



Universidade de
Aveiro
Ano 2015

Departamento de Física

**Marina Manuela Vieira
Peixoto**

**Preparação e caracterização de fibras e nanotubos
de BiFeO_3 , FeNbO_4 e LaCoO_3**



**Marina Manuela Vieira
Peixoto**

**Preparação e caracterização de fibras e nanotubos
de BiFeO_3 , FeNbO_4 e LaCoO_3**

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 Prof. Doutor Manuel Pedro Graça, Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Prof.^a Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Prof. Doutor Mário de Souza Reis Júnior, professor Adjunto do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos pelo incansável apoio.

o júri

Presidente

Prof.^a Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro

Professora Associada, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Manuel Pedro Graça

Investigador auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Professor Doutor Manuel Graça pela possibilidade que me deu em realizar este trabalho, por ter feito deste um trabalho entusiasmante e enriquecedor a nível pessoal e científico, pela boa disposição que sempre demonstrou e por toda a sua orientação.

À Professora Doutora Florinda Costa pelo seu apoio incondicional, pelas suas sugestões na análise e interpretação, pela completa disponibilidade na partilha do seu conhecimento e por ouvir com interesse e ânimo todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam.

Ao Professor Doutor Mário Reis pela oportunidade que me deu em realizar parte deste trabalho na Universidade Federal Fluminense, por todo o apoio, orientação e amizade que sempre demonstrou.

Ao Nuno Ferreira por toda a contribuição dada na preparação das amostras bem como em todo o trabalho experimental.

A todos os elementos do LNC em especial ao Telmo e ao Prezas pela ajuda, companhia e amizade.

À Universidade de Aveiro e ao Departamento de Física/I3N.

Ao Sr. Reis pela sua inteira disponibilidade, amizade e boa disposição.

À Vivian e ao Richard por todo o apoio, amizade, disponibilidade e pela forma como me receberam na Universidade Federal Fluminense.

À Alexandra Araújo pelo apoio e amizade.

À Diana Jaques e à Nocas pelo carinho e preocupação.

Por último, agradeço à minha família nomeadamente à minha Mãe, ao meu Pai, aos meus Irmãos e às minhas Avós.

Palavras-chave

Ferrite de bismuto, Niobato de ferro, Cobaltite de lantânio, LFZ, Sol-Gel, pore wetting method, DRX, SEM, RAMAN, Propriedades elétricas.

Resumo

Esta dissertação teve como objetivo a produção e caracterização física de fibras e nanotubos de BiFeO_3 e FeNbO_4 . Para o desenvolvimento destes materiais utilizou-se a técnica de fusão com laser (LFZ), o método sol-gel (Pechini) e o método de poros absorventes. As amostras obtidas foram sujeitas a uma caracterização estrutural por difração de raios-X e espectroscopia de Raman, morfológica por microscopia electrónica de varrimento e elétrica por medidas de constante dielétrica. Os resultados obtidos com a técnica de difração de raios-X mostraram que o gel com tratamento a $750\text{ }^\circ\text{C}$ é polifásico. Para conseguir produzir nanotubos escolheu-se o LaCoO_3 como material alternativo. Usando a técnica de fusão de zona com laser (LFZ) obtiveram-se fibras de BiFeO_3 , FeNbO_4 e compósitos de $\text{BiFeO}_3+\text{FeNbO}_4$. Com esta técnica foram crescidas fibras a várias velocidades (5, 10, 25, 50, 100 e 200 mm/h), tendo os resultados obtidos com a difração de raios-X evidenciado que todas as amostras obtidas são polifásicas, sendo a amostra de 10 mm/h para o BiFeO_3 e a de 5 mm/h para o FeNbO_4 as que apresentam melhores propriedades. As amostras de 5 mm/h de todos os compósitos são aquelas que possuem menor quantidade de segundas fases e portanto foram alvo de estudo mais aprofundado. A caracterização dielétrica permitiu verificar que todas as amostras apresentam fenómenos de relaxação dielétrica. Verifica-se também que para o BiFeO_3 a constante dielétrica é superior na amostra crescida à velocidade de 10 mm/h, para o FeNbO_4 é superior na amostra crescida a 5 mm/h e nos compósitos a amostra com 75% de BiFeO_3 e 25% de FeNbO_4 apresenta um comportamento diferente das restantes, eventualmente devido à sua microestrutura singular.

keywords

Bismuth ferrite, Iron niobate, Lanthanum cobaltite, LFZ, Sol-Gel, pore wetting method, DRX, SEM, RAMAN, Electrical properties.

abstract

In this work, BiFeO_3 and FeNbO_4 fibers and nanotubes were prepared and characterized. The samples were obtained using three different preparation techniques: laser floating zone technique (LFZ), sol-gel method (Pechini) and the wetting pore method. Structural characterization of the samples was made using the X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy techniques, morphologic characterization by scanning electron microscopy (SEM) and electrical characterization by impedance spectroscopy.

The XRD patterns showed that the BiFeO_3 gel heat-treatment at $750\text{ }^\circ\text{C}$ is polycrystalline. To produce nanotubes, by the wetting pore method, LaCoO_3 was used as an alternative material. With the LFZ technique, BiFeO_3 and FeNbO_4 fibers and $\text{BiFeO}_3 + \text{FeNbO}_4$ composites were prepared. The fibers were grown at various pulling speeds (5, 10, 25, 50, 100 and 200 mm/h), and the XRD patterns demonstrated that all samples are polycrystalline.

The BiFeO_3 samples growth at 10 mm/h and the FeNbO_4 samples growth at 5 mm/h were chosen to be analysed electrically. The composite samples growth at 5 mm/h are those having the least amount of secondary phases, and therefore were subjected to further studies.

The dielectric characterization shown that all the samples have a dielectric relaxation phenomenon, thermally activated. It was also verified that for the BiFeO_3 sample the dielectric constant is higher for the growth speed of 10 mm/h and for the FeNbO_4 is higher for the grown speed of 5 mm/h. The composite sample 75% BiFeO_3 -25% FeNbO_4 (% wt) behaves differently from the others, possibly due to its unique microstructure.

Índice

| | |
|---|-----|
| Índice de Figuras..... | I |
| Índice de Tabelas | III |
| Índice de Símbolos, siglas e acrónimos | IV |
| Capítulo 1- Introdução | 1 |
| 1.1. Motivação | 1 |
| 1.2. Estado de Arte..... | 2 |
| 1.3. Organização do documento..... | 4 |
| Capítulo 2 – Fundamentos teóricos..... | 5 |
| 2.1. Materiais multiferróicos..... | 5 |
| 2.2. Perovskites | 7 |
| 2.2.1. Ferrite de Bismuto (BiFeO ₃)..... | 8 |
| 2.2.2. Cobaltite de lantânio (LaCoO ₃) | 9 |
| 2.3. Niobato de ferro (FeNbO ₄) | 10 |
| Capítulo 3 – Preparação das amostras | 12 |
| 3.1. Introdução | 12 |
| 3.2. Preparação de fibras de BiFeO ₃ e FeNbO ₄ por LFZ..... | 14 |
| 3.3. Preparação de BiFeO ₃ e LaCoO ₃ pelo método de Sol-Gel (Pechini) | 15 |
| 3.4. Preparação de nanotubos pelo método de poros absorventes (<i>pore wetting method</i>)..... | 17 |
| Capítulo 4 – Técnicas de caracterização | 19 |
| 4.1. Técnicas de caracterização estrutural..... | 19 |
| 4.1.1. Difração de raios-X (DRX)..... | 19 |
| 4.1.2. Espectroscopia de Raman | 20 |
| 4.1.3. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)..... | 20 |
| 4.2. Técnicas de caracterização dielétrica..... | 21 |
| Capítulo 5 – Análise e discussão dos resultados..... | 23 |
| 5.1. LaCoO ₃ | 23 |
| 5.2. BiFeO ₃ | 24 |
| 5.3. FeNbO ₄ | 30 |
| 5.4. BiFeO ₃ - FeNbO ₄ | 36 |
| Capítulo 6 – Conclusão | 43 |
| Contribuições originais | 45 |
| Referências..... | 46 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1- Número anual de publicações e citações sobre “multiferroic materials”, desde 2000, referenciados no Web of Science. | 1 |
| Figura 2- Número anual de publicações e citações sobre: a) BiFeO ₃ ; b) FeNbO ₄ ; c) LaCoO ₃ , referenciados no Web of Science. | 1 |
| Figura 3- Interações multiferríticas: P- ferroeletricidade, M- ferromagnetismo, ε- ferroelasticidade, σ- tensão, H- campo magnético, E- campo elétrico [22]. | 5 |
| Figura 4- Variação da permitividade dielétrica de um material ferroelétrico, induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie. Adaptado de [41] | 6 |
| Figura 5- Alinhamento dos dipolos magnéticos em materiais com diferentes ordenamentos magnéticos: a) Paramagnético; b) Ferromagnético; c) Antiferromagnético; d) Ferromagnético. Adaptado de: [36]. | 6 |
| Figura 6- a) Célula unitária da perovskite cúbica perfeita, com o octaedro BO ₆ localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A [44]; b) Cristal de uma perovskite, onde se observa a simetria cúbica do sítio B. Adaptado de [45] | 7 |
| Figura 7- a) Representação dos cátions ao longo da direção [111] [48]; b) Representação da estrutura R3c do BiFeO ₃ . Adaptado de [49] | 8 |
| Figura 8- Diagrama de fases para o sistema Bi ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ . Adaptado de [59] | 9 |
| Figura 9- Estrutura cristalina do LaCoO ₃ : a) posições atômicas da célula unitária; b) Estrutura que descreve o partilha dos cantos dos octaedros de CoO ₆ , com a ocupação do catião A no interstício central e os cátions B no centro do octaedro [65]. | 10 |
| Figura 10- a) Representação da estrutura monoclinica do FeNbO ₄ ; b) cadeias em zig zag com partilha dos cantos dos octaedros de NbO ₆ e FeO ₆ . [69]. | 10 |
| Figura 11- Estrutura ortorrômbica do FeNbO ₄ : a) Projecção ao longo de [100]; b) projecção ao longo de [001] [70]. | 11 |
| Figura 12- Comparação da estrutura ortorrômbica (a e b) com a estrutura tetragonal (c e d): a) e c) são projecções ao longo de [100], b) e d) são projecções ao longo de [001]. [70]. | 11 |
| Figura 13- Esquema do sistema de crescimento por LFZ [74]. | 12 |
| Figura 14- Esquema da síntese de BiFeO ₃ pelo método sol-gel e respetivas imagens. | 16 |
| Figura 15- Esquema da síntese de LaCoO ₃ pelo método sol-gel e respetiva imagem do gel obtido. | 16 |
| Figura 16- a) Filtragem e retenção de impurezas; b) membrana de alumina. | 17 |
| Figura 17- Deposição do gel nas membranas: a) gel filtrado; b) deposição das membranas no gel; c) sistema do vácuo utilizado; d) secagem das membranas em papel absorvente; e) eliminação do gel em excesso. | 17 |
| Figura 18- Tratamento térmico feito às membranas com “gel” de BiFeO ₃ | 17 |
| Figura 19- Esquema da difração na condição de Bragg. Adaptado de [87] | 19 |
| Figura 20- a) Diagrama dos níveis de energia da dispersão de Raman, Adaptado de [93]; b) Espectro Raman, representação das bandas Stokes e anti-Stokes e da dispersão de Rayleigh, Adaptado de [90]. | 20 |
| Figura 21- a) Princípio de geração do feixe de elétrons num sistema SEM, imagem adaptada de [94]; b) Interação do feixe de elétrons muito energéticos com a matéria, imagem adaptada de [95]. | 21 |
| Figura 22- Difrátograma da amostra de LaCoO ₃ obtida por Sol-Gel. | 23 |
| Figura 23- Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos nanotubos de LaCoO ₃ | 23 |
| Figura 24- Difrátograma das fibras de BiFeO ₃ a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação. | 24 |
| Figura 25- Espectro de Raman das fibras de BiFeO ₃ crescidas a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h: a) secção transversal; b) secção longitudinal da fibra de 5 mm/h e espectro de Raman do Fe ₂ O ₃ . Adaptado de [105]. | 25 |
| Figura 26- Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) das fibras de BFO: a) Imagem longitudinal da fibra de 25 mm/h; b) Imagem ampliada da secção transversal da fibra de 25 mm/h; c) Imagem transversal da fibra de 25 mm/h; d) Imagem longitudinal da fibra de 10 mm/h; f) Imagem ampliada da vista transversal da fibra de 10 mm/h; g) Imagem transversal da fibra de 10 mm/h; h) Imagem longitudinal da fibra de 5 mm/h; i) Imagem ampliada da vista transversal da fibra de 5 mm/h; j) Imagem transversal da fibra de 5 mm/h. | 27 |
| Figura 27- Imagem transversal da fibra de 10 mm/h de BiFeO ₃ , sendo A a fase BiFeO ₃ e B a fase Bi ₂₅ FeO ₄₀ | 28 |
| Figura 28- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ε') em função da frequência, medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K, para as fibras crescidas a 5, 10, 25 e 200 mm/h. | 28 |

| | |
|---|----|
| Figura 29- Gráficos das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K. | 28 |
| Figura 30- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura de BFO, medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz..... | 29 |
| Figura 31- Gráficos das medidas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura de BFO, medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz..... | 29 |
| Figura 32- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras crescidas à velocidade de: a) 5 mm/h; b) 10 mm/h; c) 25 mm/h; d) 200 mm/h..... | 29 |
| Figura 33- Logaritmo da frequência, do pico de relaxação, em função do inverso da temperatura. | 30 |
| Figura 34- Difratoograma das fibras de FeNbO_4 a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação.31 | |
| Figura 35- a) Espectro de Raman das fibras de FeNbO_4 crescidas a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h. | 31 |
| Figura 36- Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) das fibras de FeNbO_4 : a) Imagem longitudinal da fibra de 25 mm/h; b) Imagem transversal da fibra de 25 mm/h; c) Imagem longitudinal da fibra de 10 mm/h; d) Imagem transversal da fibra de 10 mm/h; e) Imagem longitudinal da fibra de 5 mm/h; f) Imagem transversal da fibra de 5 mm/h. | 33 |
| Figura 37- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência de FeNbO_4 , medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K. | 34 |
| Figura 38- Imagem transversal da fibra de 25 mm/h de FeNbO_4 , sendo A a fase FeNbO_4 , B a fase Fe_2O_3 , onde se AB é a interface entre as duas fases. | 34 |
| Figura 39- Gráficos das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência de FeNbO_4 , medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K. | 34 |
| Figura 40- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura de FeNbO_4 , medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz..... | 35 |
| Figura 41- Gráficos das medidas das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura de FeNbO_4 , medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz..... | 35 |
| Figura 42- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras de FeNbO_4 , crescidas à velocidade de: a) 5 mm/h; b) 10 mm/h; c) 25 mm/h. | 35 |
| Figura 43- Difratoogramas das fibras de 25% BiFeO_3 + 75% FeNbO_4 a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação. | 36 |
| Figura 44- Difratoogramas das fibras de 50% BiFeO_3 + 50% FeNbO_4 a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação. | 37 |
| Figura 45- Difratoogramas das fibras de 75% BiFeO_3 + 25% FeNbO_4 a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação. | 37 |
| Figura 46- Espectros de Raman das fibras de BFO, $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h. | 38 |
| Figura 47- Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) das fibras de $x\%$ BFO + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$), crescidas a 5 mm/h: a) Imagem longitudinal da fibra com $x=25$; b) Imagem transversal da fibra com $x=25$; c) Imagem longitudinal da fibra com $x=50$; d) Imagem transversal da fibra com $x=50$; e) Imagem longitudinal da fibra de com $x=75$; f) Imagem transversal da fibra com $x=75$ | 39 |
| Figura 48- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência, medido a 300 K, de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h..... | 40 |
| Figura 49- Gráficos das medidas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, medido a 300 K de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h. | 40 |
| Figura 50- Gráfico das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura, medido a 100 kHz; de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h. | 41 |
| Figura 51- Gráficos das medidas das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura, medido a 100 kHz; de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h. | 41 |
| Figura 52- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras crescidas à velocidade de 5 mm/h: a) 25% BFO – 75% FeNbO_4 ; b) 50% BFO – 50% FeNbO_4 ; c) 75% BFO – 25% FeNbO_4 | 42 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Identificação dos modos de Raman presentes nas amostras de BiFeO_3 . | 26 |
| Tabela 2- Identificação dos modos de Raman da literatura e presentes nas amostras de FeNbO_4 . | 32 |

Índice de Símbolos, siglas e acrônimos

| | |
|-----------------|---|
| A | Área |
| ac | Corrente alternada |
| AF | Ordenamento antiferromagnético |
| BFO | BiFeO_3 |
| C | Capacidade |
| C_p | Capacidade em paralelo |
| CVD | Deposição química por vapor |
| d | Espessura |
| DFT | density functional theory |
| d_{hkl} | Distância interplanar |
| DM | Ordenamento diamagnético |
| DRX | Difração de raios-X |
| E | Campo elétrico |
| E_a | Energia de ativação |
| EDS | Sistema de energia dispersa |
| EE | Eletroestritivo |
| FM | Ordenamento ferromagnético |
| H | Campo magnético |
| h | Constante de Plank ($6,62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$) |
| J | Densidade de corrente |
| JCPDS | <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> |
| LCO | LaCoO_3 |
| LFZ | laser floating zone |
| M'' | Módulo dielétrico |
| MBE | Epitaxia de feixe molecular |
| ME | Efeito magnetoelétrico |
| MEs | Efeito magnetoestritivo |
| n | Número inteiro |
| NTC | Nanotubos de carbono |
| PM | Piezomagnético |
| PM | Ordenamento paramagnético |
| PVA | Álcool polivinil |
| PZ | Piezoeletrico |
| Q | Carga |
| r_A, r_B, r_0 | Raios atômicos ou iônicos dos elementos da perovskite |
| R_p | Resistência em paralelo |
| SEM | Microscopia eletrônica de varrimento |
| SOFCs | Células de combustível de óxido sólido |
| t | Fator de tolerância |
| T | Temperatura |
| T_c | Temperatura de Curie |
| $tg\delta$ | Perdas dielétricas |
| T_N | Temperatura de Néel |
| V | Diferença de potencial |

| | |
|-----------------|--|
| ε | Permitividade |
| ε' | Parte real da permitividade |
| ε'' | Parte imaginária da permitividade |
| ε_0 | Permitividade do vazio ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) |
| ε_r | Permitividade relativa |
| σ | Condutividade elétrica |
| σ_{ac} | Condutividade ac |
| ω | Frequência angular |
| θ | Ângulo |
| λ | Comprimento de onda |
| ν_0 | Frequência incidente |
| ν_s | Frequência dispersa |

Capítulo 1- Introdução

1.1. Motivação

A evolução da sociedade moderna está diretamente ligada à ciência e à engenharia de materiais, visto que ambas têm um papel de destaque no avanço tecnológico que ocorre nas várias áreas da ciência, propagando-se rapidamente ao quotidiano das pessoas. O campo de investigação que se ocupa do estudo e caracterização de materiais tem um papel fundamental, que vai das memórias de armazenamento de informação, aos sensores de alta qualidade e eficiência, de dimensão cada vez mais reduzida e mais leves e que quando associados a dispositivos eletrónicos, mecânicos, etc, permitem aplicações diversas [1].

A principal motivação que conduziu à elaboração deste trabalho foi o facto dos materiais multiferróicos apresentarem um elevado potencial tecnológico, aliado ao interesse particular da compreensão das suas propriedades físicas. O estudo destes materiais multifuncionais representa, atualmente, um dos temas de maior interesse da física do estado sólido, que é demonstrado pelo aumento das publicações nos últimos anos, como se pode observar na figura 1.

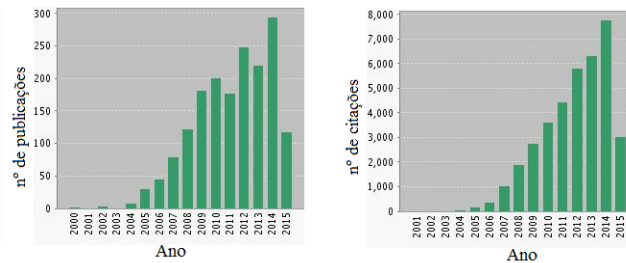


Figura 1- Número anual de publicações e citações sobre “multiferroic materials”, desde 2000, referenciados no Web of Science.

Num futuro próximo, estes materiais poderão ser a chave de uma revolução tecnológica no que diz respeito ao desenvolvimento de novos dispositivos, como transdutores, dispositivos de armazenamento, sensores e processamento de informação, onde existirá uma correlação entre duas ou mais propriedades, num único material. Assim, estes materiais caracterizam-se por apresentarem, em simultâneo na mesma fase, pelo menos dois destes ordenamentos ferróicos: ferromagnético, ferroelétrico e ferroelástico [2, 3]. Um material multiferróico de grande destaque desde meados de 1960, que apresenta dois destes ordenamentos é a ferrite de bismuto (BiFeO_3). Trata-se de um material com potencial para aplicações em microeletrónica e spintrónica [4], dispositivos de memória [5], sensores e dispositivos multifuncionais [6].

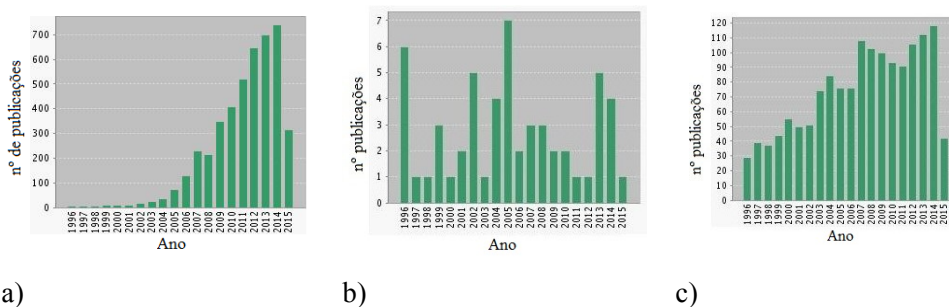


Figura 2- Número anual de publicações e citações sobre: a) BiFeO_3 ; b) FeNbO_4 ; c) LaCoO_3 , referenciados no Web of Science.

O estudo sobre este material teve início na década de 60 e desde aí até 2002 que o número de trabalhos publicados teve um aumento discreto. Contudo, a partir de 2012, o número de publicações aumentou exponencialmente, figura 2 a).

O BiFeO_3 é difícil de sintetizar por meios convencionais como é o caso da reação de estado

sólido, que utiliza geralmente óxidos e/ou carbonatos dos materiais que o constituem, e onde a temperatura normalmente usada para o tratamento térmico está entre os 800-850 °C, levando contudo à volatilização de algum bismuto, tornando-se assim difícil obter posteriormente uma única fase. A ausência de Bi neste material causa instabilidade, criando também impurezas que afetam a sua condutividade elétrica, tornando difícil observar os fenómenos físicos [7].

Tendo sempre como base a motivação deste trabalho, que é a preparação e estudo de fibras de BiFeO₃ (BFO), preparou-se também o niobato de ferro (FeNbO₄), pelo mesmo processo. O FeNbO₄, devido à sua colossal permissividade dielétrica ($>10^4$), apresenta possíveis aplicações em sensores de gás ou catalisadores. Devido a estas potencialidades, ultimamente têm-se desenvolvido novos métodos de síntese e estudado as suas propriedades físicas [8].

No decorrer da elaboração desta dissertação, e dando continuidade ao trabalho realizado na Universidade de Aveiro, realizou-se em paralelo um trabalho no Instituto de Física na Universidade Federal Fluminense. Este trabalho teve como objetivo a preparação de nanotubos de BiFeO₃. Contudo, durante o processo de preparação (sol-gel) foi extremamente difícil obter o “gel”. Por esta razão, e com a intenção de cumprir este objetivo e continuar dentro dos assuntos abordados neste trabalho, foi preparado e obtido gel de cobaltite de lantânio (LaCoO₃), que pertence à mesma família do BiFeO₃ (ABO₃).

1.2. Estado de Arte

No século XIX, através das equações de Maxwell, a eletricidade e o magnetismo foram combinados numa só disciplina, contudo, devido às suas origens independentes, estes dois fenómenos são considerados separadamente. As cargas elétricas dos eletrões e iões são responsáveis pela eletricidade e os spins dos eletrões pela magnetização, sendo que os dois efeitos estão fortemente acoplados. O estudo do acoplamento destes dois efeitos teve início no final do século XIX e início do século XX, devido a descobertas de novos fundamentos teóricos e a potenciais aplicações tecnológicas [9].

Em 1888, Röntgen descobriu o efeito magnetoelétrico quando através da movimentação de um dielétrico num campo elétrico externo, observou a sua magnetização. Em 1894, P. Curie no seu artigo “*On symmetry in physical phenomena*” discutiu os efeitos magnetoelétricos, através de elementos de simetria em materiais de uma única fase, também conhecidos como materiais multiferróicos intrínsecos [9]. O termo magnetoelétrico foi utilizado pela primeira vez por Debye em 1926, para descrever o efeito magnetoelétrico linear, sendo adotado por Van Vleck em 1932 e por fim estabelecido por Dzyaloshinskii que, em 1959, previu teoricamente que o efeito existia no óxido de crómio (Cr₂O₃), material antiferromagnético [10]. Em 1960, Astrov observou a magnetização do Cr₂O₃ em função do campo elétrico e a partir daí o efeito magnetoelétrico foi estudado em vários materiais, inclusive nas perovesquites [11]. Contudo, em 1970 os estudos foram abandonados, devido à observação de um baixo coeficiente do acoplamento magnetoelétrico. Em meados da primeira década do século XXI, devido à utilização de novos materiais multiferróicos extrínsecos, os estudos do acoplamento magnetoelétrico voltaram a surgir. Estes materiais foram propostos por Van Suchtelen em 1972, onde o acoplamento magnetoelétrico ocorre indiretamente [12].

A expressão multiferróicos foi introduzida por Hans Schmid em 1994 [13] para especificar uma classe restrita de materiais que tinham duas ou mais propriedades ferróicas correlacionadas. Devido ao facto de se ter descoberto novos sistemas multiferróicos, de se ter desenvolvido a técnica de produção de filmes finos de óxidos cerâmicos e existirem aplicações promissoras como memórias em atuadores e em múltiplos estados, desde 2001 que tem surgido novos interesses em estudar os materiais multiferróicos [14, 15].

