PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS E FERROMAGNÉTICAS DO NIOBATO DE FERRO E CHUMBO (Pb(Fe_{0.5} Nb_{0.5})O₃ – PFN)

B. Fraygola, N.Frizon, D.Garcia, J. A. Eiras. fridi@df.ufscar.br Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, CEP 13565-670, São Carlos, SP, Brasil

RESUMO

Cerâmicas densas e altamente resistivas de PFN foram obtidas pela rota convencional e caracterizadas desde seu ponto de vista dielétrico, ferroelétrico e magnético, em função da temperatura. Um segundo máximo dependente da freqüência se observa na curva de permissividade, acima da temperatura de transição ferroelétrica, relacionado com contribuições condutivas. Simultaneamente, uma nova transição magnética é observada na mesma região de temperatura, levando ao material a apresentar ordenamento magnético à temperatura ambiente. Ambos os fenômenos dependem fortemente da preparação das amostras.

Palavras chaves: PFN, Multiferróicos, Ferroelétricos.

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais ferroelétricos remonta a mais de um século e as teorias desenvolvidas abarcam descrições do efeito piezelétrico, da polarização, da histerese ferroelétrica, da permissividade dielétrica, deformação e transições de fase. Hoje em dia, materiais ferroelétricos geram uma ampla acopladores de aplicações: sensores, atuadores (efeito gama е piezo/piroelétrico), condensadores (elevada permissividade dielétrica), memórias (histerese)⁽¹⁾. Materiais ferromagnéticos, por outro lado, além de aplicações em electrotecnia (motores/transformadores) e registro analógico, recentemente adquiriram especial interesse com os progressos na manipulação e caracterização de novos materiais, conduzindo a aumentos na densidade de armazenamento de dados e velocidade de leitura digital. Atualmente (a partir do ano 2000), surge o interesse numa nova classe de materiais, os magnetoelétricos multiferróicos, que apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético, com extraordinário potencial para aplicações e otimizações de dispositivos baseados em ferroelétricos e ferromagnéticos e controle de propriedades por aplicação de campos elétrico ou magnético ⁽²⁾. O estudo destes sistemas é motivado pela descoberta de novos fundamentos físicos e potenciais aplicações tecnológicas.

Existem duas razões principais deste começo "tardio" de estudo dos materiais multiferróicos: a primeira é que a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo é muito rara ⁽¹⁾ a e segunda é que geralmente o efeito magnetoelétrico obtido é baixo e somente acontece a baixas temperaturas. Em principio, a ferroeletricidade e o magnetismo seriam mutuamente excludentes, já que a presença de elétrons nos orbitais d dos metais de transição que favorecem o ferromagnetismo inibe a hibridização com os orbitais p dos anions com os oxigênios circundantes, e assim, o deslocamento dos cátions, necessário para a ferroeletricidade. Bons ferroelétricos geralmente contêm íons como Ti⁴⁺, Ta⁺⁵ ou W⁺⁶, com a camada d vazia. Este problema é conhecido como "problema d⁰ vs dⁿ".

Uma forma de solucionar este problema é "idear" materiais onde a ferroeletricidade e o magnetismo possuem diferentes fontes e apareçam independentemente um dos outro, porém existe algum acoplamento entre eles, como as chamadas "perovskitas multiferróicas", onde as ordens magnéticas e ferroelétricas estão associadas a dois tipos diferentes de cátions distribuídos no sitio B. Perovskitas complexas com a forma $A(B_1B_2)O_3$ com íons d⁰ e dⁿ no sítio B solucionariam o problema de "exclusão" de ambos os ordenamentos. Este é o caso do $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ e do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. As desvantagens de este tipo de multiferróicos é que apesar de terem propriedades magnéticas e ferroelétricas boas, o intervalo onde ambas as fases coexistem pode ser pequeno e a baixas temperaturas. Para que estas propriedades sejam intensificadas estes materiais devem apresentar alta densificação e não devem conter fases secundárias ⁽²⁾, sendo as propriedades magnéticas e ferroelétricas

1685

altamente relacionadas com a estequiometria e homogeneidade da amostra ^(3,5). Além disso, devido a que geralmente o ordenamento magnético é dado por íons de ferro, altos valores de condutividade elétrica e perdas dielétricas provenientes da existência de Fe²⁺ e vacâncias de oxigênio originados no processo de síntese ^(1,3,6) também são fatores limitantes na otimização das propriedades ferroelétricas e magnéticas de multiferróicos.

