. 022504–022504, 2009.