De entre os materiais multiferróicos destacam-se aqueles com estrutura do tipo perovesquite. Os trabalhos pioneiros foram realizados por Goldschmidt em 1920, onde serviram de orientação na produção de novos materiais. Os materiais com este tipo de estrutura suscitaram interesse desde 1970, quando Voorhoeve mostrou o seu potencial uso como catalisador de

oxidação total [16]. Desde aí que as perovskites têm demonstrado uma variedade de aplicações como são exemplo as pilhas de combustível de óxido sólido, os pigmentos cerâmicos, catalisador para a combustão do metano, entre outras. Compostos como o BiFeO_3 (BFO), $\text{PrGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$, LaCoO_3 (LCO), CaTiO_3 , LaMnO_3 , são alguns dos exemplos de materiais com este tipo de estrutura. Nesta dissertação serão preparadas e caracterizadas a ferrite de bismuto e a cobaltite de lantânio [17, 18, 19].

A ferrite de bismuto (BFO) é um material multiferróico que apresenta duas propriedades ferróicas e que tem vindo a ter grande destaque desde meados de 1960, apesar de por um longo período não ser considerado um material promissor para aplicações tecnológicas, desde que se mediu uma polarização elétrica muito baixa ($6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) quando comparado com outros sistemas como o BaTiO_3 . Muitos trabalhos foram realizados para se perceber a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas deste material, sendo de destacar o trabalho publicado por I. Sosnowska em 1996, onde ao utilizarem difração de neutrões perceberam que o BFO possuía estrutura romboédrica distorcida (grupo espacial $R3c$) e que esta simetria permitia deslocamentos atômicos que davam origem à ferroeletricidade [20]. Com o objetivo de perceber melhor a estrutura cristalina de sistemas sujeitos a tensões, J. Wang em 2003, mostrou estabilidade de uma fase monoclinica em filmes finos de BFO depositados em substrato de SrTiO_3 na forma heteroepitaxial. Wang afirmou também que uma película fina de BiFeO_3 apresentava uma polarização superior a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [21]. Em 2010, N. A. Spaldin mostrou, através de cálculos de DFT (*density functional theory*), que aplicando uma força a estrutura $R3c$ evolui para uma estrutura monoclinica (grupo espacial Cc) [22]. Em 2011, J. Íñiguez demonstraram também através de cálculos e da aplicação de uma força em filmes finos, que a estrutura monoclinica pode descrever a estrutura real do BFO. [23]. Recentemente, I. Sosnowska e co-autores estudaram a estrutura cristalina do BFO, através da técnica de difração de raios-X de alta resolução, concluindo que a estrutura monoclinica (grupo espacial Cc) é a mais apropriada para a estrutura real deste material [24].

A cobaltite de lantânio, LaCoO_3 (LCO), tem despertado interesse desde 1950 [25], figura 2 c), devido às suas transições de fase, às suas propriedades magnéticas e de metal isolante, à sua magnetoresistência colossal, aos ordenamentos (carga, orbital e spin) e à sua supercondutividade a altas temperaturas [26, 27]. Popa em 2002 afirmou que o LaCoO_3 tem estrutura romboédrica distorcida com grupo espacial $R3c$ [28]. Em 2006, Robert e os seus colaboradores estudaram a influência da substituição parcial do Co por Ti e Ni no LaCoO_3 , onde concluíram que com o aumento da concentração de Ti e Ni, a resistividade elétrica aumenta e diminui, respetivamente [29].

Nos últimos anos, a investigação sobre materiais nanoestruturados unidimensionais, como nanorodes, nanofitas, nanofios e nanotubos tem tido um interesse impressionante. Em virtude de possuir em maior área de superfície, quando comparado com as partículas em 3D, as nanoestruturas a 1D apresentam propriedades mecânicas, físicas e químicas únicas, que podem ser exploradas para uma infinidade de aplicações industriais [30, 31]. Assim, o niobato de ferro (FeNbO_4) é um dos óxidos metálicos mais importantes que tem tido considerável importância devido à sua aplicabilidade heterogénea, figura 2 b). Em 1979, Harder preparou FeNbO_4 e mostrou através de difração de raios-X de cristais únicos, que estes apresentavam simetria monoclinica, com constantes de célula $a=499,2$; $b=560,7$; $c=463,7$ pm; $\beta=90,06^\circ$ e grupo espacial $C2/m$, tendo também confirmado a presença da estrutura wolframite [32]. Em 1980, John Koenitzer e os seus colaboradores prepararam FeNbO_4 na fase ortorrômbica ($\alpha\text{-PbO}_2$) e mediram as propriedades fotoeletrônicas, mostrando que discos previamente sinterizados tinham resistividade de $40 \Omega\text{-cm}$ [33]. Harrison estudou as propriedades estruturais e magnéticas do $\text{FeNbO}_4\text{-II}$, em 1989, através de difração de neutrões e de medidas de suscetibilidade magnética e mostrou que a estrutura deste material é ortorrômbica com grupo espacial $Pbcn$ e apresenta os locais do ferro e do nióbio totalmente desordenados. Neste estudo não ocorreu ordenamento magnético acima de $4,2 \text{ K}$ [34]. Por outro lado, em 1998, Ananta [35] preparou FeNbO_4 por reação do estado sólido com o intuito de mostrar que este material quando sujeito a diferentes temperaturas de calcinação apresenta diferentes tipos de estrutura. Neste estudo foi evidente a existência da estrutura ortorrômbica a uma temperatura de calcinação de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Recentemente, alguns investigadores têm estudado as propriedades magnéticas e elétricas, a atividade fotocatalítica do FeNbO_4 bem com a sua ampla utilização como material de detecção de gases tóxicos, como Cl_2 , CO , H_2S e H_2 [35].

1.3. Organização do documento

O objetivo fundamental da presente dissertação consiste no processamento e estudo experimental da ferrite de bismuto (BiFeO_3) dopada com terras raras, bem como do niobato de ferro (FeNbO_4) para posteriormente se proceder à mistura de ambos em certas percentagens. O BFO inicialmente foi preparado pelo método de sol-gel na Universidade Federal Fluminense, para em seguida se preparar e caracterizar nanotubos pelo método de poros absorventes (*pore wetting method*). Contudo, é de salientar que devido à dificuldade em obter o gel pelo método de sol-gel (Pechini), e assim preparar e caracterizar os nanotubos, foi preparado e obtido gel da cobaltite de lantânio (LaCoO_3), com o intuito de adquirir novos conhecimentos sobre este método de preparação.

Fibras de BFO e de FeNbO_4 foram obtidas pela técnica de fusão de zona com laser (*laser floating zone* – LFZ), com o intuito de se produzirem monocristais, tendo-se explorado várias velocidades de crescimento. Paralelamente foram crescidas fibras de FeNbO_4 a várias velocidades e numa última fase misturaram-se os dois materiais (BFO e FeNbO_4) em várias proporções ($x\%$ BFO + $(1-x)\%$ FeNbO_4 , com $x=25$; 50 e 75) e foram crescidas fibras deste compósito por LFZ.

As amostras foram caracterizadas através de medidas de análises de raios-X (DRX), espectroscopia de Raman, microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e por técnicas de caracterização elétrica.

A presente dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos. O primeiro capítulo, é um capítulo introdutório, onde primeiramente se faz o enquadramento deste trabalho e explica o motivo que levou à realização do mesmo. Numa segunda parte deste capítulo 1 é realizada uma exposição sobre a parte histórica dos materiais multiferróicos e dos materiais em estudo neste trabalho. No capítulo 2 são abordados os fundamentos teóricos dos materiais em estudo, BiFeO_3 , LaCoO_3 e FeNbO_4 , bem como as suas propriedades. No capítulo 3 é explicada toda a preparação das amostras, parte fundamental para assim se obter os materiais pelas técnicas previamente descritas na introdução deste capítulo. Para além da descrição da preparação das amostras é também apresentada uma síntese da teoria sobre os métodos de análise experimental utilizados no capítulo 4. No capítulo 5 são apresentados os resultados e as respetivas análises. Por fim, o capítulo 6 constitui a conclusão final do trabalho realizado, sendo estabelecida a relação entre os principais resultados obtidos e as técnicas experimentais utilizadas. A projeção de novos trabalhos também é apresentada neste capítulo, bem como a exposição das publicações originais que contribuíram em parte para a realização desta dissertação.

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos

2.1. Materiais multiferróicos

Os materiais multiferróicos têm suscitado muito interesse, principalmente devido ao crescente desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [36]. Estes materiais são multifuncionais e caracterizados por apresentarem, em simultâneo na mesma fase, pelo menos dois destes ordenamentos ferróicos: ferroelétrico, ferromagnético e ferroelástico [37]. O facto destes materiais apresentarem ordenamento ferróico, significa que possuem dois ou mais domínios que são possíveis estados de orientação, como por exemplo a orientação dos estados de spin. Estes domínios podem ser alterados pela ação de um estímulo externo sobre os mesmos, como por exemplo, campo elétrico, campo magnético, tensão mecânica ou mesmo uma combinação destes [38]. O acoplamento entre as propriedades elétricas, magnéticas e elásticas nos materiais multiferróicos, traduz-se em certos efeitos, como o efeito magnetoelétrico (ME), magnetoestritivo (MEs), eletroestritivo (EE), piezoelétrico (PZ) e piezomagnético (PM). Contudo, apesar de um material apresentar um destes efeitos, não significa que este seja um material multiferróico [2, 37, 39, 40]. Apesar dos materiais ferroelétricos/ferroelásticos serem muito estudados por permitirem várias aplicações, o termo multiferróicos tem o intuito de designar os multiferróicos magnetoelétricos, ou seja, os ferroelétricos/magnéticos, não sendo necessariamente ferromagnéticos. Assim, estes apresentam o efeito magnetoelétrico (ME), que é um efeito caracterizado pela capacidade de influenciar a polarização elétrica por aplicação de um campo magnético, ou por outro lado, de variar a magnetização por aplicação de um campo elétrico [2, 37].

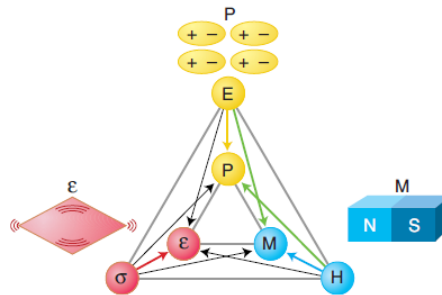


Figura 3- Interações multiferróicas: P- ferroeletricidade, M- ferromagnetismo, ϵ - ferroelasticidade, σ - tensão, H- campo magnético, E- campo elétrico [22].

A figura 3 representa os estados de ordenamento possíveis, em conjunto com as possibilidades de interação entre eles, gerando estados multiferróicos. Aplicando um campo elétrico (\vec{E}), magnético (\vec{H}) ou uma tensão (σ), os ordenamentos ferróicos podem ser alterados. Num multiferróico, a coexistência de pelo menos duas formas ferróicas de ordenação leva a interações adicionais. Nos multiferróicos magnetoelétricos, um campo magnético pode controlar a ferroeletricidade ou um campo elétrico pode controlar o ferromagnetismo (setas verdes) [22].

A ferroeletricidade foi descoberta por Joseph Valasek em 1921, durante o estudo de propriedades elétricas do composto tartarato de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Um material ferroelétrico é caracterizado por apresentar, num determinado intervalo de pressão e temperatura, um momento dipolar elétrico espontâneo e permanente, existindo a possibilidade de ser influenciado por um campo elétrico externo. Assim, um material ferroelétrico é aquele que passa por uma transição de fase, a uma determinada temperatura, na qual se comporta como um dielétrico (o campo elétrico aplicado induz uma polarização elétrica e quando retirado esta passa a zero). Abaixo desta temperatura o material apresenta uma polarização espontânea, sendo a direção alterada pela aplicação de um campo elétrico [36]. Os valores de permitividade dielétrica podem variar com a temperatura, figura 4. A temperatura de transição de fase é designada por ponto ou temperatura de Curie, T_c .

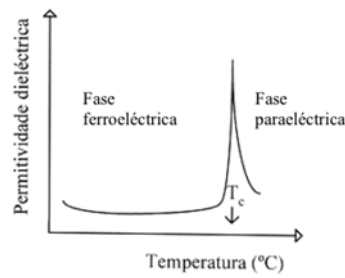


Figura 4- Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico, induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie. Adaptado de [41]

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, em que a magnetização varia por aplicação de um campo magnético, num ferroelétrico a polarização elétrica pode ser alterada por ação de um campo elétrico e a variação da polarização em função do campo aplicado descreve também um ciclo de histerese. O ciclo de histerese constitui uma informação importante para o estudo de materiais ferroelétricos [15].

Nos materiais multiferróicos, as propriedades magnéticas desempenham um papel de destaque e, portanto, o conhecimento da natureza magnética revela-se imprescindível para a sua caracterização [42]. Macroscopicamente, de acordo com o seu magnetismo, os materiais podem manifestar o seu comportamento magnético de forma diferente, sendo o tipo de ordenamento magnético classificado como: diamagnético (DM), paramagnético (PM), ferromagnético (FM), antiferromagnético (AF) ou ferromagnético (FM), conforme se ilustra na figura 5 [36].

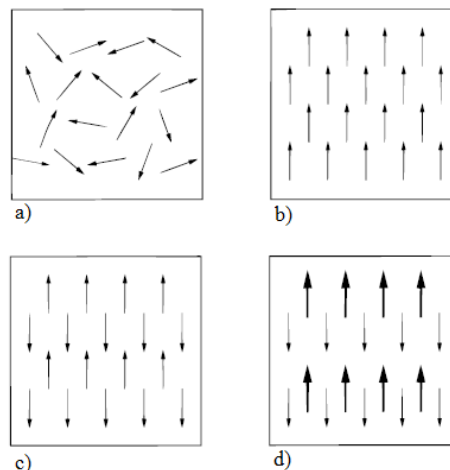


Figura 5- Alinhamento dos dipolos magnéticos em materiais com diferentes ordenamentos magnéticos: a) Paramagnético; b) Ferromagnético; c) Antiferromagnético; d) Ferromagnético. Adaptado de: [36].

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos ou iões que os constituem, têm momentos dipolares magnéticos alinhados de modo oposto e com igual intensidade. Desta forma estes momentos cancelam-se fazendo com que estes materiais não apresentem uma magnetização espontânea figura 5 c). Apesar de serem semelhantes aos materiais ferromagnéticos, pois os momentos dipolares também são opostos, alguns momentos são maiores do que outros, fazendo com o que o material tenha um momento magnético global, figura 5 d). Para se avaliar a aplicação dos materiais ferromagnéticos, analisa-se as características apresentadas pela sua curva de histerese.

Os materiais que apresentam o efeito magnetoelétrico são os que atualmente apresentam maior interesse. O facto do campo elétrico controlar a magnetização e do campo magnético atuar na polarização, tem um enorme interesse do ponto de vista tecnológico.

Os materiais multiferróicos podem ser monofásicos e portanto, o efeito magnetoelétrico é intrínseco ao material. Contudo, uma vez que as condições moleculares estruturais e eletrónicas, adequadas para mostrar uma determinada ordem ferrítica, eliminam os mecanismos que originam o

efeito ferróico complementar, é implícita a dificuldade de existir polarização elétrica e um qualquer ordenamento magnético, numa mesma fase do material.

Nos óxidos baseados em metais de transição, as orbitais d são parcialmente preenchidas e assim favoráveis ao magnetismo, contudo dificultam a hibridização das orbitais p em torno dos aniões de oxigénio e por consequência o deslocamento do catião, situação fundamental para a existência de ferroeletricidade [3, 39, 40, 43]. Apesar disto, os materiais BiFeO_3 , que possui o ião magnético Fe^{3+} e BiMnO_3 que possui o ião magnético Mn^{3+} , apresentam a fase ferroelétrica [21]. Uma das dificuldades que surge com estes materiais é a obtenção monofásica dos mesmos. Para contornar isto, produzem-se materiais compósitos, onde se combina estruturas ferroelétricas e ferromagnéticas, que não são por si só magnetoelétricas. Assim, o efeito magnetoelétrico resultará da combinação dos efeitos magnetoestrictivos (MEs) e do efeito piezoelétrico (PZ), sendo este acoplamento gerido pela tensão. Assim, diz-se que o efeito ME é manifestado de forma extrínseca [9].

2.2. Perovskites

Dos vários materiais multiferróicos destacam-se os compostos com estrutura do tipo perovskite. A família das perovskites apresenta a fórmula geral do tipo ABO_3 , onde A e B são elementos tipicamente metálicos e O é um não metálico, como por exemplo o oxigénio. Os iões A e B possuem simetria cúbica local, enquanto que os iões de oxigénio, formam um octaedro em torno de cada ião do local B, figura 6 a). A descrição mais típica considera a estrutura cúbica como um arranjo tridimensional de octaedros BO_6 que compartilham os seus vértices, figura 6 b).

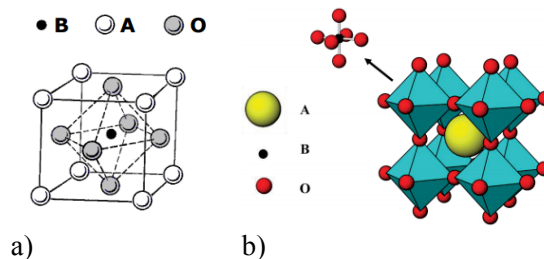


Figura 6- a) Célula unitária da perovskite cúbica perfeita, com o octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos iões do sítio A [44]; b) Cristal de uma perovskite, onde se observa a simetria cúbica do sítio B. Adaptado de [45]

Devido ao deslocamento dos iões ou a pequenas variações do tamanho dos mesmos, a maior parte das perovskites ABO_3 apresenta distorção da estrutura e por consequência redução da simetria, existindo alterações das propriedades físicas dos materiais. Esta distorção, geralmente altera a simetria cúbica para simetria ortorrômbica ou romboédrica. Alguns fatores como por exemplo, a temperatura de tratamento durante a síntese do composto, podem ser determinantes na estrutura final [44]. As deformações da rede ideal nas perovskites, foram calculadas inicialmente a partir de fatores geométricos. Visto que estes cálculos traziam discordância entre os tamanhos dos elementos A e B, para se estimar a estabilidade na estrutura, Goldschmidt considerou que os átomos unem-se como esferas rígidas, tocando-se uma na outra, e propôs um fator de tolerância, t , definido em função dos raios atômicos dos iões:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} \quad (2.1)$$

onde, r_A, r_B, r_O são os raios atômicos ou iónicos dos elementos da perovskite em estudo. O fator de tolerância indica o quanto uma estrutura se desvia da estrutura cúbica ideal. Assim, para $t = 1$ a estrutura será cúbica perfeita, para $0,96 < t < 1$ apresentará uma estrutura romboédrica com uma pequena distorção devida à rotação do octaedro BO_6 e quando $t < 0,96$ surge a estrutura

ortorrômbica. Contudo, a classificação das estruturas de acordo com o fator de tolerância de Goldschmidt não é assim tão uniforme e como este cálculo depende dos valores dos raios atômicos ou iônicos dos elementos, este fator é apenas uma estimativa aproximada [46].

2.2.1. Ferrite de Bismuto (BiFeO_3)

A ferrite de bismuto (BFO) é uma perovskite romboédrica distorcida com grupo espacial $R3c$ à temperatura ambiente, figura 7 a) [47]. Os catiões (Bi^{3+} e Fe^{3+}) estão deslocados ao longo da direção $[111]$ relativamente aos aniões e os octaedros de oxigénios rodam com sentido alternado em torno do eixo $[111]$, figura 7 a).

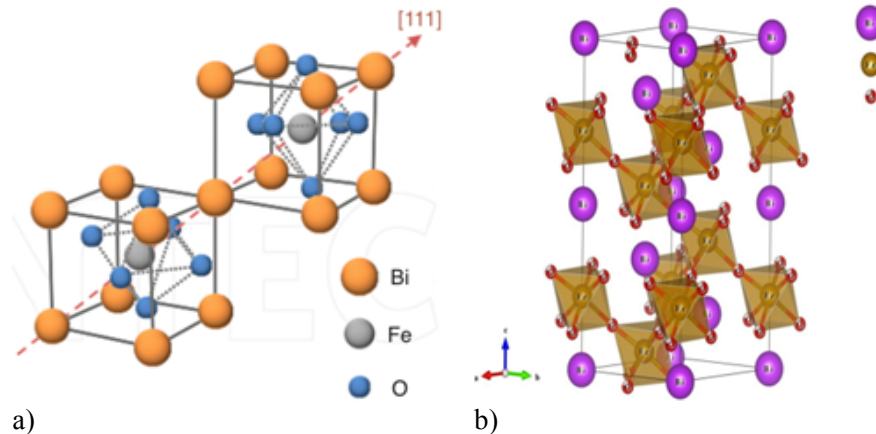


Figura 7- a) Representação dos catiões ao longo da direção $[111]$ [48]; b) Representação da estrutura $R3c$ do BiFeO_3 . Adaptado de [49]

A célula unitária do tipo perovskite com uma estrutura romboédrica tem um parâmetro de rede de $a = b = c = 3,965 \text{ \AA}$ e ângulo romboédrico $\alpha = 89,3^\circ$ à temperatura ambiente [47]. Também pode ser representada como uma célula hexagonal com parâmetros $a = 5,58 \text{ \AA}$ e $c = 13,90 \text{ \AA}$. Assim, a sua estrutura cristalina é disposta de forma que os iões Bi^{3+} estão posicionados de maneira a formar planos com um conjunto de octaedros de FeO_6 , entre estes planos. O ião Fe^{3+} situa-se no interior dos octaedros, figura 7 b).

A ferrite de bismuto é um dos multiferróicos mais estudados por apresentar coexistência de ferroeletricidade (temperatura de Curie (T_C) $\approx 1103 \text{ K}$) e antiferromagnetismo (temperatura de Néel (T_N) $\approx 643 \text{ K}$), significativamente acima da temperatura ambiente [50]. A T_C ferroelétrica, é a temperatura acima da qual a fase perde a sua magnetização espontânea, devido à agitação térmica e à desorientação dos dipolos magnéticos. Por outro lado, a T_N antiferromagnética é aquela acima da qual o material (antiferromagnético, figura 5 c)) se torna paramagnético.

A ferroeletricidade, no BFO, está relacionada com o deslocamento do ferro no octaedro de oxigénio e a polarização espontânea é desenvolvida ao longo da direção pseudo cúbica $[111]$, figura 7 a) [51]. Já o momento magnético deriva do ião Fe^{3+} que se encontra rodeado por seis iões de oxigénio O^{2-} , os catiões estão ordenados na forma de um antiferromagnético do tipo-G. Existem vários tipos de configuração magnética para a estrutura tipo perovskite, destacando-se a pseudo cúbica formada pelos átomos no sítio B (Fe para o caso do BFO) [52].

Os materiais ferroeletrorromagnéticos, são caracterizados por apresentarem características ferromagnéticas e ferroelétricas (simultaneamente), à temperatura ambiente. O grande interesse nestes compostos é devido ao seu comportamento ferroelétrico a uma alta temperatura de Curie. Para cerâmicos de BFO a condutividade ac a baixas temperaturas (25°C), varia entre os 2×10^{-5} e os $2 \times 10^{-4} \text{ \Omega}^{-1}\text{m}^{-1}$ para 100 kHz e 2 MHz , respetivamente, onde a energia de ativação é de $0,13 \text{ eV}$. A temperaturas elevadas ($\sim 350^\circ\text{C}$) a condutividade aumenta rapidamente, para baixos valores da frequência, com energia de ativação de $1,26 \text{ eV}$. E. Markiewicz [53] e colaboradores após sintetizarem cerâmicos de BFO obtiveram um comportamento dielétrico com três relaxações, onde

atribuem a relaxação que acontece a baixa temperatura para o BFO (com correspondente energia de ativação de $E_a=0,34$ eV) à condutividade da movimentação dos portadores de carga localizados. O processo de relaxação à temperatura ambiente ($E_a=0,77$ eV) é atribuída ao efeito do contorno de grão e por fim atribuem a relaxação para altas temperaturas ($E_a=0,95$ eV), aos defeitos e/ou à condução [53].

James R. Teague e colaboradores afirmam que cristais únicos de BFO apresentam polarização espontânea de $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ao longo da direção $[111]_c$ e $3,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ao longo da direção $[100]_c$. Em cerâmicos de BFO foram observadas polarizações elevadas de $12,75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [54]

Um dos principais obstáculos para o BFO é a dificuldade em obter amostras monofásicas. Nos últimos anos o BFO tem sido sintetizado por vários métodos, tais como o método de deposição por laser pulsado [55], método sol-gel [56], reação do estado sólido [57] e sinterização rápida via fase líquida [50]. Porém, mesmo com estes métodos de síntese é bastante comum o aparecimento de fases indesejáveis, tais como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [58]. Na figura 8 é ilustrado o diagrama de fases para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que mostra que o BFO é obtido usando quantidades molares de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 iguais, e que se decompõe a altas temperaturas.

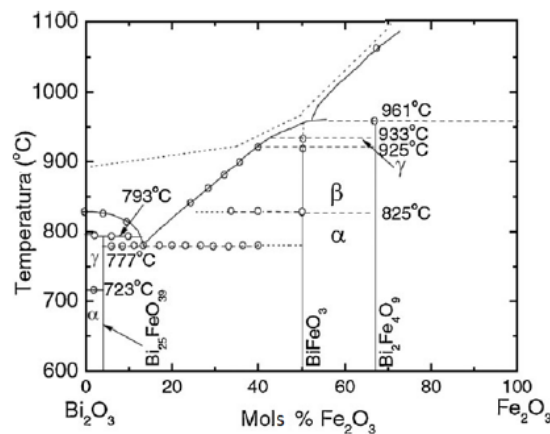


Figura 8- Diagrama de fases para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Adaptado de [59]

O BFO é um ótimo candidato a desenvolver aplicações tecnológicas no armazenamento de informação devido à possibilidade de orientar campos elétricos com campos magnéticos e vice versa, assim como a fabricação de transdutores com piezoeletricidade modulada magneticamente. [20, 21].

2.2.2. Cobaltite de lantânio (LaCoO_3)

As perovskites mais comuns são aquelas em que A é um catião de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskite ideal do tipo cúbica. Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas [60]. É possível realizar substituições parciais dos catiões A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskite, tendo destaque as perovskites à base de lantânio LaBO_3 , onde $B=\text{Co}$ ou Mn , devido à sua atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Para o caso do cobalto, as perovskites correspondentes são denominadas de cobaltites de lantânio (LaCoO_3). O interesse pelo estudo destes materiais deriva das suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Este material apresenta propriedades ferroelétricas, grande condutividade térmica e transições do metal isolante [61]. Estas propriedades estão relacionadas com a estrutura da perovskite, sendo que pequenas variações estruturais podem provocar alterações significativas nas propriedades da mesma [62]. Trata-se de um material com aplicações tecnológicas em catalisadores, sensores e membranas de separação de oxigênio, células de combustível de óxido sólido (SOFCs) [63].