O Niobato de chumbo e ferro (PFN) apresenta estrutura tipo perovskita complexa onde os íons Fe^{3+} e Nb^{5+} estão distribuídos aleatoriamente no sitio B e o ângulo na ligação entre os cátions Fe^{3+} e Nb^{5+} é 180°. A ordem ferroelétrica é favorecida pelos íons Pb^{2+} nos sítios A e Nb^{5+} nos sítios B (T_C~380K). Por outro lado, os cátions de Fe^{3+} no sitio octaédrico B provêem o momento magnético necessário para que exista ordem magnética, (T_N~143K, ordenamento antiferromagnético) possibilitando a existência de ordenamento multiferróico e por tanto, acoplamento magnetoelétrico, abaixo de 143K.

Neste trabalho, cerâmicas altamente densas e resistivas foram sinterizadas pelo método convencional. As propriedades dielétrica, ferroelétricas e magnéticas de cerâmicas de PFN foram estudadas em função da temperatura e da freqüência, encontrando propriedades multiferróicas a temperatura ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 apresenta o fluxograma geral de síntese e caracterização das amostras de $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3 - PFN$. Os pós de foram processados pelo método da wolframita. Para isso, os óxidos de ferro (Fe₂O₃) e nióbio (Nb₂O₅) (ambos com pureza analítica) foram pesados segundo a equação (A) e misturados durante 2h em frasco de polietileno contendo água destilada e cilindros de zircônia estabilizada.

$$Fe_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow FeNbO_4$$
, (A)

Com a mistura resultante foram realizadas as análises termogravimétricas (ATG) e térmica diferencial (ATD) para a determinação da temperatura de formação da fase FeNbO₄.





A partir deste resultado o pó foi calcinado a 1200°C/ 4hr, por ser a menor temperatura e tempo onde se apresentava a fase esperada sem a presença de fases espúrias, verificada através da técnica de DRX (a partir da ficha padrão do JPCDS #16-0358). Depois de calcinado, o FeNbO₄ foi moído por 5h nas mesmas condições das de mistura. Para isto, foi adicionado ao FN o óxido PbO (também com pureza analítica), segundo a equação (B).

$$FeNbO_4 + 3PbO \rightarrow 3Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 \tag{B}$$

Foi preparada estequiometricamente a mistura e homogeneizada durante 2h nas mesmas condições anteriores. Foram feitos as analises térmica e diferencial e a partir dos resultados calcinaram-se os pós a 800°C e a formação da fase PFN foi verificada através da técnica de DRX. Logo da calcinação os pós foram moídos por 5hs. Os métodos de conformação utilizados nos pós de PFN foram a prensagem uniaxial a frio, utilizando-se matriz de aço (cilíndrica ou retangular) com pressão de 4Ton, seguida por prensagem isostática a frio, com pressão de 20Ton. Após a conformação das

amostras foram realizadas análises de dilatometria e, em seguida, sinterização das amostras em forno convencional a sem pressão a 1000°C/5hs. Em todos os casos foi feito controle de perda de chumbo na sinterização das amostras, encontrando-se que as melhores condições para a sinterização eram de taxas de 5°C para o aquecimento e 2°C para o resfriamento.

As análises de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku, radiação Cuk_{α}, do Grupo de Cristalografia do IFSC/USP. A análise microestrutural foi feita mediante a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um microscópio Jeol 5400 LV. Medidas dielétricas consistiram em determinar a parte real (ε ') e imaginária (ε '') da permissividade em função da temperatura e da freqüência. O intervalo de temperatura nas medidas foi de 15K a 750K, taxas de 2K/mim. Para as medidas utilizou-se um analisador de impedância HP modelo 4194A, acoplado a um criostato (APD 201) interfaceado a um microcomputador.

O momento magnético m(T) e a magnetização M(T) das amostras foram medidos usando um SQUID e um PPMS no intervalo de temperatura entre 4-670K. As amostras foram resfriadas até 4K em ausência de campo magnético (Zero Field cooling-ZFC), e subseqüentemente, um campo magnético foi aplicado (2000e para medidas DC e 100e pra medidas AC, a uma freqüência de 1KHz) durante o aquecimento (Field heating-HF).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise microestrutural das amostras de PFN (figura 2(a)) revela uma microestrutura uniforme, com tamanho médio de grão em torno de 4 μ m, e um alto grau de densificação enquanto que medidas de DRX das amostras (figura 2b) sinterizadas mostram boa cristalização do composto monofásico com uma estrutura pseudocúbica. Adicionalmente, altos valores de resistividade e alta porcentagem de fase perovskita revelam a alta qualidade das amostras obtidas (Tabela 1).



Figura 2 – (a) Microestrutura de superfície; (b) Padrão de difração de raios X para as amostras de PFN sinterizadas

Tabela 1 - Porcentagem de fase perovskita, energias de ativação e condutividade elétrica para as amostras de PFN

Amostra	% Perovskita	E _a (eV)	ρ(Ω.m)
PFN	97%	0.86	10 ¹⁰

As medidas de permissividade elétrica em função da temperatura (Fig.3) mostram altos valores de permissividade, um pico em torno de 380K que está associado à transição de fase ferroelétrica, de caráter normal, porém difusa. Os picos observados na Fig.3 (insert), a altas temperaturas (400–700K), deslocamse a mais altas temperaturas com a freqüência crescente, enquanto que o máximo na permissividade diminui com o aumento da freqüência. Este resultado sugere que esta relaxação é termicamente ativada. Paralelamente, medidas de condutividade DC revelam duas regiões lineares nas curvas de resistividade vs temperatura (Figura 3(b)), indicando alguma mudança nos mecanismos de condução existentes (400-700 K). Dois mecanismos possíveis de condução podem ser considerados. Primeiramente, a presença de uma pequena quantidade residual de FeNbO₄ nas cerâmicas sinterizadas, o qual exibe propriedades semicondutoras ⁽³⁾ e pode ser responsável pela alta condutividade a altas temperaturas, refletida em altos valores de ¿". Porém, a partir de medidas de DRX, não foi possível detectar impurezas relacionadas com este composto.



Figura 3 – (a) Parte real (ε ') e imaginaria (ε '') da constante dielétrica de cerâmicas de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ em função da freqüência e da temperatura (b) condutividade DC em função da temperatura.

O outro mecanismo está relacionado com a redução parcial dos íons de ferro Fe³⁺ a Fe²⁺ durante a sinterização. No caso do PFN no seu estado estequiométrico, no qual os íons de ferro e nióbio estão em seus estados de valência +3 e +5 respectivamente, o material deve ser um isolante com baixas perdas dielétricas. Porém, durante o processo de calcinação e sinterização, vacâncias de oxigênio, elétrons e buracos são gerados, contribuindo aos mecanismos de condução. Usando a notação de Kröeger–Vink, a existência de vacâncias de oxigênio pode ser representada pela seguinte equação

$$O_0 \to \frac{1}{2}O_2 + V_0^{"} + 2e^{-},$$
 (C)

onde os dois elétrons liberados são capturados pelos íons de Fe^{3+} . Portanto, os íons de Fe^{+2} atuam como doadores, promovendo uma condução extrínseca do tipo p. Simultaneamente, a presença de vacâncias de oxigênio V_0 facilita a geração de buracos relativos aos íons de Pb²⁺ no sítio A.

Esses picos, superpostos à contribuição dielétrica, poderiam estar relacionados a estes mecanismos de condutividade via "hopping", já que a constante dielétrica está relacionada com a condutividade elétrica, $\varepsilon'' = \varepsilon_{diel}^{-} + \frac{\sigma}{\omega} \propto \sigma_0 / \omega \exp[-\frac{E_{cond}}{k_B T}]$, onde E_{cond} é a energia de ativação da

condutividade, o K_B é a constante Boltzmann, T é a temperatura absoluta e ω o =2 π f é a freqüência angular. Este "hopping" condutivo não só contribui à condutividade dc senão que também cria efeitos dipolares, a partir de

distorções na rede devida à existência de íons de tamanhos diferentes ⁽⁴⁾. Este tipo de mecanismo também foi observado em outras perovskitas a base de ferro, como o PFW ^(5,6), porém no PFN ocorre com muito menos intensidade. Isto pode atribuir-se à menor quantidade de íons de ferro presente na rede.