Os cristais do tipo perovskite são materiais que podem ser sintetizados em laboratório por vários métodos, sendo que as propriedades físicas destes materiais podem ser influenciadas pelas condições de processamento. Assim vários autores utilizam o método de Pechini para sintetizar o LaCoO_3 , visto ser mais eficiente no controle do tamanho dos grãos bem como na sua pureza [64].

A cobaltite de lantânio pertence à família das perovskites simples, ABO_3 . À temperatura ambiente apresenta estrutura romboédrica com grupo pontual D_{3d} e exibe propriedades semicondutoras, figura 9.

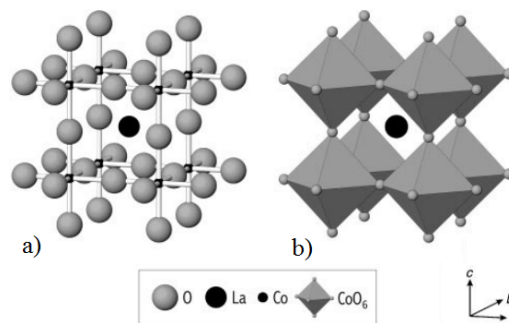


Figura 9- Estrutura cristalina do LaCoO_3 : a) posições atômicas da célula unitária; b) Estrutura que descreve o partilha dos cantos dos octaedros de CoO_6 , com a ocupação do catião A no interstício central e os catiões B no centro do octaedro [65].

A estrutura do LaCoO_3 é romboédrica até aproximadamente $1340\text{ }^\circ\text{C}$, próxima do seu ponto de fusão. A partir desta temperatura a estrutura altera para cúbica [66]. Nesta estrutura ocorre distorção que é causada pelo raio iônico do La^{+3} ser pequeno para preencher os espaços entre os octaedros da rede tridimensional [67]. Deste modo, as mudanças estruturais podem ocorrer se existir variação de temperatura ou caso o material seja dopado [63].

2.3. Niobato de ferro (FeNbO_4)

O FeNbO_4 é um material que pertence à família dos ortoniobatos (ANbO_4), que apesar de ser investigado desde 1979, pouco se tem publicado sobre este material. Grande parte dos estudos realizados ao FeNbO_4 tem sido com o objetivo de determinar propriedades polimorfas, elétricas e magnéticas.

O polimorfismo do FeNbO_4 foi estudado e identificaram-se três tipos de estruturas [68]: 1) Estrutura monoclinica com grupo espacial $P2/c$ (estável entre 25 e $1085\text{ }^\circ\text{C}$), onde apresenta cadeias em zig-zag e há partilha dos cantos dos octaedros de NbO_6 e FeO_6 , figura 10 b), ao longo da direção $[001]$ e uma distribuição ordenada de átomos de Fe e Nb, figura 10 a).

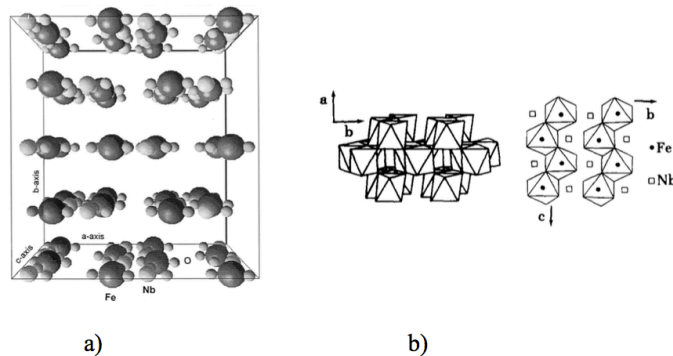


Figura 10- a) Representação da estrutura monoclinica do FeNbO_4 ; b) cadeias em zig zag com partilha dos cantos dos octaedros de NbO_6 e FeO_6 . [69]

2) Estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbcn$, onde apresenta catiões desordenados (estável

entre 1085 e 1380 °C). Os octaedros nesta estrutura estão unidos através de arestas e vértices comuns. Estes octaedros que partilham as arestas formam cadeias em zig-zag, com um vértice comum entre elas, dando origem a uma estrutura octaédrica tridimensional. Na estrutura ortorrômbica ocorre, usualmente, ordenação catiónica com várias subredes catiónicas, dependendo da diferença de carga e de tamanho entre os catiões, onde as esferas azul claro são oxigénios. Os octaedros de FeO_6 e o NbO_6 estão representados com a cor verde e roxo, respetivamente [70].

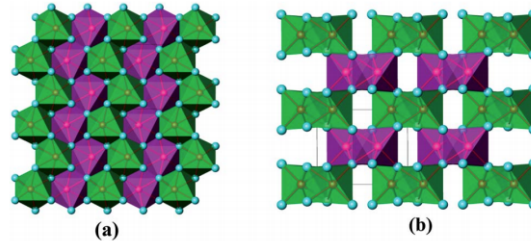


Figura 11- Estrutura ortorrômbica do FeNbO_4 : a) Projeção ao longo de [100]; b) projeção ao longo de [001] [70].

3) Estrutura tetragonal com grupo espacial $P42/mnm$, onde apresenta também catiões desordenados (estável entre 1380 e 1410 °C) [68]. Esta estrutura é caracterizada por cadeias que partilham a aresta dos octaedros ao longo do eixo c , enquanto que os octaedros são escalonados ao longo deste eixo nos outros dois arranjos. A estrutura monoclinica é uma variante distorcida da estrutura ortorrômbica, onde cada cadeia em zig-zag contém átomos ou de ferro ou de nióbio (figura 11 b).

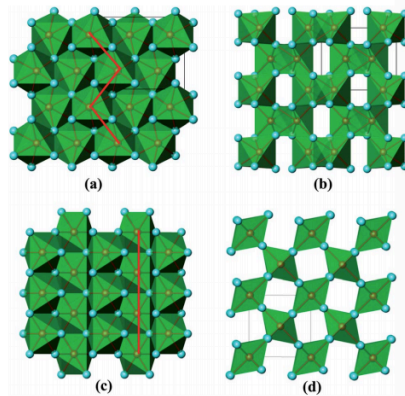


Figura 12- Comparação da estrutura ortorrômbica (a e b) com a estrutura tetragonal (c e d): a) e c) são projeções ao longo de [100], b) e d) são projeções ao longo de [001]. [70]

Na figura anterior, as esferas a azul claro representam átomos de oxigénio. As linhas vermelhas em (a) e (c) mostram as formas como os octaedros partilham as arestas, quer na estrutura ortorrômbica (zig-zag) quer na tetragonal (linha reta).

Entre os numerosos compostos de óxido/sulfeto metálicos que tem vindo a ser estudados, certos niobatos de metal tem um grande interesse devido às suas aplicações como fotocatalisadores. O mérito dos niobatos de metal, reside na sua sensibilidade à luz visível, que deriva das unidades de octaedros distorcidos (NbO_6), juntamente com o nível de energia bastante elevado da orbital $4d$ do nióbio. Estudos recentes sobre as propriedades catalíticas dos niobatos de metal, demonstraram que impurezas induzidas nas imperfeições da estrutura, morfologia de grão e nas hetero-junções do metal semiconductor, podem desempenhar um papel importante na atividade da separação da água do niobato de gálio. No mesmo contexto, supõe-se que o FeNbO_4 , composto ainda pouco investigado, pode servir como potencial fotocatalizador de separação de água à luz visível, devido à sua energia de banda proibida de $\sim 2,0$ eV [71]. A condutividade elétrica (σ) do FeNbO_4 policristalino com estrutura monoclinica é de $2,5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, sendo $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ não linear para baixa temperatura. Por outro lado, para a estrutura ortorrômbica policristalina a condutividade elétrica à temperatura ambiente é $2,5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [72].

Capítulo 3 – Preparação das amostras

3.1. Introdução

A ferrite de bismuto tem sido preparada recorrendo a vários métodos convencionais, no entanto neste trabalho recorreu-se a um método alternativo, a técnica de fusão, nomeadamente o método de fusão de zona com laser. Esta técnica tem tido um importante destaque nas últimas décadas, por ser muito útil no crescimento de monocristais e policristais texturados [73]. A técnica de fusão de zona com laser (laser floating zone – LFZ), apresenta como vantagem o facto de não apresentar cadinho para conter a zona fundida, evitando desta forma, possíveis contaminações provenientes da reação com o cadinho. A fonte de aquecimento, que poderá ser um laser, uma lâmpada ou por indução, permite fundir uma pequena porção do material em estudo e assim torna-se possível obter temperaturas muito elevadas devido à focagem localizada, tornando possível o crescimento de materiais refratários. Controlando a velocidade de arrefecimento do fundido, esta técnica permite o crescimento de vários tipos de cristais, entre os quais fibras mono e policristalinas. A LFZ tem como vantagem a elevada orientação cristalográfica, o baixo grau de impurezas e a possibilidade de controlar o diâmetro das fibras. Para a utilização desta técnica é necessário preparar previamente os precursores (semente e alimentação) na forma cilíndrica, por um processo de extrusão.

Após se obter previamente os precursores, o feixe laser com potência ajustável incide numa área reduzida do mesmo, provocando o aquecimento e fusão do material. A zona fundida é criada a partir da incidência do feixe laser no topo da barra de alimentação, onde posteriormente é mergulhada a semente que ao ser puxada, permite que a fibra cresça a partir do fundido. O arrefecimento do material acontece quando o mesmo é afastado do foco de incidência do laser, figura 13. A passagem do estado líquido para o estado sólido acontece visto que diminuindo a temperatura, dá-se a redução da energia livre do sistema.

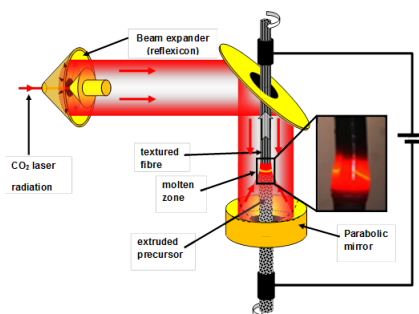


Figura 13- Esquema do sistema de crescimento por LFZ [74].

Existem alguns fatores importantes para que se obtenham bons resultados utilizando esta técnica, como o ajuste individual dos parâmetros de crescimento, nomeadamente da velocidade de alimentação e de crescimento, visto que cada material tem as suas propriedades físicas. Para existir estabilidade de crescimento da fibra, devem-se manter constantes o volume da zona fundida e a altura, sendo necessário que parâmetros como o sentido de rotação de cada precursor, a potência do laser, as velocidades de alimentação e de crescimento, a temperatura da região fundida e o sentido de crescimento, sejam corretamente ajustados e controlados durante o processo. A qualidade das fibras produzidas depende de um alinhamento correto e também do grau de homogeneidade. A ausência destes fatores leva à formação de bolhas de ar e instabilidade na zona líquida durante o crescimento, sendo estes fatores cruciais para a produção de fibras. Por outro lado, as velocidades de alimentação e de crescimento determinam o tamanho do cristal, o desenvolvimento de fissuras e a formação de segundas fases ou inclusões [75, 76].

Uma das vantagens desta técnica é a possibilidade de crescimento de materiais com um alinhamento preferencial dos cristais a velocidades elevadas, visto que uma das suas particularidades é o gradiente de temperatura, na zona fundida, ser mais acentuado do que em qualquer outra técnica. Por outro lado, se a potência do feixe laser for exagerada, pode ocorrer um

excesso de líquido na zona fundida. Como consequência, o crescimento deixa de ser uniforme, sendo a tensão superficial alterada e podendo ocorrer a interrupção do processo de crescimento junto à zona líquido/sólido. Também pode ocorrer evaporação de alguns componentes, devido ao facto da potência do laser ser totalmente direcionada para uma pequena região [77].

Em paralelo à utilização da técnica de fusão de zona por laser, e dado o interesse em utilizar uma nova técnica, foram sintetizadas nanopartículas deste material através do método de sol-gel (Pechini) e posteriormente, utilizando o gel, foram criados nanotubos através do método de poros absorventes (*pore wetting method*), no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense.

Dado o interesse em sintetizar nanopartículas, escolheu-se o método sol-gel (Pechini) [78] uma vez que é um método que permite uma maior homogeneidade do tamanho de grão, para além de ser um método bem estabelecido e barato em relação a outros métodos (como a deposição química por fase de vapor - CVD, moagem a altas energias, epitaxia de feixe molecular - MBE e sputtering [79]). O interesse pelo processo sol-gel, para a produção de vidros e materiais cerâmicos teve início por volta da segunda metade do século XIX, com os estudos de Ebelmen e Graham sobre géis à base de sílica. Em 1846, Ebelmen observou que um composto preparado a partir do SiCl_4 e álcool (tetraetilortossilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), quando exposto à atmosfera, transformava-se lentamente em gel vítreo embebido numa fase líquida independente, verificando assim que isso ocorria devido à reação de hidrólise provocada pela existência de água no ar. Porém, este método não foi muito utilizado até ao final da 2ª guerra mundial, sendo usado com maior frequência a partir de 1950. O método Pechini [80], também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967 e trata-se de um método sol-gel com diversas variações, que apresenta grandes vantagens na síntese de materiais nanoestruturados, pois possibilita uma síntese a temperaturas relativamente baixas, num processo que apresenta baixa contaminação e possibilidade de obtenção de materiais homogêneos e nanoestruturados. Este processo baseia-se na polimerização inorgânica, onde existe uma transição da solução em forma coloidal, sol, para um estado semi-sólido rico em líquido, gel [80].

Pechini no seu trabalho [80], preparou titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica, obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Hoje em dia este método apresenta algumas vantagens, como a síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação e ainda a possibilidade de obtenção de pós nanométricos. Por outro lado, apresenta algumas desvantagens como o elevado custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. Em alguns casos utiliza-se variações do método de Pechini mas a metodologia básica centra-se na dissolução de um metal, por exemplo em forma de nitrato, num gobelé com água destilada, agitada constantemente, com ou sem temperatura (60-70 °C), em seguida adiciona-se um ácido, por exemplo ácido cítrico, para que se forme o citrato metálico, e em conjunto o poliálcool, por exemplo etilenoglicol, tendo sempre em conta as proporções molares corretas. A reação de esterificação pode ocorrer à temperatura ambiente, mas sendo mais lenta. Por outro lado, com o aumento da temperatura da solução (entre 85 °C e 110 °C) a reação ocorre mais rapidamente. A solução resultante deve ser seca e depois calcinada para haver a total eliminação da água e de materiais inorgânicos. Quando se tenciona produzir nanopartículas, como é o caso deste trabalho, o material resultante da calcinação é moído e novamente calcinado a temperaturas mais elevadas.

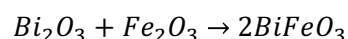
Portanto, o processo sol-gel é uma metodologia usada na preparação de diversos materiais, como vidros, cerâmicos, filmes finos, revestimentos e compósitos. Visto que facilita o controle estequiométrico, da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas, trata-se de um método eficaz. Assim, os materiais obtidos por este método quando comparados com aqueles formados por outros métodos tradicionais, possuem alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores. Isto são fatores importantes visto que irão interferir nas propriedades mecânicas, magnéticas, óticas e catalíticas do produto final [80].

Após sintetizadas as nanopartículas é utilizado o gel obtido para produzir nanotubos pelo método de poros absorventes (*pore wetting method*). A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) ocorreu em 1991 por Iijima [81] despertando o interesse em estudos de sistemas a uma dimensão. Dependendo da direção cristalográfica na qual a folha de grafite se enrola, os NTC

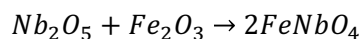
podem apresentar comportamento quer metálico quer semicondutor. Portanto, no regime unidimensional o transporte eletrônico ocorre sem espalhamento ao longo do comprimento do tubo, ou seja, sem que haja o aquecimento do nanotubo de carbono é possível o transporte de elevados valores de corrente. Porém, estes são capazes de transmitir calor para materiais próximos, sendo este efeito denominado de efeito Joule Remoto [82]. Com isto, os NTC tornam-se potenciais candidatos a aplicações como dispositivos de armazenamento e conversão de energia, sensores, fontes de radiação, compósitos condutores e de alta resistência e transistores [83]. O estudo de outros sistemas, como óxidos binários e multicomponentes em forma de nanotubos, torna-os potenciais candidatos para aplicações similares. Para isto, estão a ser desenvolvidas várias técnicas de síntese de nanoestruturas inorgânicas [84, 85, 86]. O método de poros absorventes foi escolhido para a síntese de nanotubos de ferrite de bismuto, pois utiliza o gel preparado previamente pelo método de sol-gel. O procedimento do método de poros absorventes é dividido em duas partes, onde inicialmente se faz a deposição do gel e posteriormente se retira os nanotubos da membrana de alumina.

3.2. Preparação de fibras de BiFeO₃ e FeNbO₄ por LFZ

Para se preparar fibras pelo método de fusão de zona por laser é necessário preparar previamente os pós do material que se pretende produzir. Assim, para o BiFeO₃ foram pesados 14,895 g de óxido de bismuto (Aldrich) e 5,105 g de óxido de ferro (Merck) para perfazer um total de 20 g de ferrite de bismuto. Estes cálculos tiveram como base a reação:



onde o óxido de bismuto tem massa molar de 465,959 g/mol e o óxido de ferro 159,688 g/mol. Posteriormente foram calculados os volumes dos respetivos óxidos, para se passar ao processo de moagem, sendo 2,648 cm³ o volume total dos óxidos. Estes foram colocados numa cuba de 80 ml, juntamente com esferas de ágata num volume total igual a 5,400 cm³. Por fim, a cuba de moagem foi colocada num moinho planetário durante dois ciclos de 60 minutos a ~350 rpm com o objetivo de homogeneizar a mistura o melhor possível. A preparação do FeNbO₄ partiu de 12,494 g de óxido de nióbio (Merck) e 7,506 g de óxido de ferro (Merck), para perfazer um total de 20 g de niobato de ferro. Para fazer este cálculos usou-se como base a reação:



onde o óxido de nióbio tem massa molar de 265,809 g/mol e o óxido de ferro 159,688 g/mol. Todo o restante processo foi idêntico ao do BiFeO₃.

Usando as bases de BiFeO₃ e de FeNbO₄, obtidas por moagem e com o objetivo de criar compósitos, procedeu-se à mistura dos pós homogeneizados de (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) com (Nb₂O₅ + Fe₂O₃) nas seguintes percentagens:

- i) **25%** (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) – **75%** (Nb₂O₅ + Fe₂O₃)
- ii) **50%** (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) – **50%** (Nb₂O₅ + Fe₂O₃)
- iii) **75%** (Bi₂O₃ + Fe₂O₃) – **25%** (Nb₂O₅ + Fe₂O₃)

de modo a obter uma massa total de 4,314 g em cada situação. Esta massa total equivale a aproximadamente 3 precursores com 15 cm de comprimento cada, necessários para se preparar as fibras por LFZ.

Estes precursores foram obtidos por um processo de extrusão. Inicialmente misturou-se 1 g de álcool polivinil-PVA (CH₂CHOH_(aq)) (Merk) em 10 ml de água. Após esta preparação, procedeu-se à mistura da mesma com os pós homogeneizados e obteve-se uma pasta moldável. Esta pasta passou pelo processo de extrusão e ficou 2 a 3 dias a secar à temperatura ambiente. No final obtiveram-se os precursores (semente e alimentação).

Obtidos os precursores foram crescidas fibras de BiFeO₃, FeNbO₄ e dos compósitos de BFO com FeNbO₄, pela técnica de LFZ. Esta técnica usa um laser de CO₂ (*Spectron*) com uma

potência máxima de 200 W e um comprimento de onda de 10,6 μm . O arrefecimento do laser é assegurado por um fluxo de água em circuito fechado. Existem quatro motores nesta técnica que proporcionam o movimento de rotação e translação da semente e da barra de alimentação. Para controlar a potência do laser, os motores, o sentido de rotação de cada precursor, a velocidade de crescimento, a resolução da imagem ampliada da zona fundida e das interfaces de fusão e cristalização, e ligar/desligar do *shutter* exterior que tem a função de interromper o feixe sempre que necessário, existe um software, criado na plataforma Labview®, associado ao sistema de LFZ.

Na técnica de LFZ, o feixe laser quando entra na câmara de crescimento incide num reflexicone, transformando o feixe cilíndrico numa coroa circular. Assim que o feixe obtém esta nova forma sofre reflexões num espelho plano e posteriormente num espelho parabólico, incidindo posteriormente no topo do precursor, figura 13.

Aumentando a potência do laser promove-se a fusão da barra de alimentação, previamente centrada. Em seguida mergulha-se a semente nesta zona fundida. Nesta fase move-se lentamente o precursor da semente em direção à barra de alimentação, já fundida, para que esta não solidifique. Após esta etapa, deixa-se homogeneizar a região fundida, com base no movimento de rotação, imposto pelos motores. Já com a homogeneização estabelecida, puxa-se a semente e a ligação entre esta e o fundido é garantida pela tensão superficial do mesmo.

As fibras foram crescidas no sentido descendente, ou seja, a interface de solidificação encontra-se por baixo da interface de fusão, visto que o precursor puxa a fibra para baixo. Assim, com este sentido, foram evitadas bolhas de ar nas fibras, uma vez que por efeito de gravidade estas tendem a localizar-se na parte superior da zona fundida.

O crescimento das fibras foi iniciado com o alinhamento do precursor da alimentação e da semente, feito este alinhamento fez-se a seleção dos parâmetros de crescimento e foram crescidas fibras de BiFeO_3 a 5 mm/h, 10 mm/h, 25 mm/h, 50 mm/h, 100 mm/h e 200 mm/h, fibras de FeNbO_4 a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h e em relação às percentagens anteriormente apresentadas, foram crescidas fibras a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h. O bom alinhamento dos precursores foi crucial para um melhor crescimento das fibras.

3.3. Preparação de BiFeO_3 e LaCoO_3 pelo método de Sol-Gel (Pechini)

Para se produzir nanotubos de BiFeO_3 , pelo método de poros absorventes, inicialmente foi necessário obter o mesmo pelo método de Sol-Gel. Das várias maneiras de síntese deste método, escolheu-se aquela que utiliza nitratos como reagentes. Assim, o procedimento começou pelo cálculo da quantidade exata de reagente para a obtenção da estequiometria desejada: BiFeO_3 . A relação entre a quantidade de moles da soma de todos os reagentes e a de ácido acético foi de 1:1, utilizando-se nitrato de bismuto pentahidratado [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] (Aldrich; 99,9%) e nitrato de ferro nonahidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (Aldrich; 99,9%). É de salientar que se utilizou um excesso de 5% de nitrato de bismuto para compensar as perdas do mesmo durante o tratamento térmico. Também foram utilizados ácido acético [CH_3COOH] (Merck) e etilenodiamina [$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$] (Montana).

O nitrato de bismuto após ser pesado foi desagregado no almofariz para facilitar a sua dissolução no ácido acético. Num agitador magnético, sem temperatura, misturou-se o nitrato de bismuto em ácido acético e após a sua dissolução acrescentou-se, lentamente, o nitrato de ferro. Depois de se verificar a total dissolução dos reagentes em ácido acético, acrescentou-se aos poucos etilenodiamina até se obter uma viscosidade ideal. O controlo da viscosidade é importante para a posterior deposição dos nanotubos. Em seguida deixou-se a solução no agitador magnético entre 4 a 5 horas, onde o pH (~ 7) foi sempre controlado, utilizando etilenodiamina, figura 14. Por fim, colocou-se o gel obtido num cadinho de alumina e fizeram-se vários tratamentos térmicos (700 °C, 750 °C, 800 °C, 825 °C, 1000 °C) baseados no diagrama de fases, de modo a obter a fase cristalina desejada e com tamanho de partícula à escala nanométrica.

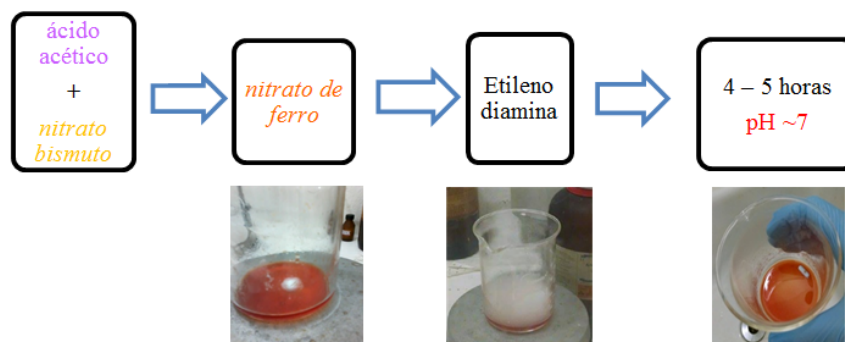


Figura 14- Esquema da síntese de BiFeO_3 pelo método sol-gel e respectivas imagens.

Como em nenhum tratamento térmico, realizado ao gel de BiFeO_3 , se obteve amostras monofásicas, requisito necessário para posteriormente se preparar nanotubos, foi preparado gel de LaCoO_3 pelo mesmo método e utilizando a rota da figura 15.

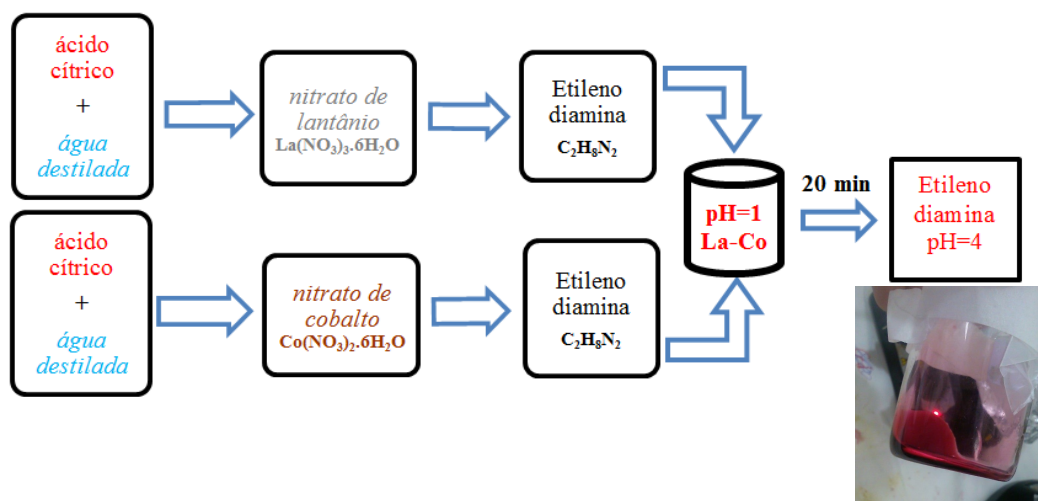


Figura 15- Esquema da síntese de LaCoO_3 pelo método sol-gel e respectiva imagem do gel obtido.

A relação entre a quantidade de moles da soma de todos os reagentes e a de ácido cítrico foi de 1:1, utilizando-se nitrato de lantânio hexahidratado $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich; 99,9%) e nitrato de cobalto hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich; 99,9%). Também foram utilizados ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ (Proquímios) e etilenodiamina $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2]$ (Montana).

Num agitador magnético, sem temperatura, misturou-se ácido cítrico em água destilada e após a sua dissolução acrescentou-se, lentamente, o nitrato de lantânio. Paralelamente foi feito o mesmo procedimento mas acrescentando nitrato de cobalto. Depois de se verificar a total dissolução dos reagentes nos respectivos ácidos cítricos, acrescentou-se aos poucos etilenodiamina, também separadamente. Em seguida, misturou-se uma solução com a outra e deixou-se a solução final no agitador magnético durante 20 minutos, onde o pH (~ 1) foi sempre controlado, utilizando etilenodiamina. Visto que o gel ainda se encontrava pouco viscoso, acrescentou-se etilenodiamina e foi-se controlando a sua viscosidade, esta solução final tinha pH ~ 4 . Por fim, colocou-se o gel obtido num cadinho de alumina e fez-se tratamento térmico a 700°C , de modo a obter a fase cristalina desejada e com tamanho de partícula à escala nanométrica.

3.4. Preparação de nanotubos pelo método de poros absorventes (*pore wetting method*)

Apesar de não se conseguir obter a fase cristalina desejada e possivelmente o tamanho de partícula à escala nanométrica, todo o procedimento do método de poros absorventes foi executado de modo a adquirir conhecimentos sobre o mesmo.

Para que haja adesão do gel nos poros da membrana de alumina é necessário que a viscosidade seja a ideal. Caso fique muito ou pouco viscoso é necessário colocar outra vez no agitador magnético e acrescentar um pouco de etilenodiamina. A membrana porosa utilizada é fabricada pela empresa Whatman e tem diâmetro de poro de 200 nm e espessura 60 μm . Uma vez preparado o gel este é filtrado para retenção e eliminação de impurezas, utilizando um filtro C40 (150 nm), figura 16 a) e b).

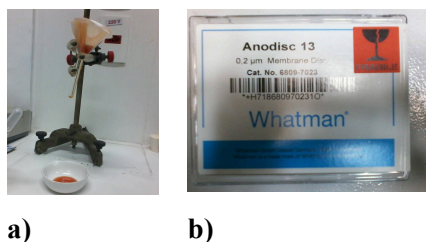


Figura 16- a) Filtragem e retenção de impurezas; b) membrana de alumina.

Posteriormente fez-se mergulhar completamente no gel as membranas de alumina e manteve-se as mesmas em vácuo por 1h, figura 17 b) e c). Neste passo ocorre a deposição do gel para assim haver o crescimento dos nanotubos nos poros da membrana durante o tratamento térmico. Em seguida, retiraram-se as membranas e fez-se uma secagem em papel absorvente, eliminando o gel da superfície, não deixando que as membranas ficassem sobrepostas, figura 17 d). Com o intuito de eliminar outros restos de gel na superfície das membranas, colocou-se as mesmas num cadinho de alumina previamente aquecido a 150 $^{\circ}\text{C}$, assim o gel em excesso acabou por secar, figura 17 e).

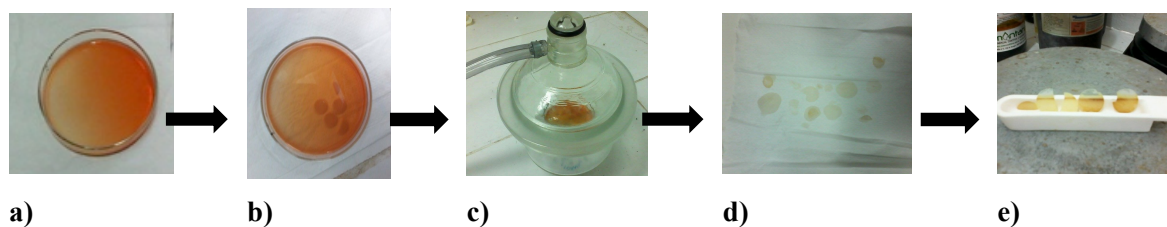


Figura 17- Deposição do gel nas membranas: a) gel filtrado; b) deposição das membranas no gel; c) sistema do vácuo utilizado; d) secagem das membranas em papel absorvente; e) eliminação do gel em excesso.

Posto isto, foi feito um tratamento térmico, figura 18. No fim do tratamento as membranas deveriam ter uma cor diferente da original, o que não aconteceu para o caso do BiFeO_3 , sugerindo a ausência da formação de nanotubos. Assim, não se avançou para a caracterização das amostras obtidas pós-tratamento térmico. Contudo, o resto do processo passa por, no fim do tratamento térmico, fazer uma limpeza da superfície das membranas com um cotonete para retirar resíduos.

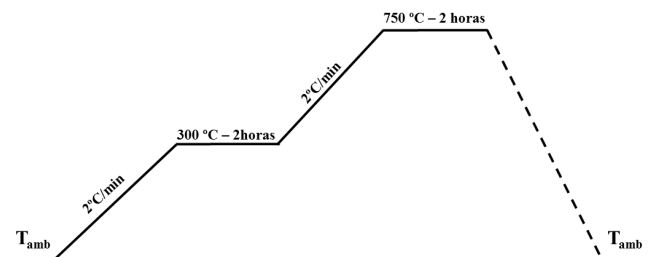


Figura 18- Tratamento térmico feito às membranas com "gel" de BiFeO_3 .

Feito o tratamento térmico é necessário retirar os nanotubos da mesma. Para isso é necessário preparar uma solução de hidróxido de potássio (KOH) com 4 mol/L, sendo que outras bases fortes também podem ser utilizadas como, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH). Assim, as membranas são colocadas num *ependorf* e acrescenta-se a solução preparada. Em seguida coloca-se as mesmas em banho térmico a 40 °C durante duas horas. Depois de terminadas as duas horas, a solução resultante que contem os nanotubos, é colocada numa centrifugadora para se retirar a solução de KOH. Faz-se centrifugação a 9200 rpm durante 20 minutos e no fim retira-se o excesso de líquido e acrescenta-se água destilada. Este processo, pós banho térmico, é repetido pelo menos 5 vezes, até que o pH da solução seja neutro (~7). No fim de se obter a solução com o pH pretendido, substitui-se a água por acetona e espera-se que os nanotubos sequem naturalmente.

Como era esperado, não se formaram nanotubos de BiFeO₃, visto não se formarem tamanho de partículas à escala nanométrica durante o método sol-gel. Contudo, pelo método da figura 15 obteve-se gel de LaCoO₃, que foi tratado a 700 °C e posteriormente utilizado pelo método de poros absorventes. Note-se que toda a preparação de nanotubos de LaCoO₃ pelo método de poros absorventes foi realizada pelo mesmo procedimento do BiFeO₃.

Capítulo 4 – Técnicas de caracterização

4.1. Técnicas de caracterização estrutural

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Esta é importante para detetar e identificar as fases cristalinas das amostras, baseando-se na periodicidade da rede, através de um sistema experimental simples onde se obtém resultados rápidos e precisos. Assim, a partir desta técnica será possível determinar o tipo de arranjo ou estrutura cristalina dos materiais em estudo e acompanhar a evolução das fases.

Quando uma onda encontra um obstáculo, da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda, ocorre o fenómeno de difração. Este fenómeno pode ocorrer em ondas com qualquer comprimento de onda. Em 1912, Max von Laue mostrou ser possível a realização de difração de raios-X utilizando estruturas cristalinas como rede de difração, uma vez que a distância interatômica típica num sólido é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação X (Å). Mais tarde, William Henry Bragg demonstrou matematicamente a Lei de Bragg. Portanto, para que ocorra difração dos raios-X, tem que se satisfazer a equação de Bragg, [88]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda do feixe monocromático da radiação incidente, n é um número inteiro (ordem de difração), d_{hkl} a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios-X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Assim, é possível observar interferência construtiva das ondas dispersas por um conjunto de planos paralelos da rede. A equação 4.1 é uma consequência da periodicidade da rede e pode ser representada pela figura 19.

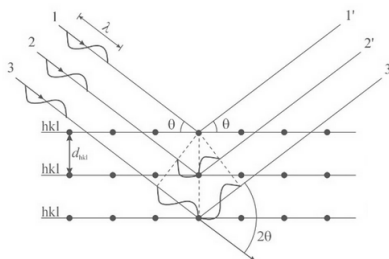


Figura 19- Esquema da difração na condição de Bragg. Adaptado de [87]

A intensidade difratada, entre outros fatores, depende do número de elétrons no átomo, ou seja, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos da estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para os vários planos cristalinos [88].

Neste trabalho foi usada a técnica de difração de raios-X à amostra de LaCoO_3 tratada a 700°C e em fibras reduzidas a pó depois de crescidas pela técnica de LFZ. A amostra de LaCoO_3 foi analisada com um difractómetro *Bruker AXS D8 Advanced* do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, também à temperatura ambiente, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. A análise das fibras foi feita com um difractómetro *Philips X'Pert* do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, à temperatura ambiente e através de um varrimento contínuo entre $9,997^\circ$ e $59,977^\circ$ de 2θ , com um tempo de 20,0 s e um passo de $0,02^\circ$, utilizando-se um ânodo de cobre (Cu) de forma a incidir uma radiação monocromática da linha $\text{K}\alpha$, onde $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$. Através da comparação entre a distância interplanar (d_{hkl}) e as intensidades das reflexões, obtidas experimentalmente e as catalogadas na base de dados JCPDS

(Joint Committee on Powder Diffraction Standards), foi possível a identificação da fase ou fases cristalinas presentes nestas amostras.

4.1.2. Espectroscopia de Raman

Para compreensão de muitas das propriedades de uma amostra, a caracterização ótica é um tipo de análise fundamental. Por ser uma técnica sensível à estrutura local, a espectroscopia de Raman é útil para o estudo estrutural dos materiais.

O efeito de Raman foi previsto teoricamente, em 1920 por A. Smekal, tendo sido experimentalmente verificada por Chandrasekhra V. Raman em 1928 [89]. Nas décadas seguintes esta técnica teve fortes desenvolvimentos em termos experimentais e de instrumentação, tornando-a numa das ferramentas de maior relevância no estudo de estruturas químicas. O princípio físico deste efeito consiste na incidência de radiação monocromática num material, que pode dar origem a fenómenos de dispersão inelástica (dispersão de Raman) e elástica (dispersão de Rayleigh), [90, 91] sendo a análise feita ao espectro de radiação dispersa inelasticamente. Esta dispersão significa que devido à interação da luz monocromática com a amostra, esta absorve parte da energia incidente e assim os fótons são absorvidos pela amostra e posteriormente reemitidos, observando-se deslocação da frequência dos fótons reemitidos para maiores ou menores frequências quando comparado à radiação incidente. Na figura 20 a) observa-se o esquema representativo da dispersão de luz, onde $h\nu_0$ é a energia da radiação incidente e $h\nu_s$ refere-se à radiação dispersa. Os traços contínuos são níveis próprios de energia da amostra em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida mais curtos. Na dispersão elástica (dispersão de Rayleigh) não há diferença de energia entre o fóton incidente e o disperso, já a dispersão inelástica (banda de Stokes) tem comprimento de onda maior do que o comprimento de onda incidente, enquanto a banda Anti-Stokes tem comprimento de onda menor, figura 20 b). Posto isto, é possível obter informação sobre as vibrações características da amostra a estudar [92].

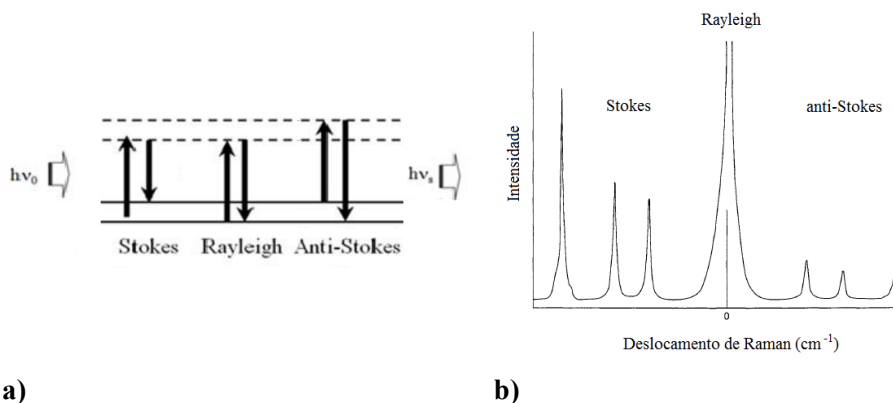


Figura 20- a) Diagrama dos níveis de energia da dispersão de Raman, Adaptado de [93]; b) Espectro Raman, representação das bandas Stokes e anti-Stokes e da dispersão de Rayleigh, Adaptado de [90].

Para a aplicação desta técnica utilizou-se um espectrómetro de Raman *Jobin Yvon – Horiba HR 8000 UV*, disponível no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que usa um feixe de excitação de 532 nm e uma objetiva de 50x.

4.1.3. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica que, como o nome indica, utiliza um feixe de eletrões para formar uma imagem da amostra com elevada resolução espacial e ampliação, permitindo analisar as características morfológicas e microestruturais da mesma. Como utiliza eletrões, figura 21 a), partículas carregadas negativamente, é possível obter profundidade de campo e resolução muito superiores às técnicas de microscopia ótica, assim como é possível controlar a energia destes eletrões através de um potencial regulável, acelerando-os.

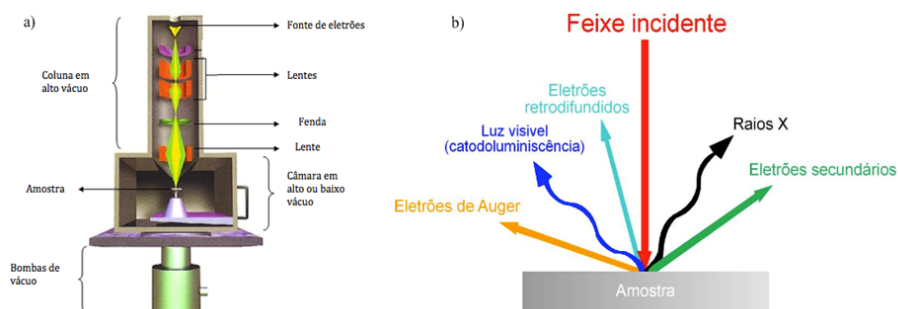


Figura 21- a) Princípio de geração do feixe de elétrons num sistema SEM, imagem adaptada de [94]; b) Interação do feixe de elétrons muito energéticos com a matéria, imagem adaptada de [95].

Nesta técnica um feixe de elétrons, acelerados a partir de um potencial elétrico elevado (10 kV – 1 MV), incide na superfície da amostra. A interação destes elétrons com a amostra dá origem à emissão de elétrons secundários, retrodispersos, elétrons de Auger e absorvidos, bem como raios-X característicos, figura 21 b). A superfície da amostra tem de ser condutora, caso contrário a interação com o feixe incidente cria um efeito de carga, que afeta a deteção. Por esse motivo, a superfície é previamente metalizada com a deposição de uma película de material condutor, neste caso carbono [96].

Todas as fibras foram observadas por SEM no microscópio eletrónico de varrimento *VEGA3 TESCAN*, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Por outro lado, as amostras obtidas por sol-gel foram analisadas no microscópio eletrônico de varrimento *JEOL JSM-6490LV*.

4.2. Técnicas de caracterização dielétrica

As fibras crescidas por LFZ foram preparadas de modo a apresentar uma forma cilíndrica, com as respetivas faces paralelas, um diâmetro de 1,48 mm e uma espessura de 0,663 mm, aproximadamente. Esta forma tem como propósito aplicar o modelo do condensador de placas paralelas, tornando-se fácil a determinação da grandeza física permitividade, desde que a relação $d \ll A$, onde d é a espessura e A a área da superfície dos elétrodos, seja válida e portanto a equação da capacidade dum condensador é aplicável, a qual é definida pela equação:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (4.2)$$

Esta equação é geral, e neste caso Q é a carga livre colocada em cada uma das placas do condensador e V é a diferença de potencial entre estas. Ao existir um dielétrico a capacidade do condensador de placas paralelas é descrita pela equação:

$$C = \frac{\epsilon_r A}{d} \quad (4.3)$$

onde $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ é a permitividade relativa (ϵ_0 representa a permitividade do vazio), A é a área das placas paralelas e d a separação entre elas [97]. As propriedades dielétricas das amostras foram analisadas a partir da condutividade ac (σ_{ac}). Sobre as faces das amostras foi colocada uma camada de tinta de prata (*Silver Conductive Paint, RS Components*), que resultou nos elétrodos. Posteriormente colocou-se os terminais nas faces das amostras e procedeu-se à secagem das mesmas.

As propriedades dielétricas foram obtidas em função da frequência (100 Hz – 1 MHz) usando um LCR – *Agilent 4294A* e da temperatura (100 K – 370 K). As medidas foram realizadas a partir de um criostato de banho onde o controlo da temperatura foi efetuado por um *IT54 da Oxford Instruments*.

A impedância complexa da amostra foi medida usando a configuração C_p - R_p , onde C_p representa a capacidade em paralelo e R_p a resistência em paralelo. Conhecidos estes valores da

amostra, pode obter-se o valor da permissividade complexa (ϵ), $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, a partir das equações [98]:

$$\epsilon' = \frac{C_p d}{A \epsilon_0} \quad (4.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{\omega R_p A \epsilon_0} \quad (4.5)$$

onde ω representa a frequência angular, ϵ_0 a permissividade no vácuo com valor $8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$, d representa a espessura da amostra e A a respectiva área. Define-se ainda fator de perdas dielétricas ($tg\delta$) como:

$$tg\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (4.6)$$

Para o cálculo da condutividade ac (σ_{ac}) parte-se do princípio que entre duas placas com diferença de potencial V , com distância d e área A se encontra uma carga Q . Deste modo, a condutividade ac (σ_{ac}) pode ser expressa por [99]:

$$\sigma_{ac} = J/E = i\epsilon\omega \quad (4.7)$$

sendo J a densidade de corrente e E o vetor campo elétrico. Pode-se representar a condutividade ac (σ_{ac}) de outra forma, visto que ϵ é um número complexo:

$$\sigma_{ac} = (\epsilon' - i\epsilon'')i\omega = \epsilon''\omega + i\epsilon'\omega \quad (4.8)$$

como a condutividade ac (σ_{ac}) é real pode-se desprezar, na equação 4.8, o termo imaginário. Assim, esta é dada por:

$$\sigma_{ac} = \epsilon''\omega \quad (4.9)$$

Capítulo 5 – Análise e discussão dos resultados

5.1. LaCoO₃

A figura 22 ilustra o difratograma de raios-X do pó de LaCoO₃ obtido através do método de sol-gel e tratado termicamente a 700 °C. A comparação do difratograma obtido com a base de dados JCPDS permite verificar a existência dos máximos de difração característicos da fase LaCoO₃. O difratograma obtido evidencia uma elevada cristalinidade dos pós e a ausência de segundas fases cristalinas. Além disso, o refinamento dos dados pelo método de Rietveld, utilizando o Software PowderCell, onde se inseriu os parâmetros estruturais teóricos da ref [100] indica que a amostra obtida é de facto monofásica. Os parâmetros de rede calculados com base neste refinamento (a= 5,4418 Å; b=5,4418 Å; c= 13,1039 Å) são semelhantes aos teóricos. Face a este resultado, decidiu-se proceder à preparação e caracterização dos nanotubos de LaCoO₃ pelo método de poros absorventes.

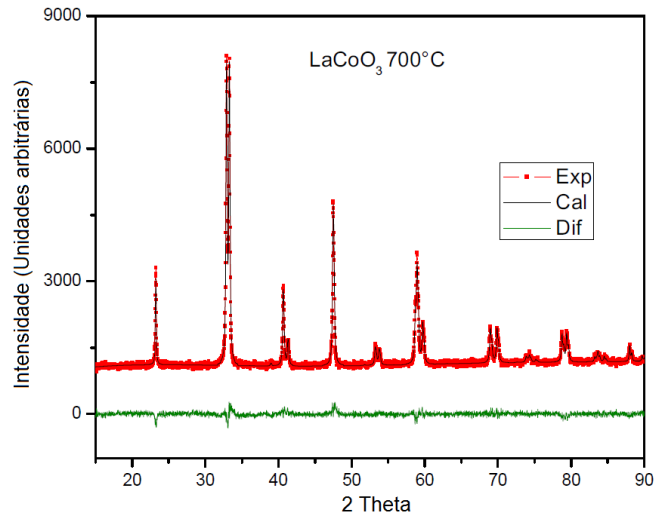


Figura 22- Difratograma da amostra de LaCoO₃ obtida por Sol-Gel.

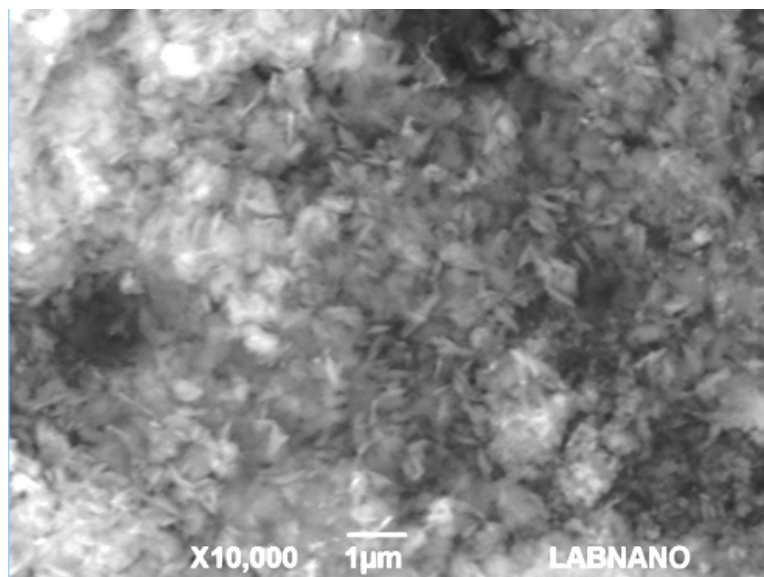


Figura 23- Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos nanotubos de LaCoO₃.

A figura 23 mostra uma imagem de SEM dos nanotubos de LaCoO_3 . Contudo, devido à resolução do equipamento, não foi possível ampliar a imagem com definição suficiente para se observar as características morfológicas e geométricas destes. No entanto, com base na escala desta imagem estima-se que os nanotubos devem ter um diâmetro de aproximadamente 100 nm. A caracterização morfológica desta amostra de LaCoO_3 ainda se encontra em execução e portanto a confirmação da existência e características de nanotubos só será possível assim que se obtiverem as imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

5.2. BiFeO_3

Na figura 24 são apresentados os difratogramas de raios-X das fibras de ferrite de bismuto crescidas pela técnica de LFZ a diferentes velocidades de crescimento. Os resultados mostram que todas as amostras apresentam três fases cristalinas: BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e hematite (Fe_2O_3). A natureza polifásica das fibras crescidas por LFZ obrigou a que se tivesse processado várias fibras numa extensa faixa de velocidades de crescimento, desde os 5 mm/h até aos 200 mm/h, com o intuito de diminuir as fases secundárias em particular a fase de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e deste modo aumentar a quantidade da fase pretendida para este estudo, o BiFeO_3 . Contudo, a análise da intensidade relativa dos máximos de difração mostra que a quantidade relativa de cada fase é praticamente constante para as fibras crescidas com velocidade superior a 10 mm/h. Os resultados mostram ainda que nestas fibras o BiFeO_3 é sempre a fase principal, sendo o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e o Fe_2O_3 as fases secundárias. Porém, apesar da diminuição da velocidade para 5 mm/h permitir reduzir a quantidade da fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, observou-se um incremento na fase de hematite. Deste modo, a fibra crescida a 5 mm/h apresenta as mesmas fases que as restantes fibras, mas com o Fe_2O_3 e BiFeO_3 como fases maioritárias, passando o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ a ser a fase minoritária, inviabilizando deste modo o objectivo em obter uma fibra monofásica de BFO. Face a este resultado, optou-se por estudar em mais detalhe as fibras crescidas às velocidades mais lentas 25, 10 e 5 mm/h, onde se observa uma alteração mais acentuada na quantidade relativa das fases presentes.

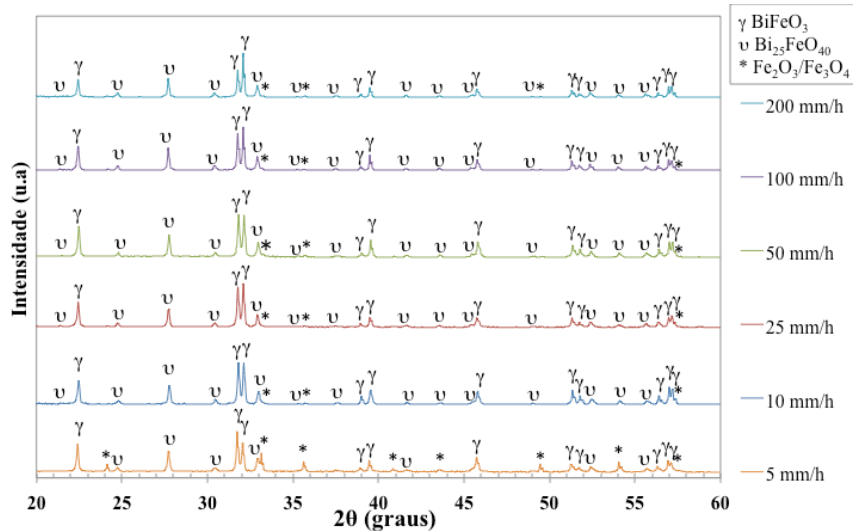


Figura 24- Difratograma das fibras de BiFeO_3 a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação.