A Fig. 4 (b) mostra a curva de histerese magnética M(H) obtida a temperatura ambiente para o PFN, demonstrando a existência de ferromagnetismo a essa temperatura. Na Tabela 2, apresenta-se os valores de magnetização remanescente e campo coercitivo obtidos. Da mesma forma, a histerese ferroelétrica (Fig. 4(a)), saturada, mostra altos valores de polarização remanescente (Tabela 2) e demonstra boas propriedades ferroelétricas na amostra.

As propriedades magnéticas do PFN têm sido amplamente exploradas a baixas temperaturas, porém não existem medidas de susceptibilidade magnética acima de 400K. Recentemente, foi reportada a existência de uma magnetização "fraca" (magnetização remanescente baixa) em cerâmicas e pós calcinados de PFN ^(7,8). Apesar disto, a origem desta magnetização não tem sido investigada



Figura 4 – Curvas de histerese (a) Ferroelétrica (b) Magnética para as amostras de Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃, a temperatura ambiente.

A dependência do momento magnético *m'*(*T*) (medida AC) no intervalo de temperatura de (4-330K) para as cerâmicas de PFN é apresentado na Fig. 5 (b). Vemos que a magnetização primeiramente mostra uma inflexão em

1691

 T_{N1} ~170 K (ordenamento antiferromagnético), e logo aumenta até temperaturas próximas a 30K, quando ocorre uma segunda transição a uma fase ferromagnética, reportada como sendo do tipo spin-glass ⁽⁹⁾.

Tabela 2 – Campos coercitivos, magnetização e polarização remanescente para o Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃

	H _c (Oe)	M _R (emu/g)	E _c (V/mm)	P _R (µC/cm²)
PFN	1320	0.02	4400	13.6

A temperatura de transição antiferromagnética obtida encontra-se um pouco acima da esperada (143K), porém, pequenas influências na estequiometria e na preparação podem influenciar a temperatura de ordenamento, como a temperatura de sinterização ⁽⁸⁾, dopagens ⁽¹⁰⁾, proporção correta de ferro no sítio B ⁽¹¹⁾ e ainda o ordenamento dos íons deste sítio em suas respectivas subredes⁽¹²⁾.

A Fig. 5 (a) mostra a dependência do momento magnético (DC) em função da temperatura (4-620K). Observamos uma anomalia ainda não reportada na literatura no intervalo entre 520-650K, apontando a temperatura do surgimento do ordenamento magnético fraco detectado à temperatura ambiente. Este ferromagnetismo aparece provavelmente por uma distorção na rede cúbica devido à inhomogeneidade na amostra, que, outra vez, pode ser provocado pela existência de íons de ferro em diferentes estados de valência presentes, vacâncias de oxigênio ou ainda pela desordem das subredes que conformam os íons do sitio B (12). Isto estaria em concordância com os resultados obtidos a partir de medidas dielétricas. Por outro lado, o ordenamento magnético pode aparecer devido ao envolvimento do chumbo na energia de troca, sendo que o Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ é caracterizado por uma alta desordem posicional do chumbo, que aparece em um largo intervalo de temperatura, ao redor de 550K $^{\left(13\right) }$, onde seu deslocamento com respeito a sua posição de equilíbrio é maior do que o encontrado em outras perovskitas como o PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O₃ ⁽¹³⁾. Por último, recentemente vários trabalhos publicados na área de cerâmicas ferroelétricas, não necessariamente multiferróicas, mostram que vacâncias de oxigênio podem gerar um magnetismo intrínseco⁽¹⁴⁾.

1692



Figura 5 – Momento magnético M(T) (dc) (a) e m'(T) (ac, parte real) (b) para as amostras de PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_{3.}

Os resultados obtidos a partir das caracterizações microestrutuais, elétricas e ferroelétricas mostram a alta qualidade das amostras obtidas: alta densificação e alta resistividade elétrica, enquanto que as caracterizações magnéticas e dielétricas indicam que a preparação da amostra influencia fortemente em suas propriedades dielétricas e magnéticas: a metodologia da preparação (diretamente relacionada com a ordem dos íons), vacâncias e pequenas diferencias de estequiometria podem influenciar na difusividade das transições, nas temperaturas de estabelecimentos de ordenamentos (principalmente de ordenamentos magnéticos) no material, no surgimento de novas ordens, devido a que principalmente as propriedades magnéticas dependem da ordem iônica e de distorções na rede, ⁽¹⁵⁾; levando no PFN a um ferromagnetismo a mais altas temperaturas, que outorga às amostras propriedades multiferróicas a temperatura ambiente.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi reportada a sínteses e caracterização de cerâmicas multiferróicas de PFN, sinterizadas pelo método convencional. Foram obtidas cerâmicas de alta qualidade e analisando as propriedades magnéticas,