Para complementar a caracterização estrutural das fibras de BiFeO_3 realizou-se espectroscopia de Raman nas secções transversal e longitudinal das fibras. Na figura 25 a) apresentam-se os espectros de Raman das secções transversais das fibras crescidas a 5, 10 e 25 mm/h já que as amostras crescidas a 50, 100 e 200 mm/h segundo os resultados de DRX, são muito semelhante às de 25 mm/h. As fibras crescidas a 25 e 10 mm/h, são muito semelhantes, observando-se contudo, bandas mais estreitas e mais intensas na fibra de 10 mm/h. Este resultado está de acordo com o que seria de esperar, uma vez que as fibras crescidas a 10 mm/h são mais

crystalinas pois o processo de solidificação ocorreu mais lentamente. Comparando os espectros de Raman desta duas fibras com o da fibra crescida mais lentamente, 5 mm/h, observa-se não só uma diminuição da intensidade das bandas e um aumento da largura a meia altura, como também a ausência de algumas banda e a presença de novas bandas.

De acordo com a literatura, a estrutura romboédrica R3c do BiFeO₃ dá origem a 13 modos ativos de Raman: 4A₁ e 9E [101]. Na Tabela 1, são apresentados os valores da literatura e os obtidos experimentalmente neste trabalho para a três fibras de menor velocidade. De acordo com a teoria de grupos, destes 13 modos quatro pertencem aos modos A₁ em 136, 174, 224 e 418 cm⁻¹ e nove correspondem aos modos E (129, 260, 278, 301, 350, 371, 438, 523 e 622 cm⁻¹). A comparação deste valores com os resultados experimentais permite verificar que praticamente todos os modos ativos estão presentes nas fibras crescidas por LFZ a 25 e 10 mm/h. Entre os nove modos E experimentais, o modo ~278 cm⁻¹ está associado às ligações covalentes Bi-O, que estão na origem da distorção ferroelétrica. Os átomos de Bi participam ativamente a mais baixos modos de frequência (< 167 cm⁻¹), enquanto os átomos de Fe estão sobretudo envolvidos nos modos entre 152 e 261 cm⁻¹ mas também contribuem para alguns modos a alta frequência, por último o movimento dos átomos de oxigénio predomina nos modos acima de 262 cm⁻¹ [101, 102, 103]. Antonio et al. analisaram nanopartículas de BFO puro e identificaram três bandas pertencentes aos modos A₁ (170, 225 e 415 cm⁻¹) e sete bandas correspondentes a E (263, 293, 355, 372, 525 e 618 cm⁻¹). As bandas a 525 e 618 cm⁻¹ vão de encontro às obtidas experimentalmente neste trabalho. Também Yuan et al. observaram 10 modos de Raman em filmes de BFO, consistindo em quatro modos A₁ e seis modos E. Nas fibras deste trabalho, é observada uma banda aos 129 cm⁻¹, a qual é confirmada por Durga et al. como pertencente ao modo ativo E, para BFO policristalino sintetizado por reação do estado sólido [101, 102, 104]. A ligeira diferença em algumas das posições das bandas, observada nos diferentes autores, pode ser atribuída ao tipo de preparação de amostra.

A análise do espectro de Raman da fibra crescida a 5 mm/h permite constatar que esta apresenta um comportamento diferente das restantes velocidades, isto porque a esta velocidade as fases maioritárias são o BFO e a fase Fe₂O₃, o que corrobora os resultados da análise de difração de raios-X.

Como foi dito anteriormente, a espectroscopia de Raman foi realizada na secção transversal e longitudinal das fibras de BFO. Analisando os espectros da secção transversal (Figura 25 a) verifica-se que a fibra crescida a 5 mm/h apresenta um espectro diferente das amostras crescidas a velocidades superiores. O mesmo acontece quando se observa o espectro da secção longitudinal, figura 25 b). Estes resultados não permitem fazer a assinatura do BFO nas fibras de 5 mm/h. Face a estes resultados e tendo em consideração os resultados da difração de raios X, onde se constatou que a esta velocidade a quantidade de hematite aumentava consideravelmente, tentou fazer-se a indexação ao Fe₂O₃, cujo espectro de Raman se encontra no inset da Figura 25 b). De facto, não há dúvida que a maioria das bandas da fibra de 5 mm/h coincidem com o espectro da hematite (Fe₂O₃). No espectro da secção transversal é possível identificar alguns dos modos de vibração característicos do BFO, corroborando deste modo os resultados da difração de raios X.

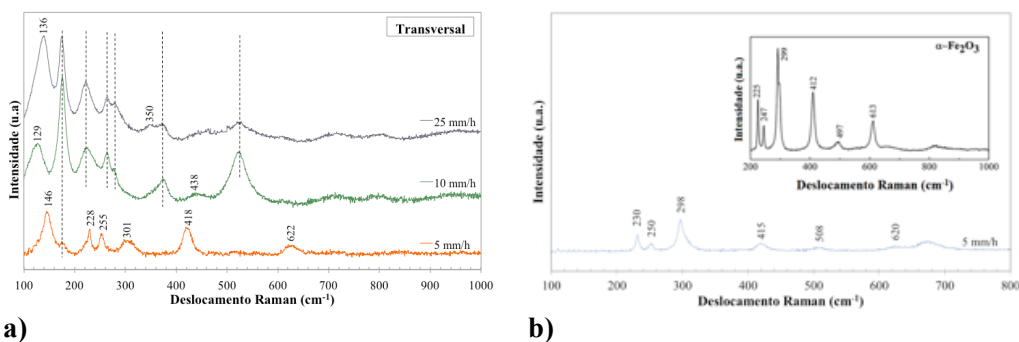


Figura 25- Espectro de Raman das fibras de BiFeO₃ crescidas a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h: a) secção transversal; b) secção longitudinal da fibra de 5 mm/h e espectro de Raman do Fe₂O₃. Adaptado de [105].

Tabela 1- Identificação dos modos de Raman presentes nas amostras de BiFeO₃.

| Modos de Raman | A. Parejon et al. (cm ⁻¹) | Yuan et al. (cm ⁻¹) | 25 mm/h (cm ⁻¹) | 10 mm/h (cm ⁻¹) | 5 mm/h (cm ⁻¹) |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| E | | | - | 129 | - |
| A ₁ -1 | | 152 | 136 | - | 146 |
| A ₁ -2 | 170 | 177 | 174 | 173 | 173 |
| A ₁ -3 | 225 | 224 | 224 | 220 | 228 |
| E | 263 | | 264 | 260 | 255 |
| E | 293 | 270 | 278 | 278 | - |
| E | | 298 | - | - | 301 |
| E | 355 | 354 | 350 | - | - |
| E | 372 | | 371 | 372 | - |
| A ₁ -4 | 415 | | - | - | 418 |
| E | | 473 | | 438 | |
| E | 525 | 554 | 523 | 523 | - |
| E | 618 | 618 | - | - | 622 |

A figura 26 mostra as imagens de SEM típicas das fibras de BFO crescidas a 5, 10 e 25 mm/h. As imagens foram tiradas na secção longitudinal das fibras (figura 26 a) d) h)) e na secção transversal (figura 26 b) c) f) g) i) e j)), ambas obtidas após polimento das fibras. As figuras mostram ainda a direção de crescimento das fibras, a qual é representada por uma seta colocada nas imagens correspondentes à secção longitudinal. As imagens obtidas são coerentes com as análises efetuadas previamente, uma vez que revelam um carácter polifásico, sendo a fase maioritária o BFO (fase mais escura) e a fase secundária principal a fase Bi₂₅FeO₄₀ (fase mais clara), para as amostras de 25 e 10 mm/h. Esta identificação foi realizada tendo por base as medidas de quantificação elemental realizadas por EDS. Comparando a imagem da secção transversal da fibra de 25 mm/h com a de 10 mm/h verifica-se que a fase clara aparece sobretudo nos limites de grão da fase mais escura de BFO, permitindo uma maior definição dessas fronteiras. Este resultado está de acordo com o diagrama de fase apresentado na figura 8, que mostra que a fase Bi₂₅FeO₄₀ é a última a cristalizar, por ser a menos refratária, exatamente por ser mais rica em bismuto, o óxido menos refratário deste sistema. Os cristais do BFO apresentam um crescimento preferencial ao longo do eixo da fibra, revelando uma morfologia celular. A microestrutura da fibra de 10 mm/h é bastante homogénea sendo apenas evidente na periferia da fibra uma fase negra, que corresponde à hematite e a qual é mais visível na fibra crescida a 25 mm/h. Este resultado é coerente com o diagrama de fases, uma vez que sendo esta a fase mais refratária, será de esperar que cristalice preferencialmente nos bordos da fibra, onde o arrefecimento é mais rápido [74]. Com a diminuição da velocidade de 10 mm/h para 5 mm/h, a fase de BFO deixa de apresentar cristais com uma morfologia tão bem definida, sendo notória uma certa desorganização microestrutural. Medidas de quantificação elemental por EDS identificaram a fase escura como sendo o Fe₂O₃ e a fase clara como BFO. Sendo o Bi₂₅FeO₄₀ uma fase minoritária esta não é visível nestas imagens da fibra crescida a 5 mm/h. Mais uma vez, estes resultados são coerentes com as técnicas de caracterização supramencionadas e que confirmam a presença de grande quantidade de hematite nas fibras cristalizadas a menor velocidade. Este resultado é bem visível na secção transversal da fibra crescida a 5 mm/h e pode ser o resultado de alguma perda de bismuto por volatilidade. De facto, sendo a velocidade de crescimento tão lenta, o tempo que o material está fundido a temperatura elevada é muito longo o que poderá dar origem a volatilização do bismuto, já que a sua temperatura de fusão é extremamente baixa quando comparada com o óxido de ferro, figura 8.

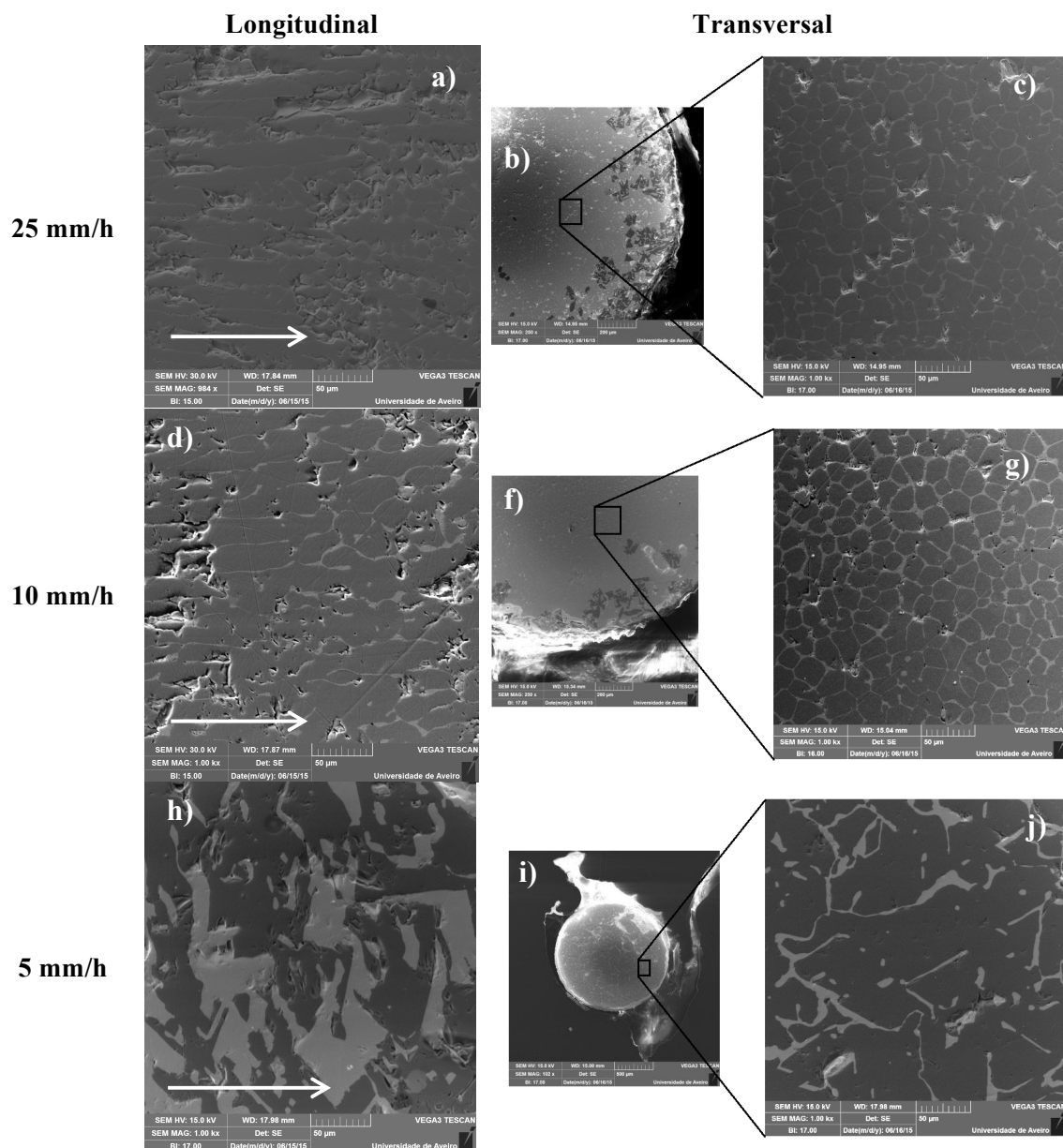


Figura 26- Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das fibras de BFO: a) Imagem longitudinal da fibra de 25 mm/h; b) Imagem ampliada da seção transversal da fibra de 25 mm/h; c) Imagem transversal da fibra de 25 mm/h; d) Imagem longitudinal da fibra de 10 mm/h; f) Imagem ampliada da vista transversal da fibra de 10 mm/h; g) Imagem transversal da fibra de 10 mm/h; h) Imagem longitudinal da fibra de 5 mm/h; i) Imagem ampliada da vista transversal da fibra de 5 mm/h; j) Imagem transversal da fibra de 5 mm/h.

A figura 28 mostra os resultados das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência, para as fibras crescidas a 5, 10, e 200 mm/h a três temperaturas diferentes. Os resultados mostram um aumento de ϵ' com o aumento da temperatura para todas as amostras crescidas a diferentes velocidades. Este fenómeno é mais visível a elevadas frequências, sendo ainda de salientar três outros aspectos: 1) o elevado valor de ϵ' para as amostras crescidas a velocidades inferiores a 200 mm/h; 2) a amostra crescida a 10 mm/h é aquela que apresenta maior ϵ' ; 3) todas as amostras evidenciam, a temperaturas diferentes, possuírem relaxação dielétrica, figura 32.

De acordo com [106], verifica-se que o ϵ' intrínseco ao BFO preparado por estado sólido, à temperatura ambiente e à frequência de 100 kHz é aproximadamente 80. No nosso caso, o valor é substancialmente superior, podendo esta diferença ser relacionada com a existência de um crescimento dos cristais de BFO numa orientação preferencial (ao longo do eixo da fibra),

maximizando, assim, a resposta dielétrica. Contudo, outros aspectos tem de ser tomados em consideração, como a existência das fases secundárias de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e Fe_2O_3 . Assim, devemos ter em consideração para a resposta dielétrica fatores como as interfaces electrodo-amostra, e as interfaces entre fases.

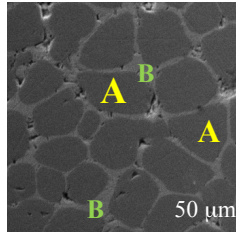


Figura 27- Imagem transversal da fibra de 10 mm/h de BiFeO_3 , sendo A a fase BiFeO_3 e B a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Sendo a quantidade relativa da fase de Fe_2O_3 ($\epsilon' \sim 1,3$ a 100 kHz e à temperatura ambiente [107]), reduzida quando comparada com as fases BFO e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, assume-se que a sua contribuição para a resposta dielétrica não será a principal. Da análise morfológica sugere-se que os dipolos formados entre as interfaces das fases BFO e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, devido à sua elevada quantidade na amostra crescida a 10 mm/h, quando comparada com as restantes, sejam os principais responsáveis pelo elevado valor de ϵ' .

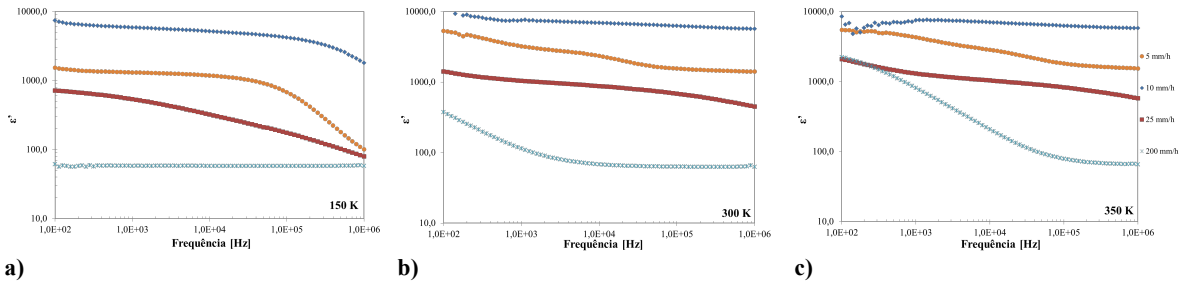


Figura 28- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência, medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K, para as fibras crescidas a 5, 10, 25 e 200 mm/h.

Contudo, a presença da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ dá também origem à formação de lacunas de oxigénio e à multiplicidade de iões de Fe (Fe^{2+} e Fe^{3+}) aumentando assim a condutividade [108]. Este aumento é bem visível no valor de perdas dielétricas, figura 29, o qual é máximo para a amostra crescida a 10 mm/h.

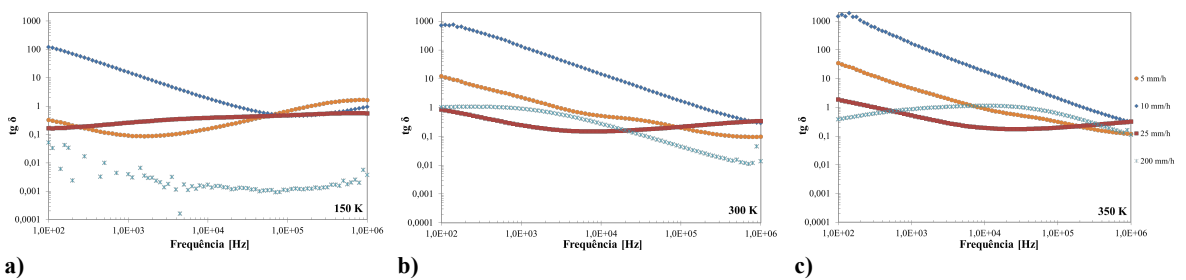


Figura 29- Gráficos das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K.

Outro resultado interessante ao nível das aplicações tecnológicas, é o facto de ϵ' não variar significativamente com a temperatura, a uma frequência fixa, para temperaturas superiores a 150 K. As perdas dielétricas tendem, como esperado, a aumentar com o aumento da temperatura, diminuindo, contudo, significativamente para altas frequências.

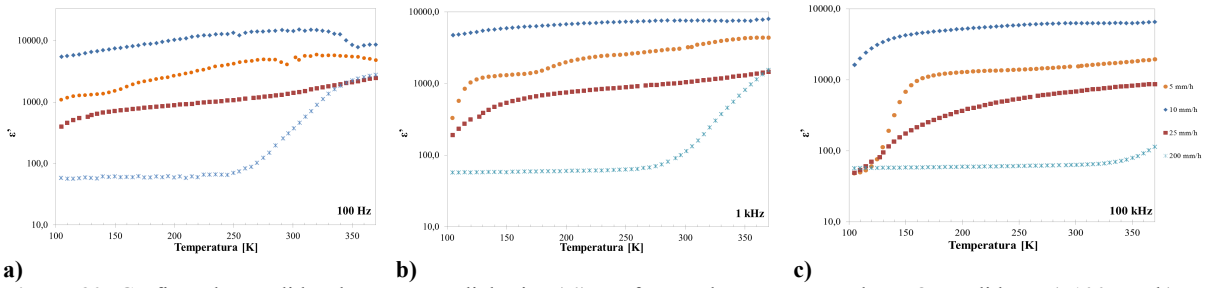


Figura 30- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura de BFO, medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz.

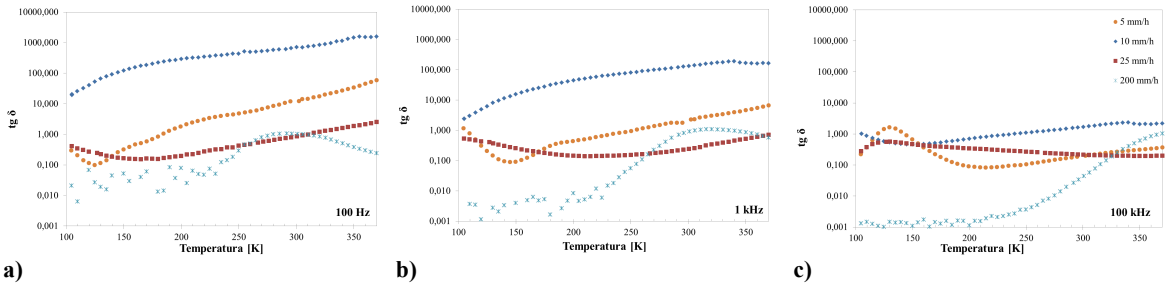


Figura 31- Gráficos das medidas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura de BFO, medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz.

Traçando os gráficos da parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, para todas as velocidades de crescimento, figura 32, observa-se a existência de fenômenos de relaxação dielétrica. Em todas as amostras, o pico máximo desta relaxação dielétrica desloca-se para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura, indicando que a resposta dos dipólos ao campo elétrico externo torna-se mais fácil para temperaturas superiores.

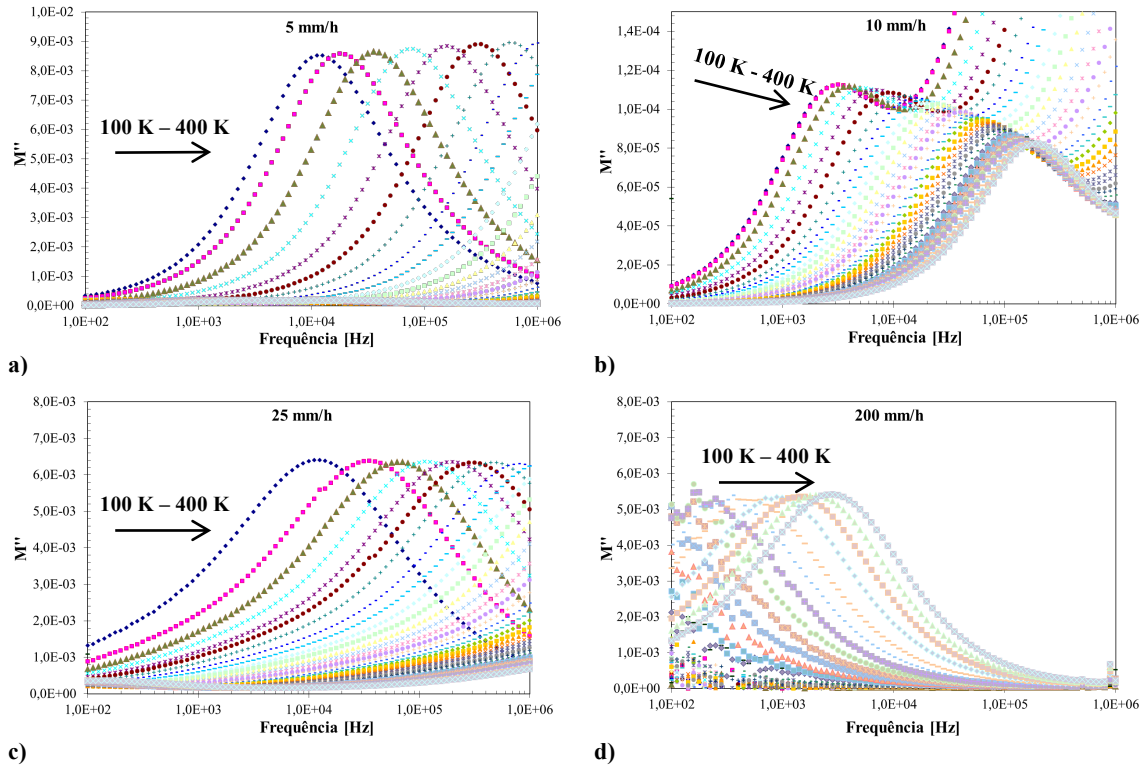


Figura 32- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras crescidas à velocidade de: a) 5 mm/h; b) 10 mm/h; c) 25 mm/h; d) 200 mm/h.

É interessante verificar que na amostra de 200 mm/h este fenómeno de relaxação se encontra numa região de baixas frequências, enquanto nas amostras de 5 e 25 mm/h surge numa região de mais altas frequências, saindo até da janela de medição a resposta para mais altas temperaturas. Por outro lado, a amostra de 10 mm/h apresenta todas as relaxações (100 K - 400 K) dentro da janela de frequência usada na medição. Além disso, mostra que com o aumento da frequência existe uma diminuição significativa de M'' , o que deverá estar associado ao aumento do ε'' , visto que $M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$. Este resultado poderá está relacionado com a fase de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Fazendo uma análise da variação do pico da frequência máxima em função do inverso da temperatura, figura 33, verifica-se que este obedece a uma lei de Arrhenius, podendo dessa forma ser estimado um valor para a energia de ativação deste processo para cada amostra. Assim, verificou-se que este fenómeno, ativado termicamente, apresenta menor energia de ativação na amostra de 10 mm/h o que poderá estar relacionado com a elevada quantidade de interfaces entre BFO e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, comparativamente às restantes amostras. Por outro lado, a amostra de 200 mm/h apresenta um elevado valor de E_a , o que sugere que esta amostra deverá conter menor quantidade de fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

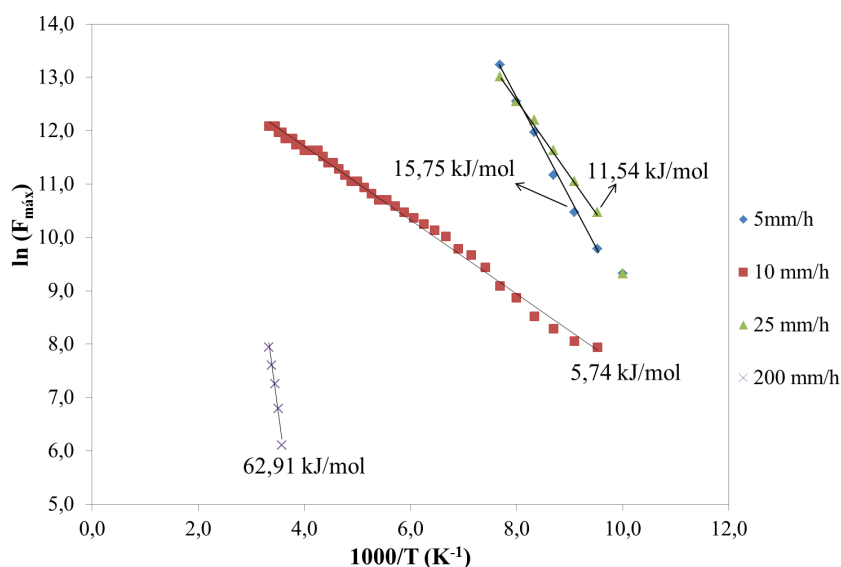


Figura 33- Logaritmo da frequência, do pico de relaxação, em função do inverso da temperatura.

Não foram calculadas as energias de ativação das amostras crescidas a 50 mm/h e a 100 mm/h visto que, ambas são próximas da energia de ativação da amostra de 200 mm/h.

5.3. FeNbO_4

A análise da difração de raios-X das fibras do sistema FeNbO_4 crescidas a 5, 10 e 25 mm/h, figura 34, revela um elevado grau de cristalinidade de todas as fibras e que estas apresentam como fase principal o FeNbO_4 e como fase secundária minoritária o Fe_2O_3 . Observa-se, ainda, que com a diminuição da velocidade de crescimento, a fase secundária Fe_2O_3 tende a diminuir, sendo a fibra de 5 mm/h quase monofásica. Assim, é possível extrapolar que com uma velocidade de crescimento ainda menor seria possível obter uma amostra totalmente monofásica.

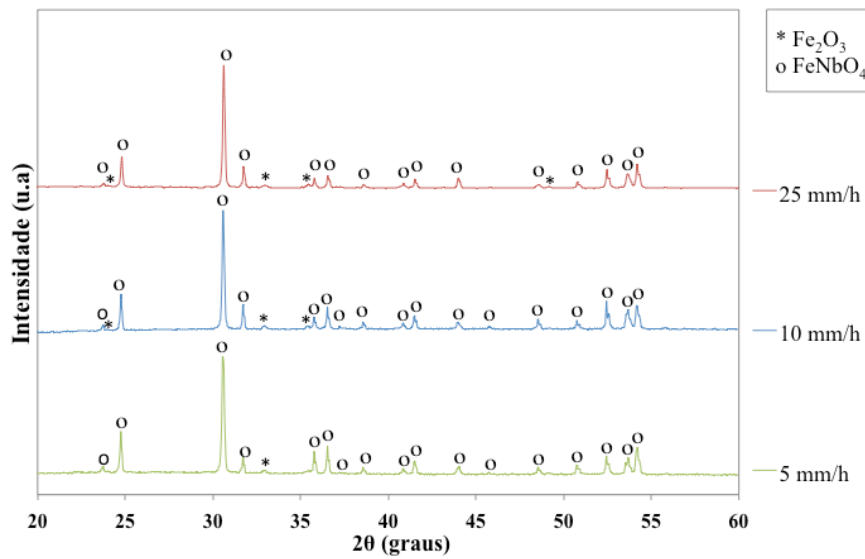


Figura 34- Difratoograma das fibras de FeNbO₄ a diferentes velocidades de crescimento e respectiva indexação.

As fibras de FeNbO₄ foram também caracterizadas por espectroscopia de Raman nas secções transversal e longitudinal, sendo, contudo, apenas apresentados os espectros das secções transversais visto não existirem diferenças significativas entre eles. Os resultados obtidos estão na figura 35, para as fibras crescidas a 5, 10 e 25 mm/h.

A teoria do grupo prevê 16 modos ativos de Raman para o FeNbO₄ [109], contudo na figura 35 são ilustradas apenas 14 modos vibracionais distintos. Os modos de Raman observados estão de acordo com os modos de FeNbO₄ encontrados na literatura, tabela 2 e que estão associados aos modos vibracionais internos dos octaedros de NbO₆ na região de frequência entre 300 e 800 cm⁻¹, por outro lado, às frequências inferiores a 300 cm⁻¹ os modos de vibração têm origem em vibrações da rede [109].

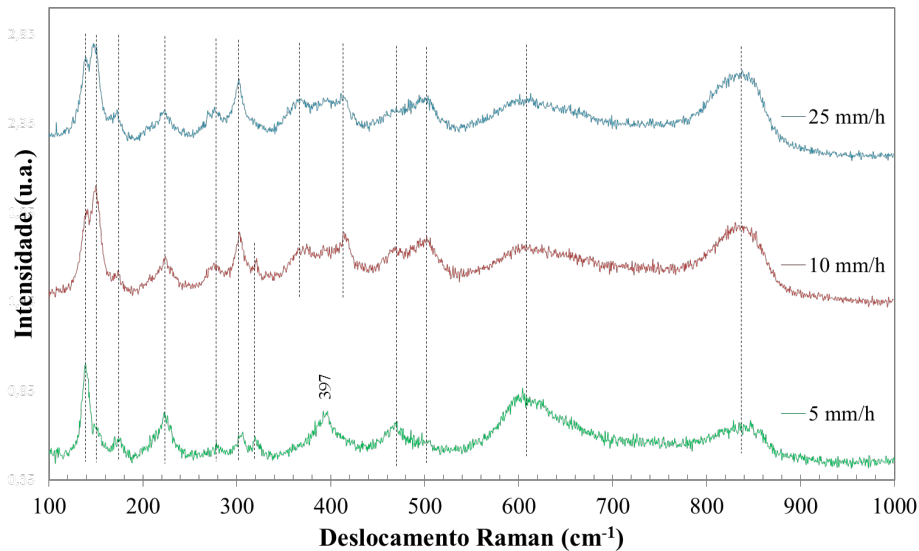


Figura 35- a) Espectro de Raman das fibras de FeNbO₄ crescidas a 5 mm/h, 10 mm/h e 25 mm/h.

Uma vez que ambas as estruturas cristalinas do FeNbO₄ (ortorrômbica e monoclinica) estão relacionadas, qualquer diferença nas simetrias locais pode ser revelada pela espectroscopia Raman. Segundo Kumari e colaboradores, a diferença das vibrações do estiramento Nb-O na fase

ortorrômbica (612 e 828 cm^{-1}) e na monoclinica (601 e 822 cm^{-1}) indicam diferença de ambientes à volta do octaedro NbO_6 na estrutura cristalina, ou seja, arranjos aleatórios e ordenados de átomos de ferro e nióbio em estruturas ortorrômbicas e monoclinicas, respectivamente. Cho e colaboradores afirmaram que as bandas 362, 464, 496 cm^{-1} são exclusivas da fase monoclinica, assim pela tabela 2 é possível identificar as bandas 367, 471 e 500 cm^{-1} , o que nos sugere que as fibras deste trabalho apresentem estrutura monoclinica. As bandas a 276, 397, 500, 607 e 835 cm^{-1} correspondem ao estiramento Nb-O [110, 111].

Tabela 2- Identificação dos modos de Raman da literatura e presentes nas amostras de FeNbO_4 .

| In-sunCho (cm^{-1}) | Kumari et al. (cm^{-1}) | 25 mm/h (cm^{-1}) | 10 mm/h (cm^{-1}) | 5 mm/h (cm^{-1}) |
|--|--|--|--|---|
| | | 137 | 140 | 139 |
| 151 | | 150 | 150 | 150 |
| 174 | | 173 | 174 | 176 |
| 223 | 243 | 224 | 223 | 224 |
| 274 | 279 | 276 | 277 | 279 |
| 301 | | 303 | 304 | 304 |
| | | - | 321 | 321 |
| 362 | | 367 | 366 | - |
| | 397 | - | - | 397 |
| 413 | 420 | 416 | 415 | - |
| 464 | 470 | 471 | 472 | 470 |
| 496 | 503 | 500 | 502 | 503 |
| 602 | 601 | 607 | 608 | 609 |
| 817 | 820 | 836 | 835 | 835 |

A figura 36 mostra as imagens de SEM típicas das fibras de FeNbO_4 crescidas a 5, 10 e 25 mm/h. As imagens foram tiradas na secção longitudinal (figura 36 a) c) e) e na secção transversal (figura 36 b) d) f)) das fibras, ambas obtidas após polimento das mesmas. As figuras mostram ainda a direção de crescimento das fibras, a qual é representada por uma seta colocada na secção longitudinal. As imagens obtidas são coerentes com as análises efetuadas previamente, uma vez que revelam um carácter polifásico, sendo a fase maioritária o FeNbO_4 (fase mais clara) e a fase secundária o Fe_2O_3 (fase mais escura). Esta identificação foi realizada tendo por base as medidas de quantificação elementar realizadas por EDS. Comparando a imagem da secção transversal da fibra de 25 mm/h com a de 10 mm/h verifica-se que, ao diminuir a velocidade a fase escura, Fe_2O_3 , parece diminuir uma vez que se encontra nos limites de grão da fase mais clara de FeNbO_4 , deixando de apresentar cristais com uma morfologia tão bem definida figura 36 d). Para a fibra crescida a 25 mm/h, os cristais desta fase apresentam um crescimento preferencial ao longo do eixo da fibra, revelando também uma morfologia celular. Com a diminuição da velocidade de 10 mm/h para 5 mm/h, a fase de Fe_2O_3 diminui, sendo notória a predominância da fase principal (FeNbO_4), figura 36 f). A esta velocidade observa-se novamente um crescimento celular, mas agora com bandas de solidificação perpendiculares à direção de crescimento da fibra.

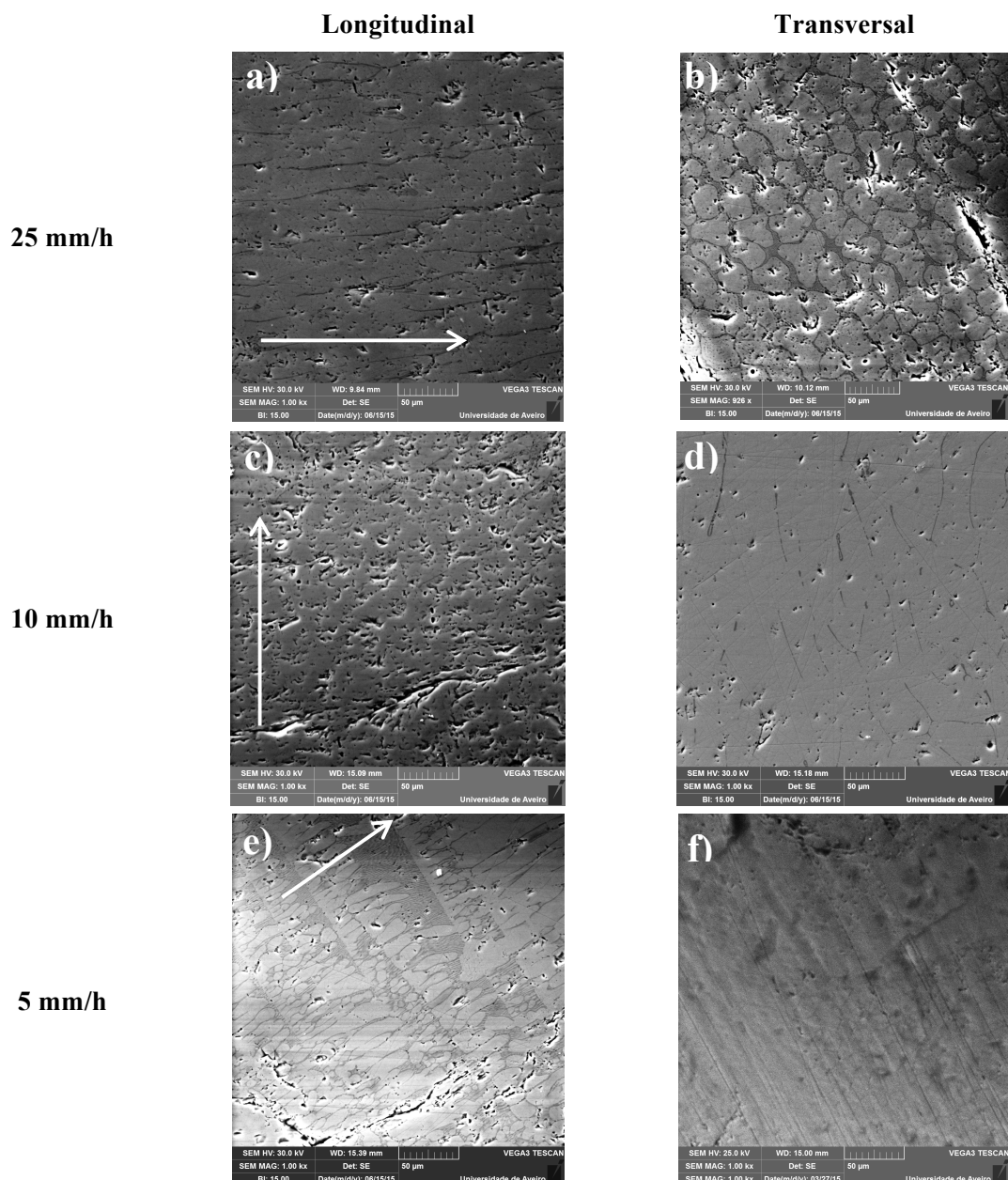
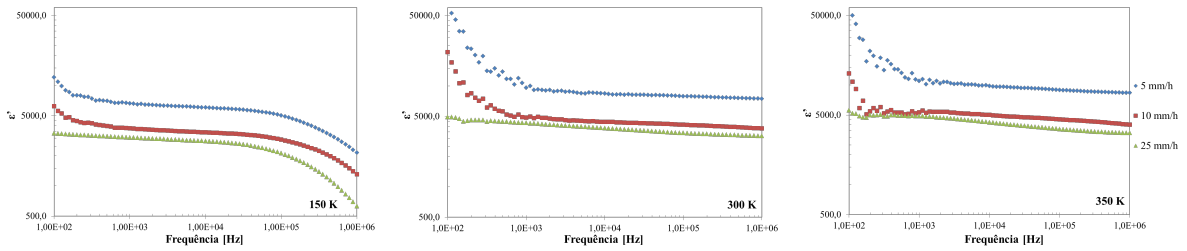


Figura 36- Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das fibras de FeNbO_4 : a) Imagem longitudinal da fibra de 25 mm/h; b) Imagem transversal da fibra de 25 mm/h; c) Imagem longitudinal da fibra de 10 mm/h; d) Imagem transversal da fibra de 10 mm/h; e) Imagem longitudinal da fibra de 5 mm/h; f) Imagem transversal da fibra de 5 mm/h.

A figura 37 mostra os resultados das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência, para as velocidades de crescimento de 5, 10 e 25 mm/h das fibras de FeNbO_4 a três temperaturas diferentes. Os resultados evidenciam um aumento de ϵ' com o aumento da temperatura para todas as amostras. Este fenómeno observa-se melhor para elevadas frequências. É ainda de salientar que todas as amostras apresentam um valor de ϵ' elevado, sendo a amostra crescida a 5 mm/h a que apresenta o valor maior. Também é possível observar que todas as amostras evidenciam a possível existência de relaxação dielétrica, mas a diferentes temperaturas. Segundo Q. J. Li et al., à temperatura ambiente e à frequência de 100 kHz o FeNbO_4 apresenta um $\epsilon' \sim 4 \times 10^3$ [112]. No nosso caso, a amostra crescida a 25 mm/h tem um valor próximo mas com a diminuição da velocidade de crescimento o ϵ' aumenta, tendo a amostra de 5 mm/h um $\epsilon' \sim 8 \times 10^3$, à temperatura ambiente e à frequência de 100 kHz. Isto poderá estar relacionado com o facto da amostra de 5 mm/h ter pouca quantidade de fase secundária (Fe_2O_3 $\epsilon'=1,3$ à temperatura ambiente e

frequência de 100 kHz)) em comparação com as restantes, maximizando assim a resposta dielétrica.



a) b) c)
Figura 37- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência de FeNbO_4 , medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K.

É preciso ter em consideração que para a resposta dielétrica devem ser considerados outros fatores como as interfaces eléctrodo-amostra e as interfaces entre as fases FeNbO_4 (A) e Fe_2O_3 (B), Figura 38.

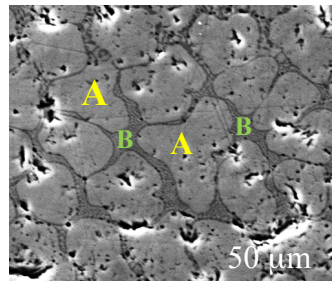
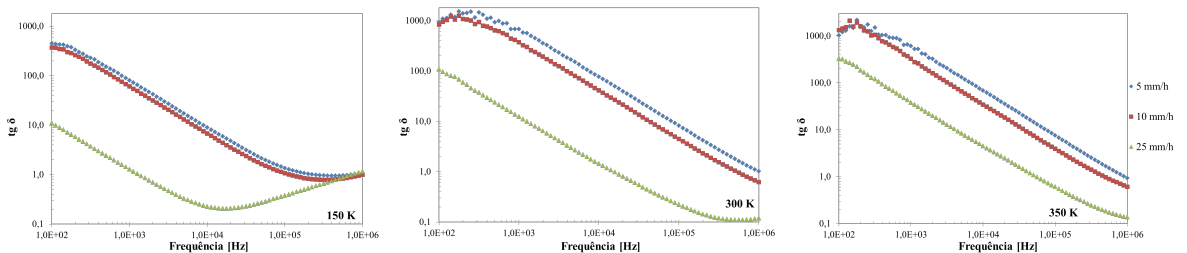


Figura 38- Imagem transversal da fibra de 25 mm/h de FeNbO_4 , sendo A a fase FeNbO_4 , B a fase Fe_2O_3 , onde se AB é a interface entre as duas fases.

Analisando os gráficos da figura 39, verifica-se que uma característica do FeNbO_4 é que, apesar de ter elevada constante dielétrica, tem também elevadas perdas dielétricas. De acordo com Q. J. Li et al., o FeNbO_4 à temperatura ambiente e frequência de 100 kHz, apresenta um ϵ' de 4×10^3 , como foi dito anteriormente, e nas mesmas condições de temperatura e frequência, apresenta perdas dielétricas inferiores a 1 [112]. Visto que estes valores foram obtidos a partir de cerâmicos de FeNbO_4 , isto está relacionado com o facto de existirem fronteiras de grão, o que explica também o resultado do presente trabalho, em particular as menores perdas dielétricas na amostra de 25 mm/h.



a) b) c)
Figura 39- Gráficos das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência de FeNbO_4 , medido a: a) 150 K; b) 300 K; c) 350 K.

Outro fator de interesse para aplicações tecnológicas é o facto de o ϵ' não variar significativamente com a temperatura a uma frequência fixa, principalmente para temperaturas superiores a 150 K.

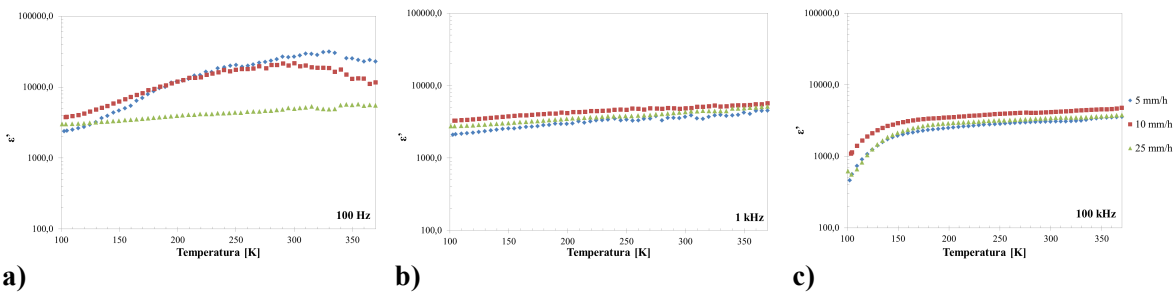


Figura 40- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura de FeNbO_4 , medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz.

As perdas dielétricas, figura 41, tal como era esperado, tendem a aumentar com a temperatura, no entanto para altas frequências estas diminuem significativamente. Sendo também de interesse tecnológico o facto de a amostra de 25 mm/h apresentar $\epsilon' \sim 3500$ e a $\text{tg}\delta \sim 0,2$ à temperatura ambiente e frequência de 100 kHz.

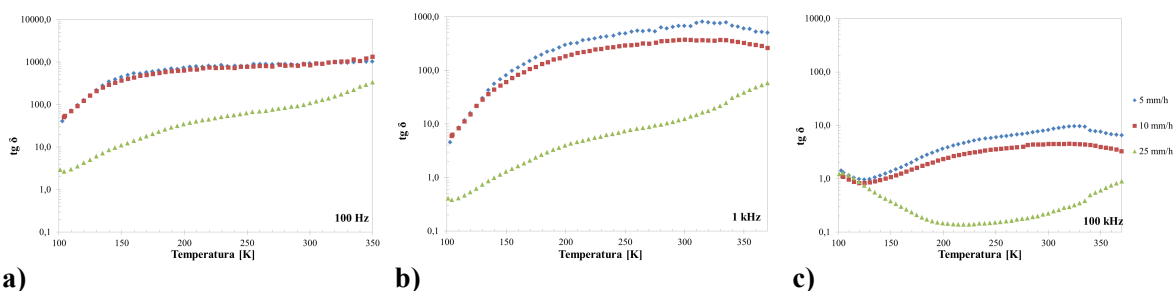


Figura 41- Gráficos das medidas das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura de FeNbO_4 , medido a: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 100 kHz.

A figura 42, apresenta a parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para todas as velocidades de crescimento. Os resultados mostram a existência de fenómenos de relaxação dielétrica. Em todas as amostras é visível que o pico máximo desta relaxação dielétrica se desloca para frequências mais elevadas, com o aumento da temperatura. Isto pode indicar que para temperaturas superiores, a resposta dos dipólos ao campo elétrico externo torna-se mais fácil. A amostra de 25 mm/h apresenta todas as relaxações (100 K - 400 K) dentro da janela de frequência usada na medição, figura 42 c). Contudo, também é visível que com o aumento da frequência há uma diminuição de M'' , o que está relacionado com a quantidade de fase secundária e possivelmente com o aumento de ϵ'' . Para as amostras de 5 e 10 mm/h o fenómeno de relaxação encontra-se numa região de altas frequências, observando-se que para a amostra de 5 mm/h a resposta para mais alta frequência sai um pouco fora da janela de medição.

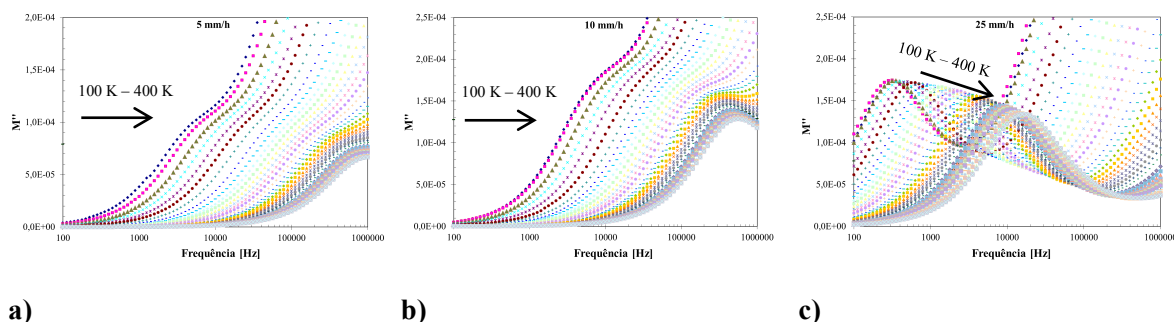


Figura 42- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras de FeNbO_4 , crescidas à velocidade de: a) 5 mm/h; b) 10 mm/h; c) 25 mm/h.

5.4. BiFeO₃ - FeNbO₄

Como foi referido anteriormente, o BiFeO₃ foi misturado com o FeNbO₄ nas seguintes proporções: $x\%$ BiFeO₃ + $(1-x)\%$ FeNbO₄, onde $x= 25, 50$ e 75 . Sendo as misturas finais dos compósitos 25% BiFeO₃ + 75% FeNbO₄, 50% BiFeO₃ + 50% FeNbO₄ e 75% BiFeO₃ + 25% FeNbO₄.

Pelo difratograma da figura 43 verifica-se que todas as amostras para o compósito 25% BiFeO₃ + 75% FeNbO₄ apresentam as fases FeNbO₄ e Fe₂O₃ (hematite). Além disso, as amostras crescidas a menor velocidade (5 e 10 mm/h) apresentam também a fase de Bi₂O_{2,3}, enquanto a amostra crescida a 25 mm/h apresenta a fase Fe_{1,056}Nb_{1,134}Bi_{1,721}O₇. Assim, a amostra com menor velocidade de crescimento (5 mm/h) é aquela que possui menor quantidade de segundas fases e portanto será alvo de um estudo mais aprofundado.

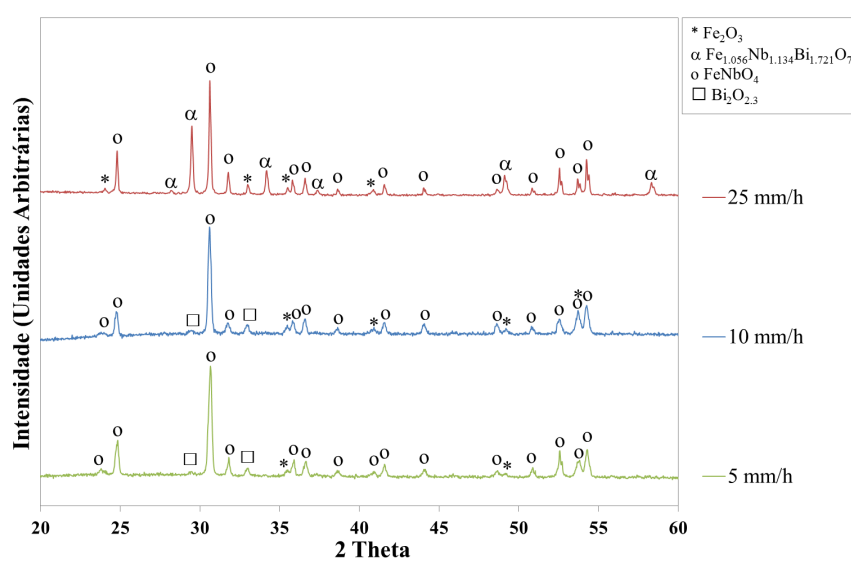


Figura 43- Difratogramas das fibras de 25% BiFeO₃ + 75% FeNbO₄ a diferentes velocidades de crescimento e respetiva indexação.