encontram-se indícios de ferromagnetismo a temperatura ambiente, dando à amostra características multiferróicas a essa temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro (proc. <u>2007/08029-</u> <u>7</u>), a Prof. Yvonne P. Mascarenhas (IFSC-USP) pelas medidas cristalográficas XRD, ao Sr. Adelino A. Coelho (IFI-Unicamp) pelas medidas magnéticas e ao Sr. Francisco J. Picon e Sra. Natalia A. Zanardi pela assistência técnica.

REFERÊNCIAS

^[1] HILL N. Why are there so few magnetic ferroelectrics?. **J.Phys.Chem.B**, v.104, n. 29, p.6694-6709, 2000.

[²] BINEK CH.; DOUDIN B. Magnetoelectronics with magnetoelectrics. **J. Phys. Condens. Matter**, v.17, n.2, p. 39-44, 2005.

^{[3}] ANANTA S.; Thomas N. W. Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n.10, p. 1873-1881,1999.

^{[4}] SZWAGIERCZAK; D, KULAWIK J. Influence of MnO2 and Co3O4 dopants on dielectric properties of Pb(Fe2/3W1/3)O3 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.1657-1662, 2005.

[⁵] KLINGER M. I. J. Phys. C, v.8, p.3595,1975.

[⁶] HIRAMITSU Y., et all. Magnetic and Dielectric Properties of Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3.}
Jpn. J. Appl. Phys., v. 46, p. 7171-7174, 2007.

[⁷] BLINC R. et al. Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃. J. of App. Phys. , v.101, n. 3, p. 033901-033905, 2007.

[⁸] MAJUMDER S.B.; BHATTACHARYYA S.; KATIYAR R.S. Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics. J. of Appl. Phys., v. 99, n.2, p .024108-024116, 2006.

[⁹] FALQUI A.; LAMPIS N.; GEDDO-LEHMANN A.; PINNA G., Low-Temperature Magnetic Behavior of Perovskite Compounds PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O₃ and PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃. J. Phys. Chem. B, v.109, n.48, p.22967-22970, 2005.

[¹⁰] V.V. BATH et. al. , Tuning the multiferroic properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ by cationic substitution. **J. of Mag. and Mag. Mat.**, v.280, n. 2-3, p.221-226, 2004.

[¹¹] SKINNER S. Magnetically Ordered Ferroelectric Materials. IEEE Transations on Parts, Materials and Packaging, v.6, n.2 p. 68 – 90, 1970.

^{[12}] ISUPOV V.A. Ferroelectric and Antiferroelectric Perovskites PbB_{0.5}B _{0.5}O₃. **Ferroelectrics**, v.289, p. 131–195, 2003.

[¹³] LAMPIS N. et al. Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of PbFe0.5Nb0.5O3. **Phys. Condens. Matter**, v.11, n. 17, p. 3489-3500, 1999.

[¹⁴] CAO, D.; CAI, M. Q.; ZHENG Y. and Hu W. Y. First-principles study for vacancy-induced magnetism in nonmagnetic ferroelectric BaTiO₃. **Phys. Chem. Chem. Phys.,** v11, p.10934–10938, 2009.

^{[15}] ISUPOV V. A. Peculiarities of the PbB2+2/3B6+1/3O3 Perovskites, **Ferroelectrics**, v.315, p.149–161, 2005.

FERROELECTRIC AND FERROMAGNETIC PROPRIETIES FOR LEAD IRON NIOBATE (Pb(Fe_{0.5} Nb_{0.5})O₃ – PFN)

ABSTRACT

Dense samples (98 %) and highly resistives (~10¹⁰ Ω .m) of PFN were obtained by conventional route conventional and characterized from his dielectric, ferroelectric and magnetic point of view. A second maximum in the dielectric permittivity versus temperature curves, dependent on frequency, was observed above that related to the ferroelectric-paraelectric phase transition (FE), and related with conductive contributions. Simultaneously, a new magnetic transition was observed in the same temperature interval, which leads the material to have ferromagnetic and, so much, multiferroics properties at room temperature. Both phenomena depend strongly on sample preparation.

Keywords: PFN, Multiferroics, Ferroelectrics.