No seguimento da análise às amostras misturadas com BiFeO₃ e FeNbO₄, verifica-se na figura 44 que todas as amostras do compósito 50% BiFeO₃ + 50% FeNbO₄ apresentam três fases: FeNbO₄, Fe_{1,056}Nb_{1,134}Bi_{1,721}O₇, Fe₂O₃. Com a diminuição da velocidade a fase FeNbO₄ aumenta e as restantes diminuem. Em comparação com a análise da mistura de 25% - 75% , a fase secundária (Bi₂O_{2,3}) desaparece, para a velocidade 5 mm/h e ocorre a formação da fase Fe_{1,056}Nb_{1,134}Bi_{1,721}O₇, devido ao facto de nesta situação existir mais quantidade de BiFeO₃ e uma menor quantidade FeNbO₄ na composição nominal. Face a este resultados, a amostra de 5mm/h será aquela que será alvo de um estudo mais aprofundado.

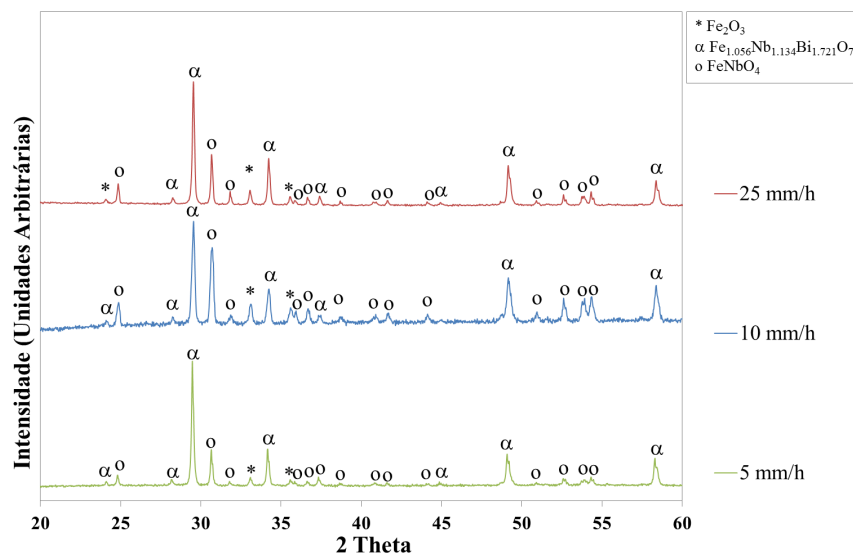


Figura 44- Difratogramas das fibras de 50% BiFeO₃ + 50% FeNbO₄ a diferentes velocidades de crescimento e respectiva indexação.

Para o compósito com 75% BiFeO₃ + 25% FeNbO₄, o difratograma da figura 45 mostra que todas as fibras apresentam apenas duas fases, Fe_{1.056}Nb_{1.134}Bi_{1.721}O₇ e Fe₂O₃. No entanto, com a diminuição da velocidade de crescimento a fase Fe₂O₃ apresenta uma pequena diminuição observável pela diminuição relativa dos máximos de difração. Assim a amostra crescida a 5 mm/h é aquela que será alvo de um estudo mais aprofundado.

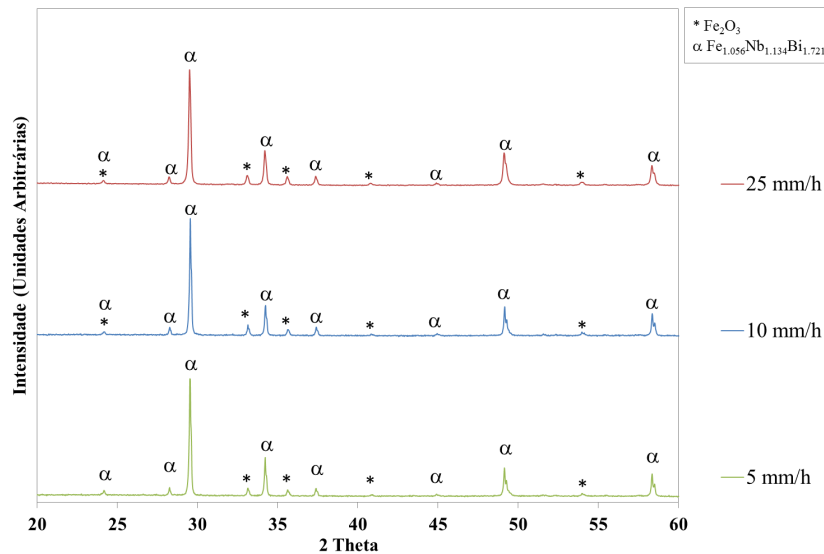


Figura 45- Difratogramas das fibras de 75% BiFeO₃ + 25% FeNbO₄ a diferentes velocidades de crescimento e respectiva indexação.

A partir da difração de raios-X concluiu-se que as amostras crescidas a 5 mm/h de cada um dos compósitos $x\%$ BiFeO₃ + $(1-x)\%$ FeNbO₄ (com $x=25; 50$ e 75) seriam alvo de um estudo mais aprofundado. Assim, a espectroscopia de Raman irá incidir apenas nas fibras de 5 mm/h e estas serão comparadas com os materiais de partida, BFO e FeNbO₄, crescidos também a 5 mm/h.

A análise anterior sobre o sistema BiFeO₃ mostrou que o Raman da amostra de 5 mm/h de BFO é essencialmente característica da fase de hematite (Fe₂O₃). Assim na figura 46 é possível verificar que as bandas a 230, 414 e 504 cm⁻¹ (linhas a preto) aparecem em todos os espectros, o que vai de encontro à análise de difração de raios-X feita aos compósitos, que mostra a existência de hematite em todas as amostras à base de (BFO - FeNbO₄).

Analisando as tabelas 1 e 2, que nos mostram os valores das bandas do BFO e do FeNbO₄, verifica-se que as bandas a 278 e 301 cm⁻¹ (linhas a verde) são comuns aos dois materiais e, portanto, aparecem em todos os espectros na figura 46, razão pela qual na amostra de 50% BFO + 50% FeNbO₄ esta é mais intensa. Por outro lado, as bandas a 150 e 364 cm⁻¹ (linhas a azul) são modos característicos do BFO e do FeNbO₄, mas, no entanto, a intensidade da banda a 150 cm⁻¹ aumenta com a percentagem de BFO e a banda 364 cm⁻¹ está presente em todas as amostras exceto na de FeNbO₄, sendo um modo de vibração do BFO. As bandas que apresentam linhas a cor laranja são referentes ao FeNbO₄. Apesar da banda a 137 cm⁻¹ pertencer a ambos os materiais de partida, esta fica mais intensa quando a percentagem de FeNbO₄ aumenta. O mesmo acontece para a banda a 176 cm⁻¹, que é muito intensa no espectro de BFO mas na figura 46 para a amostra com mais BFO (75% BFO + 25% FeNbO₄) não é visível.

Analisando os espectros da figura 46 é possível verificar que as bandas 146, 173, 228, 301cm⁻¹ são comuns ao BFO e FeNbO₄ e, portanto, são visíveis em todos os espectros. Por outro lado, as bandas 139, 279, 321, 397, 470, 503, 609 e 835 cm⁻¹ são características do FeNbO₄ e conforme a percentagem de FeNbO₄ diminui estas bandas vão desaparecendo, não sendo visíveis no espectro de BFO.

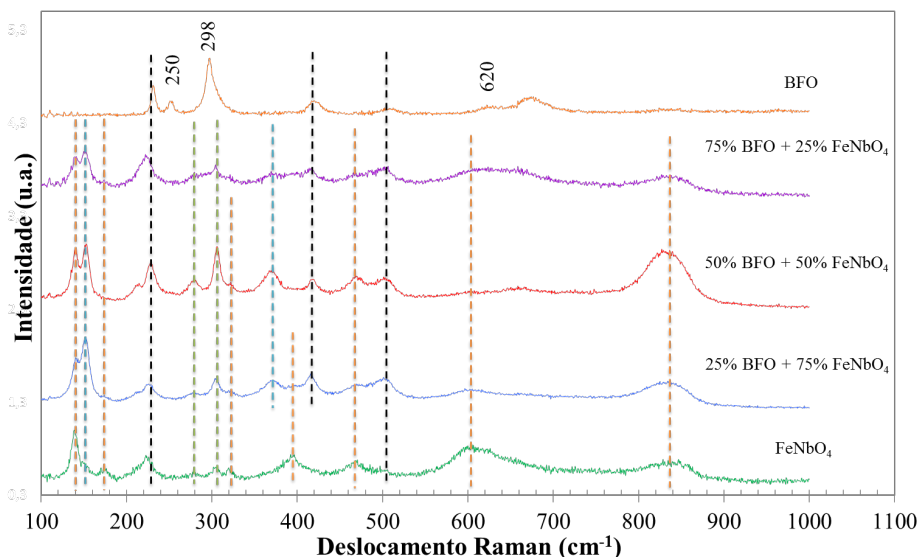


Figura 46- Espectros de Raman das fibras de BFO, $x\%$ BiFeO₃ + $(1-x)\%$ FeNbO₄ (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO₄, crescidas à velocidade de 5 mm/h.

A análise por microscopia eletrônica de varrimento das fibras correspondentes aos materiais compósitos revela essencialmente uma microestrutura pouco homogênea, sobretudo para os compósitos com 50 % de cada fase e com 75% de BFO, diferindo significativamente entre o interior e o exterior da fibra, revelando uma estrutura tipicamente core-shell. A microestrutura é fundamentalmente constituída por bandas com uma morfologia alternada de zonas com cristais maiores intercaladas com zonas inter-bandas com uma microestrutura mais fina e homogênea. Este tipo de microestrutura é comum em sistemas de solidificação envolvendo feixes de energia, como é o caso do presente trabalho em que a fonte de energia é um laser. Estas variações periódicas na microestrutura resultam de fenômenos de não-equilíbrio na interface de solidificação devido a instabilidades a partir de perturbações periódicas no fundido, relacionadas com os fluxos de calor e matéria na região fundida e que afetam a interface de solidificação. Este fenômeno tem sido estudado e observado durante a solidificação de sistemas metálicos [113, 114] e também em materiais cerâmicos [114, 115] e resultam em estruturas quase-periódicas que se desenvolvem paralelamente à frente de solidificação. No processamento por LFZ, as flutuações de potência de laser e desalinhamentos de eixo podem também contribuir para potenciar este fenômeno [114, 115]. Nos compósitos estudados neste trabalho, este fenômeno é tanto mais acentuado quanto

maior a quantidade de BFO, sendo particularmente evidente no compósito com 75% de BiFeO_3 e 25% de FeNbO_4 , onde se formam os cristais de $\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{Bi}_{1.721}\text{O}_7$ e de Fe_2O_3 .

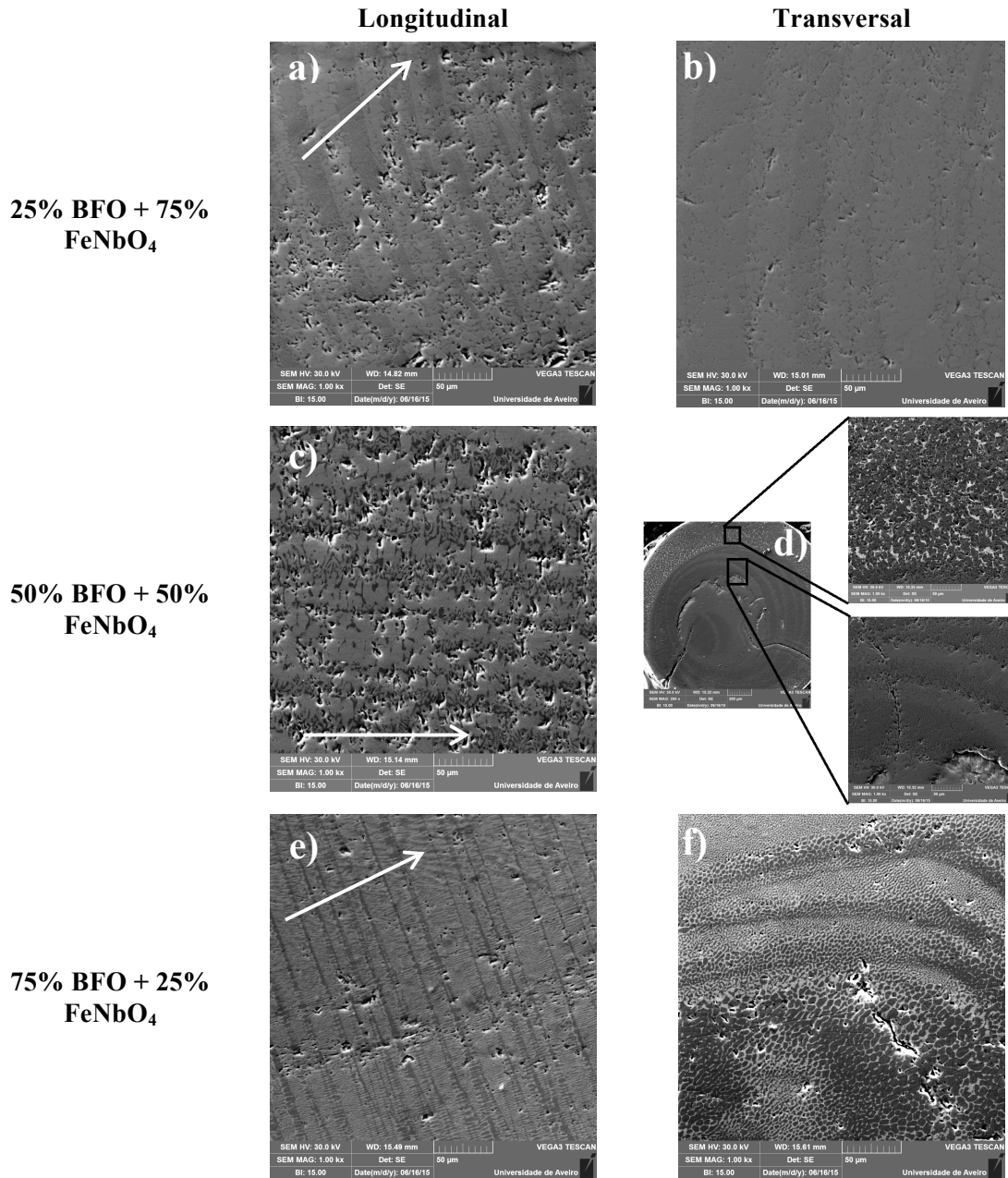


Figura 47- Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das fibras de $x\%$ BFO + $(1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25$; 50; 75), crescidas a 5 mm/h: a) Imagem longitudinal da fibra com $x=25$; b) Imagem transversal da fibra com $x=25$; c) Imagem longitudinal da fibra com $x=50$; d) Imagem transversal da fibra com $x=50$; e) Imagem longitudinal da fibra de com $x=75$; f) Imagem transversal da fibra com $x=75$.

A análise dielétrica das amostras de $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 , (com $x=25$, 50 e 75), apenas foi feita para a velocidade de crescimento de 5 mm/h. Contudo, face aos resultados anteriormente apresentados na análise dielétrica aos materiais de partida, BFO e FeNbO_4 , optou-se por utilizar a velocidade de 10 mm/h de BFO e a velocidade de 5 mm/h de FeNbO_4 para comparar com os compósitos. A figura 48 apresenta os resultados da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência à temperatura fixa de 300 K para estas amostras. Os resultados evidenciam que as amostras com maior quantidade de niobato de ferro são as que apresentam maior constante dielétrica, isto é, a fibra de FeNbO_4 e o compósito com 25% BiFeO_3 e 75% FeNbO_4 . Estes

resultados eram espectáveis, visto que na análise dielétrica às amostras de partida, o FeNbO_4 apresentava maior constante dielétrica ($\epsilon' \sim 8000$) que o BFO ($\epsilon' \sim 6000$). Além disso, o compósito com $x=25$ é bifásico, apresentando as mesmas fases que o FeNbO_4 , justificado, assim, o facto de ambas apresentarem um comportamento semelhante.

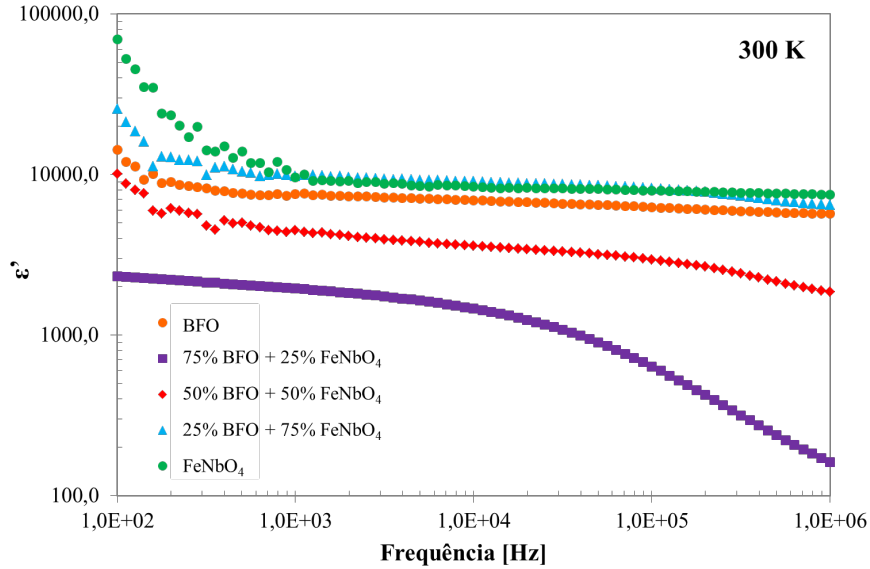


Figura 48- Gráficos das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da frequência, medido a 300 K, de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ $\text{BiFeO}_3 + (1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h.

Analisando a figura 49 verifica-se que com a exceção da amostra com $x=75$, à temperatura ambiente todas apresentam perdas elevadas para baixas frequências. No entanto, a altas frequências todas apresentam menores perdas dielétricas e constante dielétrica na ordem dos 10000. Verifica-se também que a amostra com $x=75$ apresenta um comportamento inverso uma vez que para baixas frequências apresenta baixas perdas e constante dielétrica acima de 1000, enquanto que para elevadas frequências, apesar de apresentar baixas perdas dielétricas, apresenta também baixa constante dielétrica. Este resultado particular pode ser consequência da sua microestrutura singular.

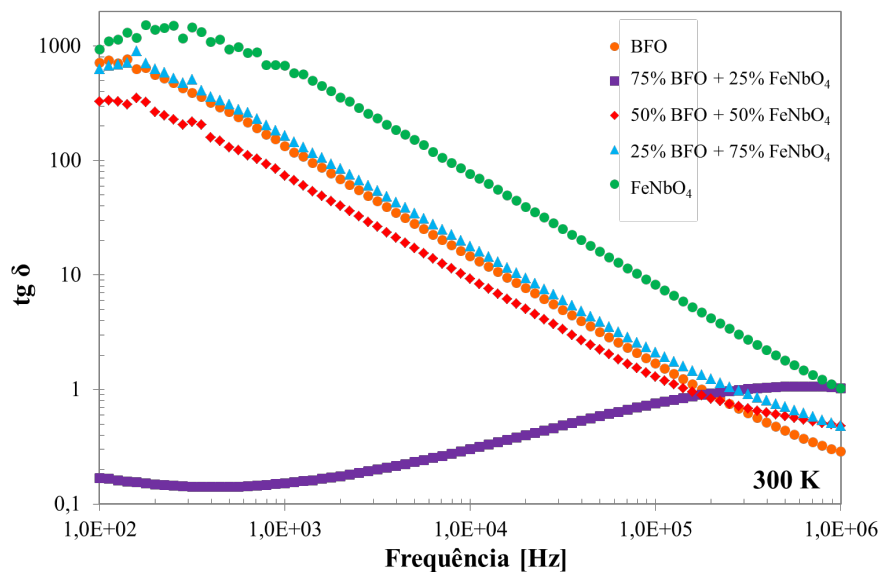


Figura 49- Gráficos das medidas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, medido a 300 K de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ $\text{BiFeO}_3 + (1-x)\%$ FeNbO_4 (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO_4 , crescidas à velocidade de 5 mm/h.

Na figura 50 verifica-se que o ϵ' a uma frequência fixa, não varia significativamente com a temperatura, principalmente acima dos 150 K. Por outro lado, à frequência de 100 kHz a amostra com $x=75$ apresenta um comportamento idêntico às restantes amostras, o que não se verificava anteriormente.

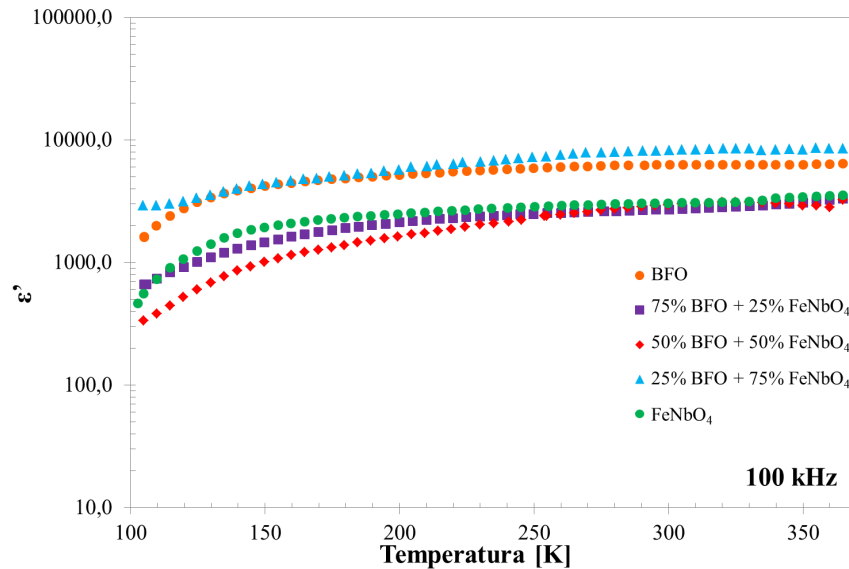


Figura 50- Gráfico das medidas da constante dielétrica (ϵ') em função da temperatura, medido a 100 kHz; de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO₃ + $(1-x)\%$ FeNbO₄ (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO₄, crescidas à velocidade de 5 mm/h.

Apesar do ϵ' não variar significativamente com a temperatura e de todas as amostras apresentarem uma constante dielétrica acima de 1000, a figura 50 permite verificar que a amostra com $x=75$, à temperatura ambiente, é aquela que apresenta menores perdas dielétricas. As perdas dielétricas de todas as amostras a partir de 150 K, tendem a aumentar com o aumento da temperatura, com exceção da amostra com $x=75$).

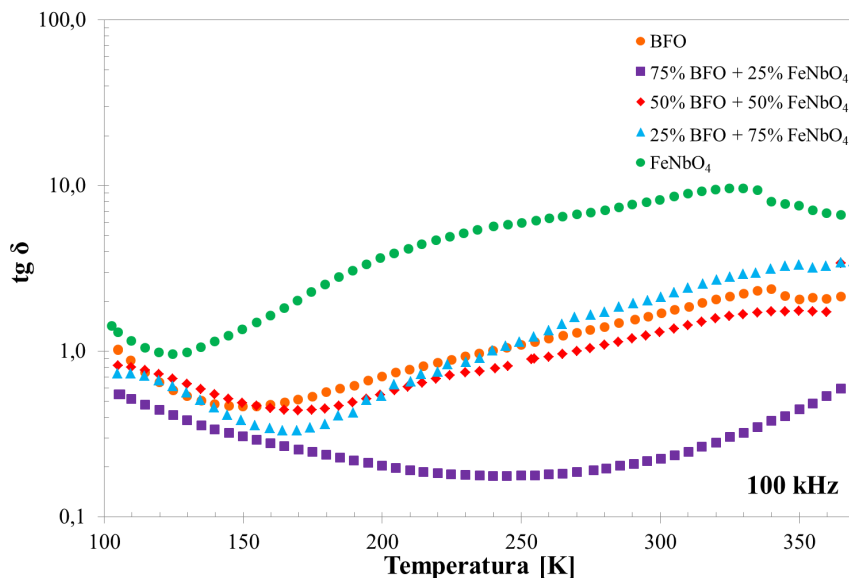


Figura 51- Gráficos das medidas das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura, medido a 100 kHz; de BFO crescido a 10 mm/h, $x\%$ BiFeO₃ + $(1-x)\%$ FeNbO₄ (com $x=25; 50; 75$) e FeNbO₄, crescidas à velocidade de 5 mm/h.

A figura 52 representa a parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para os compósitos crescidos a 5 mm/h. Observa-se fenômenos de relaxação dielétrica e em todas as amostras é visível que o pico máximo desta relaxação se desloca com o aumento da temperatura para mais elevadas frequências. As amostras com $x=25$ e $x=50$ apresentam todas as relaxações (100 K – 400 K) dentro da janela de frequência usada na medição, figura 52 a) e b). Também é visível que em ambas há uma diminuição de M'' com o aumento da frequência. Na amostra com $x=75$ o M'' aumenta com a frequência, sendo que para baixas frequências deixa de apresentar as relaxações, saindo da janela de medição para baixas temperaturas.

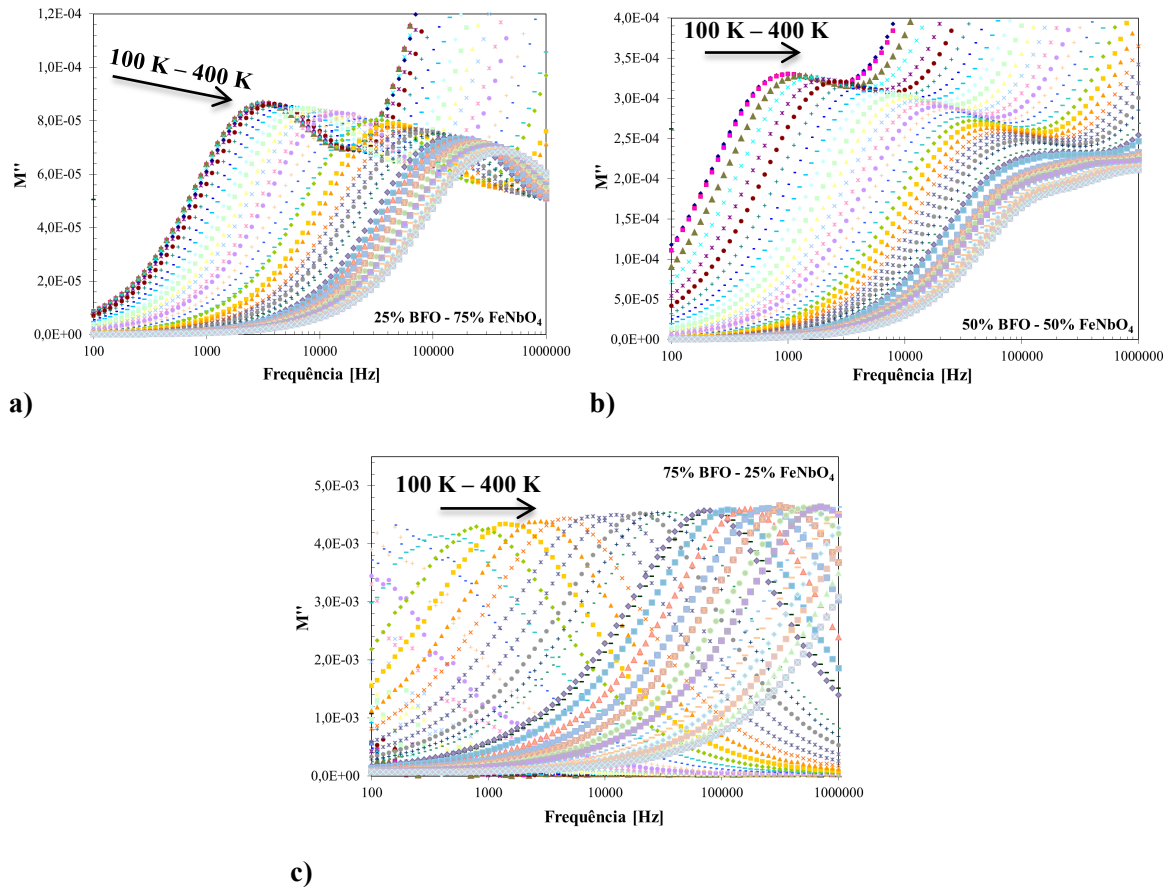


Figura 52- Gráficos do módulo dielétrico (M'') em função da frequência das fibras crescidas à velocidade de 5 mm/h: a) 25% BFO – 75% FeNbO₄; b) 50% BFO – 50% FeNbO₄; c) 75% BFO – 25% FeNbO₄.

Capítulo 6 – Conclusão

Esta dissertação de mestrado abordou a preparação e caracterização de LaCoO_3 , BiFeO_3 , FeNbO_4 e compósitos de $\text{BiFeO}_3+\text{FeNbO}_4$.

Não foi possível sintetizar BiFeO_3 pelo método de sol-gel e conseqüentemente não se prepararam nanotubos. Optando por outra perovskite foi possível sintetizar LaCoO_3 pelo método de Sol-Gel (Pechini), onde os resultados de DRX demonstram que a amostra é monofásica. Partindo deste resultado preparou-se nanotubos pelo método de poros absorventes. A análise de microscopia eletrônica de varrimento sugere a formação de nanotubos de LaCoO_3 .

Prepararam-se fibras de BiFeO_3 pela técnica de LFZ a diferentes velocidades de crescimento (5, 10, 25, 50, 100 e 200 mm/h). Os resultados de DRX mostram que todas as amostras são polifásicas, sendo o BiFeO_3 sempre a fase principal. Com isto as velocidades de maior interesse mostraram ser as de 5, 10 e 25 mm/h. A espectroscopia de Raman complementou a caracterização estrutural das fibras. As fibras crescidas a 25 e 10 mm/h, são muito semelhantes, observando-se contudo, bandas mais estreitas e mais intensas na fibra de 10 mm/h, enquanto que a fibra crescida a 5 mm/h permite constatar que esta apresenta um comportamento diferente das restantes velocidades, isto porque a esta velocidade as fases maioritárias são o BFO e a fase Fe_2O_3 .

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento são coerentes com as outras análises, uma vez que revelam um carácter polifásico. Comparando a imagem da secção transversal da fibra de 25 mm/h com a de 10 mm/h verifica-se que a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ aparece sobretudo nos limites de grão da fase BiFeO_3 , permitindo uma maior definição dessas fronteiras. Com a diminuição da velocidade de 10 mm/h para 5 mm/h, a fase de BFO deixa de apresentar cristais com uma morfologia tão bem definida, sendo notória uma certa desorganização microestrutural. Na amostra de 5 mm/h o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ não é visível visto ser uma fase minoritária.

Os resultados da análise dielétrica mostram um aumento de ϵ' com o aumento da temperatura para todas as amostras crescidas a diferentes velocidades. Este fenómeno é mais visível a elevadas frequências. Obteve-se um valor de constante dielétrica para BFO, crescido à velocidade de 10 mm/h acima de 1000 (300 K, $f=100$ kHz). Para todas as velocidades de crescimento observa-se a existência de fenómenos de relaxação dielétrica. Em todas as amostras, o pico máximo desta relaxação dielétrica desloca-se para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura. Observou-se que o ϵ' não variar significativamente com a temperatura, a uma frequência fixa, para temperaturas superiores a 150 K.

Preparou-se fibras de FeNbO_4 pela técnica de LFZ a diferentes velocidades de crescimento (5, 10, 25 mm/h). A análise de DRX revelou como fase principal o FeNbO_4 e como fase secundária minoritária o Fe_2O_3 . Com a diminuição da velocidade de crescimento, a fase secundária Fe_2O_3 tende a diminuir, sendo a fibra de 5 mm/h praticamente monofásica. Com uma velocidade de crescimento ainda menor seria possível obter uma amostra totalmente monofásica. A análise de SEM demonstra que com a diminuição da velocidade de 10 mm/h para 5 mm/h, a fase de Fe_2O_3 diminui, sendo notória a predominância da fase principal (FeNbO_4). A 5 mm/h observam-se bandas de solidificação perpendiculares à direcção de crescimento da fibra. As análises dielétricas evidenciam um aumento de ϵ' com o aumento da temperatura para todas as amostras. A amostra de 5 mm/h apresenta um $\epsilon' \sim 8 \times 10^3$, (T_{amb} , $f=100$ kHz). É possível observar que todas as amostras evidenciam a possível existência de relaxação dielétrica, a diferentes temperaturas. A amostra de 25 mm/h apresentar $\epsilon' \sim 3500$ e a $\text{tg}\delta \sim 0,2$ à temperatura ambiente e frequência de 100 kHz, sendo de interesse tecnológico. Todas as amostras apresentam fenómenos de relaxação dielétrica.

Preparou-se fibras de x% BFO + (1-x)% FeNbO_4 (com x=25, 50 e 75) a velocidades de crescimento de 5, 10, 25 mm/h. A análise DRX demonstrou que todas as amostras são polifásicas. A partir da espectroscopia de Raman do BFO e do FeNbO_4 foi possível perceber quais as bandas

presentes de ambos nos compósitos. Também foi possível mostrar a presença da hematite em todas elas. A análise de SEM, das fibras correspondentes aos materiais compósitos, mostrou uma microestrutura pouco homogênea para os compósitos com 50 % de cada fase e com 75% de BFO, revelando uma estrutura tipicamente core-shell. A análise dielétrica das amostras de $x\%$ BiFeO_3 + $(1-x)\%$ FeNbO_4 , (com $x=25, 50$ e 75), apenas foi feita para a velocidade de crescimento de 5 mm/h e comparada com as amostras de partida. As amostras com maior quantidade de niobato de ferro são as que apresentam maior constante dielétrica. A altas frequências todas as amostras apresentam constante dielétrica na ordem dos 10000 tendo uma diminuição das perdas dielétricas. As perdas dielétricas de todas as amostras a partir de 150 K, tendem a aumentar com o aumento da temperatura, com exceção da amostra com $x=75$.

A curto, médio prazo, sugere-se a tentativa de preparação de BFO monofásico pelo método sol-gel, analisando a alteração de alguns parâmetros desta síntese, como por exemplo o tipo de agente complexante para posteriormente se obter nanotubos pelo método dos poros absorventes. Dar continuidade ao trabalho iniciado sobre cobaltites e manganites nanoestruturadas é um outro tópico. A preparação de fibras de FeNbO_4 a uma velocidade inferior a 5 mm/h, minimizando possivelmente a quantidade de fase secundária e assim caracterizar elétrica e magneticamente as amostras.

Contribuições originais

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação teve como contribuições a seguinte lista de comunicações:

Graça, M. P. F., Meireles A. G., **Peixoto, M. V.**, Ferreira N., Rodrigues J., Costa F. M., & Monteiro, T.; "Optical and dielectric behaviour of EuNbO_4 crystals.", 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics & 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, Aveiro, 2012.

Graça, M. P. F., **Peixoto, M. V.**, Ferreira, N., Rodrigues, J., Nico, C., Costa, F. M., & Monteiro, T.; "Optical and dielectric behaviour of EuNbO_4 crystals." *Journal of Materials Chemistry C*, 1.16 (2013): 2913-2919.

Graça, M. P. F., **Peixoto, M. V.**, Ferreira, N., Costa, L. C., & Costa F.; "Dielectric spectroscopy of BiFeO_3 fibers"; 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), Thessaloniki, Grécia, Julho 2013.

Referências

- [1] V.S. Amaral, "Os Materiais Dois Mil -Materiais com Magnetoresistência Colossal", IST Press, Lisboa, Cap.5.2, 249-257, 2003.
- [2] Eerenstein, W., N. D. Mathur, and James F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials." *Nature* 442.7104 (2006): 759-765.
- [3] Kreisel, Jens, and Michel Kenzelmann. "Multiferroics-the challenge of coupling magnetism and ferroelectricity." *Europhysics News* 40.5 (2009): 17-20.
- [4] Khomchenko, V. A., et al. "Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃." *Acta Materialia* 57.17 (2009): 5137-5145.
- [5] Kim, Jong Kuk, Sang Su Kim, and Won-Jeong Kim. "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃." *Materials Letters* 59.29 (2005): 4006-4009.
- [6] Kothari, Deepti, et al. "Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320.3 (2008): 548-552.
- [7] Achenbach, G. D., W. J. James, and R. Gerson. "Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃." *Journal of the American Ceramic Society* 50.8 (1967): 437-437.
- [8] Theissmann, Ralf, et al. "Domain structure and lattice strains in FeNbO₄." *Solid state sciences* 7.6 (2005): 791-795.
- [9] Fiebig, Manfred. "Revival of the magnetoelectric effect." *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.8 (2005): R123.
- [10] Schmid, Hans. "Magnetic ferroelectric materials." *Bulletin of Materials Science* 17.7 (1994): 1411-1414.
- [11] Astrov, D. N. "Magnetoelectric effect in chromium oxide." *Sov. Phys. JETP* 13.4 (1961): 729-733.
- [12] Chang, K-S., et al. "Exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads." *Applied Physics Letters* 84.16 (2004): 3091-3093.
- [13] Thomas S., Kalarikkal N., Stephan A., Raneesh B., Haghi A. K., "Advanced Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications" *Apple academic press. Inc.* (2014): cap.7, pag.150.
- [14] Khomskii, D. I. "Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306.1 (2006): 1-8.
- [15] Spaldin, Nicola A. "Analogies and differences between ferroelectrics and ferromagnets." *Physics of Ferroelectrics*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. 175-218.
- [16] Alifanti, M., et al. "Supported perovskites for total oxidation of toluene." *Applied Catalysis B: Environmental* 60.1 (2005): 33-39.
- [17] Cunha, J. D., et al. "Ceramic pigment obtained by polymeric precursors." *Dyes and pigments* 65.1 (2005): 11-14.
- [18] Amado, Roberto Salgado, et al. "Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações." *Química Nova* 30.1 (2007): 189-197.
- [19] Spinicci, R., et al. "Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric LaMnO₃ perovskite towards methane combustion." *Materials chemistry and physics* 78.2 (2003): 393-399.
- [20] Sosnowska, I., et al. "Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃." *Journal of magnetism and magnetic materials* 160 (1996): 384-385
- [21] Wang, J. B. N. J., et al. "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures." *Science* 299.5613 (2003): 1719-1722.].
- [22] Spaldin, Nicola A., and Manfred Fiebig. "The renaissance of magnetoelectric multiferroics." *Science* 309.5733 (2005): 391-392
- [23] Diéguez, Oswaldo, et al. "First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃." *Physical Review B* 83.9 (2011): 094105.
- [24] Sosnowska, Izabela, et al. "Monoclinic Deformation of Crystal Lattice of Bulk α -BiFeO₃: High Resolution Synchrotron Radiation Studies." *Journal of the Physical Society of Japan* 81.4 (2012).
- [25] Sikolenko, V. V., et al. "Phase separation in La_{1-x}Sr_xCoO₃ solid solutions with a perovskite structure." *Crystallography reports* 51.1 (2006): S67-S75.
- [26] Haverkort, Maurits W., et al. "Spin state transition in LaCoO₃ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism." *Physical review letter* 97.17 (2006): 176405.
- [27] Luo, Wanju, Fengjun Shi, and Fangwei Wang. "Ionic size effect on magnetic and electronic properties of La_{0.70}A_{0.05}Sr_{0.25}CoO₃ (A= La, Nd, Gd, Ho, Y)." *Journal of magnetism and magnetic materials* 305.2 (2006): 509-513.

- [28] Popa, Monica, Johannes Frantti, and Masato Kakihana. "Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the polymerizable complex method." *Solid State Ionics* 154 (2002): 437-445.
- [29] Robert, R., et al. "Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO_3 ." *Journal of Solid State Chemistry* 179.12 (2006): 3893-3899.
- [30] Du, Ning, et al. "Controllable chemical reaction synthesis of $\text{Tb}(\text{OH})_3$ nanorods and their photoluminescence property." *Materials Letters* 63.13 (2009): 1180-1182.
- [31] Fuhrer, M. S., et al. "Crossed nanotube junctions." *Science* 288.5465 (2000): 494-497.
- [32] Harder, M., and H. Mueller-Buschbaum. "FeNbO₄: investigations of single crystals with wolframite-and AlNbO₄-structure." (1979).
- [33] Koenitzer, John, et al. "Preparation and photoelectronic properties of FeNbO₄." *Journal of Solid State Chemistry* 35.1 (1980): 128-132.
- [34] Harrison, W. T. A., and A. K. Cheetham. "Structural and magnetic properties of FeNbO₄-II." *Materials Research Bulletin* 24.5 (1989): 523-527.
- [35] Biswas, Soumya Kanti, et al. "Sensing properties of chemically synthesized pristine and Pt-impregnated nanosized FeNbO₄ in hydrogen, ammonia, and LPG." *Journal of the Electrochemical Society* 155.1 (2008): J26-J31
- [36] Hill, Nicola A. "Why are there so few magnetic ferroelectrics." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.29 (2000): 6694-6709.
- [37] Spaldin, Nicola A., Sang-Wook Cheong, and Ramamoorthy Ramesh. "Multiferroics: past, present, and future." *Phys. Today* 63.10 (2010): 38-43.
- [38] Newnham, Robert E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 2004.
- [39] Wang, K. F., J-M. Liu, and Z. F. Ren. "Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders." *Advances in Physics* 58.4 (2009): 321-448.
- [40] Cheong, Sang-Wook, and Maxim Mostovoy. "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity." *Nature materials* 6.1 (2007): 13-20.
- [41] de Freitas, Marcio Roberto. *Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de Sri. $x\text{Ca}x\text{TiO}_3$ ($x=0, 01; 0, 05$ e $0, 10$)*. Diss. Universidade de São Paulo, 2005.
- [42] Chu, Ying-Hao, et al. "Controlling magnetism with multiferroics." *Materials Today* 10.10 (2007): 16-23.
- [43] Picozzi, Silvia, and Claude Ederer. "First principles studies of multiferroic materials." *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.30 (2009): 303201.
- [44] Junior, MS Reis. *Não-Extensividade Magnética em Manganitas*. Diss. Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003.
- [45] Imagem retirada de: https://www.unican.es/WebUC/Internet/Noticias_y_novedades/historico/2010/1trimestre/20100312+b.htm, acessado em: 19/04/2015.
- [46] Jones, Adrian P., Frances Wall, and C. Terry Williams, eds. *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits*. Vol. 7. Springer Science & Business Media, 1996.
- [47] Kubel, Frank, and Hans Schmid. "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 ." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 46.6 (1990): 698-702.
- [48] Shima, Hiromi, et al. "The Optical Property of Multiferroic BiFeO_3 Films." *Integrated Ferroelectrics* 106.1 (2009): 11-16.
- [49] Fujii, Kotaro, et al. "Experimental visualization of the Bi–O covalency in ferroelectric bismuth ferrite (BiFeO_3) by synchrotron X-ray powder diffraction analysis." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.18 (2013): 6779-6782.
- [50] Wang, Y. P., et al. "Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering." *Applied Physics Letters* 84.10 (2004): 1731-1733.
- [51] Jeong, Young K., et al. "R3c-R3m octahedron-tilting transition in rhombohedrally-distorted BiFeO_3 multiferroics." (2011).
- [52] Moreau, Jean-Michel, et al. "Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32.6 (1971): 1315-1320.
- [53] Markiewicz, E., et al. "Dielectric properties of BiFeO_3 ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders." *Journal of electroceramics* 27.3-4 (2011): 154-161.
- [54] Teague, James R., Robert Gerson, and William Joseph James. "Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ." *Solid State Communications* 8.13 (1970): 1073-1074.

- [55] Palkar, V. R., J. John, and R. Pinto. "Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films." *Applied Physics Letters* 80.9 (2002): 1628-1630.
- [56] Liu, Hongri, et al. "Ferroelectric properties of BiFeO₃ films grown by sol-gel process." *Thin Solid Films* 500.1 (2006): 105-109.
- [57] Pradhan, A. K., et al. "Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃." *Journal of Applied Physics* 97.9 (2005): 093903-093903.
- [58] Jia, De-Chang, et al. "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders." *Journal of the European Ceramic Society* 29.14 (2009): 3099-3103.
- [59] Catalan, Gustau, and James F. Scott. "Physics and applications of bismuth ferrite." *Advanced Materials* 21.24 (2009): 2463-2485.
- [60] Tejuca, Luís G., and J. L. G. Fierro, eds. *Properties and applications of perovskite-type oxides*. CRC Press, 2000.
- [61] King, Graham, and Patrick M. Woodward. "Cation ordering in perovskites." *Journal of Materials Chemistry* 20.28 (2010): 5785-5796.
- [62] Furusaki, A., H. Konno, and R. Furuichi. "Perovskite-type lanthanum chromium-based oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis." *Journal of materials science* 30.11 (1995): 2829-2834.
- [63] Orlovskaya, N., and D. Steinmetz. "Raman Diagnostics of LaCoO₃ Based Perovskites." *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems*. Springer Netherlands, 2004. 39-51.
- [64] Popa, Monica, Johannes Frannti, and Masato Kakihana. "Characterization of LaMeO₃ (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method." *Solid State Ionics* 154 (2002): 135-141.
- [65] Read, Mark SD, et al. "Defect chemistry and surface properties of LaCoO₃." *Journal of Materials Chemistry* 10.10 (2000): 2298-2305.
- [66] Mastin, Johann, Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande. "Crystal Structure and Thermal Properties of La_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.4)." *Chemistry of materials* 18.6 (2006): 1680-1687.
- [67] Zhang, Changjin, et al. "Lattice effects on magnetic and transport properties in La site doping La_{0.67}Sr_{0.33}CoO₃." *Physics Letters A* 348.1 (2005): 58-65.
- [68] Ananta, Supon, Rik Brydson, and Noel W. Thomas. "Synthesis, formation and characterisation of FeNbO₄ powders." *Journal of the European Ceramic Society* 19.4 (1999): 489-496.
- [69] Gnanasekar, K. I., et al. "Electrical and sensor properties of FeNbO₄: a new sensor material." *Sensors and Actuators B: Chemical* 55.2 (1999): 170-174.
- [70] Pan, Zhengwei, et al. "Stabilization and tunable microwave dielectric properties of the rutile polymorph in α-PbO₂-type GaTaO₄-based ceramics." *Journal of Materials Chemistry C* 2.25 (2014): 4957-4966.
- [71] Babu, Robin, et al. "Photophysical, bandstructural, and textural properties of o-FeNbO₄ in relation to its cocatalyst-assisted photoactivity for water oxidation." *RSC Advances* 4.63 (2014): 33435-33445.
- [72] Schmidbauer, E., and J. Schneider. "Electrical Resistivity, Thermopower, and 57 Fe Mössbauer Study of FeNbO₄." *Journal of Solid State Chemistry* 134.2 (1997): 253-264.
- [73] Carvalho, R. G., et al. "Single and polycrystalline mullite fibres grown by laser floating zone technique." *Journal of the European Ceramic Society* 30.16 (2010): 3311-3318.
- [74] Costa, Florinda M., et al. "Very large superconducting currents induced by growth tailoring." *Crystal Growth & Design* 15.5 (2015): 2094-2101.
- [75] Öztürk, Cem, and Yahya Kemal Tür. "Processing and mechanical properties of textured mullite/zirconia composites." *Journal of the European Ceramic Society* 27.2 (2007): 1463-1467.
- [76] Koohpayeh, S. M., D. Fort, and J. S. Abell. "The optical floating zone technique: A review of experimental procedures with special reference to oxides." *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 54.3 (2008): 121-137.
- [77] Ritzert, Frank, and Leonard Westfall. "Laser-heated floating zone production of single-crystal fibers." (1996).
- [78] Pechini, Maggio P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor." *U.S. Patent No. 3,330,697. 11 Jul. 1967*.
- [79] Freitas, V. F., and I. A. Santos. "Mecanosíntese do composto BiFeO." *Cerâmica* 54 (2008): 338-344.
- [80] Brinker, C. Jeffrey, and George W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.

- [81] Iijima, Sumio. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* 354.6348 (1991): 56-58.
- [82] Chandra, Sayan, et al. "Inverse magnetocaloric and exchange bias effects in single crystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanowires." *Nanotechnology* 24.50 (2013): 505712-505712.
- [83] Luo, Yun, et al. "Nanoshell tubes of ferroelectric lead zirconate titanate and barium titanate." *Applied Physics Letters* 83.3 (2003): 440-442.
- [84] Xia, Younan, et al. "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications." *Advanced materials* 15.5 (2003): 353-389.
- [85] Yada, Mitsunori, et al. "Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies." *Advanced Materials* 14.4 (2002): 309.
- [86] Levy, P., et al. "Nanotubes of rare-earth manganese oxide." *Applied physics letters* 83.25 (2003): 5247-5249.
- [87] Imagem retirada de: <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction1>, acessado em 20/04/2015.
- [88] Cullity, Bernard Dennis, and Stuart R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson, 2001.
- [89] de Faria, D. L. A., L. G. C. Santos, and N. S. Gonçalves. "Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman." *Química Nova* 20.3 (1997): 319.
- [90] Ferraro, John R. *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [91] Hollas, J. Michael. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [92] Princeton Instruments, "Raman Spectroscopy Basics", 2010.
- [93] Imagem retirada de: http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf, acessado em 20/04/2015.
- [94] Imagem retirada de: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>, acessado em 20/04/2015.
- [95] Imagem retirada de: <http://micelectro.fc.ul.pt/page2/page2.html>, acessado em 20/04/2015.
- [96] Duarte, Lauren da Cunha, et al. "Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros." *Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15.* (2003)
- [97] Grove T. T., Masters M. F., and Miers R. E., "Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor," *American Journal of Physics*, vol. 73, pp. 52-56, 2005
- [98] Barsoukov, Evgenij, and J. Ross Macdonald, eds. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [99] Sindhu, S., et al. "Evaluation of ac conductivity of rubber ferrite composites from dielectric measurements." *Bulletin of Materials Science* 25.7 (2002): 599-607.
- [100] Kun, Robert, et al. "Structural and thermoelectric characterization of Ba substituted LaCoO_3 perovskite-type materials obtained by polymerized gel combustion method." *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013): 147-155.
- [101] Rao, T. Durga, Saket Asthana, and Manish K. Niranjana. "Observation of coexistence of ferroelectric and antiferroelectric phases in Sc substituted BiFeO_3 ." *Journal of Alloys and Compounds* 642 (2015): 192-199.
- [102] Yuan, G. L., Derek Siu-wing Or, and Helen LW Chan. "Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.2$) multiferroic ceramics." *Journal of applied physics* 101.6 (2007): 1-5.
- [103] Hermet, Patrick, et al. "Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles." *Physical Review B* 75.22 (2007): 220102.
- [104] Perejón, Antonio, et al. "Direct mechanosynthesis of pure BiFeO_3 perovskite nanoparticles: reaction mechanism." *Journal of Materials Chemistry C* 1.22 (2013): 3551-3562.
- [105] Lu, Jie-feng, and Cho-Jen Tsai. "Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite." *Nanoscale research letters* 9.1 (2014): 1-8.
- [106] Yuan, G. L., et al. "Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic $\text{Bi}_{0.825}\text{Nd}_{0.175}\text{FeO}_3$ thin film." *Journal of applied physics* 101.2 (2007): 4106.
- [107] Shinde, S. S., et al. "Physical properties of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films: application to photoelectrochemical solar cells." *Journal of Semiconductors* 32.1 (2011): 013001
- [108] Ke, Qingqing, et al. "Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric thin films." *Physical Review B* 82.2 (2010): 024102.
- [109] Babu, Robin, et al. "Photophysical, bandstructural, and textural properties of o- FeNbO_4 in relation to its cocatalyst-assisted photoactivity for water oxidation." *RSC Advances* 4.63 (2014): 33435-33445.

- [110] Kumari, T. Sri Devi, et al. "Electrochemical lithium insertion behavior of FeNbO₄: Structural relations and in situ conversion into FeNb₂O₆ during carbon coating." *Materials Chemistry and Physics* 145.3 (2014): 425-433.
- [111] Cho, In-Sun, et al. "Visible-light-induced photocatalytic activity in FeNbO₄ nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.47 (2008): 18393-18398.
- [112] Li, Q. J., et al. "The colossal dielectric properties of FeNbO₄." *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014): 577-580.
- [113] Kurz, W., and R. Trivedi. "Banded solidification microstructures." *Metallurgical and Materials Transactions A* 27.3 (1996): 625-634.
- [114] Karma, A., et al. "Model of banding in diffusive and convective regimes during directional solidification of peritectic systems." *Metallurgical and Materials Transactions A* 29.5 (1998): 1457-1470.
- [115] de Francisco, I., et al. "Growth of Al₂O₃/ZrO₂ (Y₂O₃) eutectic rods by the laser floating zone technique: effect of the rotation." *Journal of the European Ceramic Society* 25.8 (2005): 1341-1350.
- [116] Carvalho, R. G., et al. "Laser Melting Processing of ZrO₂-BaZrO₃ Ceramic Eutectics." *Science of Advanced Materials* 5.12 (2013): 1847-1856.