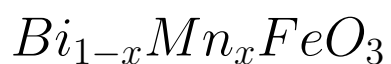




Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO



Hugo Nasser Machado

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

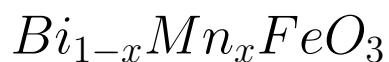
Maringá, 27 de janeiro de 2020



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO



Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física

Hugo Nasser Machado

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 27 de janeiro de 2020

O fruto da justiça semeia-se em paz para os pacificadores.
Tiago 3:18

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	2
2.1	Objetivo Geral	2
2.2	Objetivos Específicos	2
3	Fundamentação Teórica	3
3.1	Estrutura Cristalina	3
3.2	Estrutura Perovskita	7
3.3	Ferroeletricidade	9
3.4	Ordens Magnéticas	12
3.4.1	Paramagnetos	12
3.4.2	Diamagnetos	12
3.4.3	Ferromagnetos	13
3.4.4	Antiferromagnetos	14
3.4.5	Ferrimagnetos	15
3.5	Materiais Multiferroicos	16
3.6	O composto $BiFeO_3$	19
3.6.1	Breve revisão bibliográfica	19
3.6.2	Características do composto $BiFeO_3$	20
3.6.3	Dopagem de Mn no composto $BiFeO_3$	23
4	Técnicas e Métodos Experimentais	25
4.1	Técnicas Experimentais	25
4.1.1	Moagem em altas-energias	25
4.1.2	Sinterização rápida seguida de choque térmico	26
4.1.3	Difratometria de raios X (DRX)	26
4.1.4	Resistividade elétrica D.C.	28
4.1.5	Espectroscopia de impedância	29
4.1.6	Magnetometria de amostra vibrante	30
4.2	Métodos Experimentais	32
5	Resultados e discussões	34
5.1	Difratometria de raios X	34
5.2	Resistividade elétrica D.C.	35
5.3	Espectroscopia de impedância	39
5.4	Magnetometria de Amostra Vibrante	44
	Referências Bibliográficas	47

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Cordeiro, que levantado em um madeiro trouxe justiça e perdão a toda humanidade.

Agradeço à minha mãe pelo seu grande amor, cuidado, dedicação, apoio, conselhos e palavras de ânimo. Pelos grandes exemplos de força, empenho e honestidade.

Agradeço aos meus avós, Zilda e Cosmo, pela sabedoria transmitida, pelo enorme cuidado e amor que demonstram por mim todos os dias.

Agradeço à minha irmã Kawana pelo companheirismo, amabilidade e amizade. Pelas palavras de ânimo e consolo.

Agradeço à todos os familiares que disponibilizaram seu tempo, me agradeceram com suas sábias palavras, abriram as portas de sua casa e me receberam com hospitalidade.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias, pela sua amizade, paciência, ajuda e conhecimento transmitido durante o decorrer desse trabalho.

Agradeço aos professores e professoras pelo conhecimento e sabedoria transmitidos, em especial ao Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira e ao Prof. Dr. Maurício Custódio de Melo pelos exemplos de profissionalismo e caráter.

Agradeço aos meu amigos por todas as brincadeiras, conversas, orações, conselhos e ajuda. Em especial, à Gustavo, Guilherme, Angelo e Gabriel, por terem me auxiliado a enfrentar todos os inúmeros desafios no decorrer desses anos.

Agradeço a todos os meus amigos do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) que contribuíram para a conclusão desse trabalho. Em especial, à Daniel Matos Silva, à Vinícius Santana da Silva e aos Mestres Eduardo Azzolini Volnistem e Roger Carvalho de Oliveira, por toda a ajuda prática e conhecimentos transmitidos durante todas as etapas desse trabalho.

Agradeço à Capes, ao CNPq e a Universidade Estadual de Maringá pelo apoio financeiro.

Resumo

Materiais multiferroicos são os que apresentam duas ou mais ordens ferroicas, isto é, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. Dentre os multiferroicos, os materiais magnetoelétricos são os que identificam-se por possuírem um acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica [1]. Entre os materiais magnetoelétricos monofásicos, o único que apresenta ordenamento magnético e elétrico à temperatura ambiente é a ferrita de bismuto, $BiFeO_3$. Neste trabalho, busca-se estudar o processo de sinterização de monólitos de $BiFeO_3$ modificados com íons de manganês para a obtenção de corpos cerâmicos monofásicos e investigar a influência da substituição iônica, bem como de tratamentos térmicos em atmosfera positiva de oxigênio, em suas propriedades elétricas e magnéticas.

Foi possível observar, logo após o processo de sinterização, a partir de análises de difração de raios X (DRX), a formação de fases secundárias em todas as amostras. Porém as que mais apresentaram fases indesejadas foram as amostras submetidas à dopagem. Com relação as propriedades elétricas, houve um ganho considerável em resistividade após os tratamentos térmicos realizados na amostra que não sofreu dopagem, comportamento que não foi verificado para as demais. Além disso, as previsões da lei universal de Joscher para dielétricos apresentaram boa concordância quando comparadas a maioria dos dados provenientes das medidas de resistividade procedentes do método de duas pontas. Tratando-se das medidas magnéticas, a amostra com dopagem de 5% de manganês apresentou uma magnetização superior a amostra pura, o que também se esperava, em menor escala, para a amostra com dopagem de 2,5%.

Capítulo 1

Introdução

Em uma sociedade pós moderna a procura por artigos que ofereçam bem-estar, conveniência, segurança, conforto, rapidez de processamento, não deixa de crescer. Por esse motivo, investimentos no desenvolvimento de novas tecnologias capazes de satisfazer as necessidades de um mercado consumidor exigente aumentam a cada dia. Nesse contexto, o desenvolvimento de trabalhos que contemplam materiais candidatos a potenciais aplicações tecnológicas se aperfeiçoam, de tal forma que novos fenômenos e propriedades têm sido encontrados até mesmo em materiais que a tempos vêm sendo estudados [1].

Em meio a vasta gama de materiais investigados existem os materiais multifuncionais, os quais agregam duas ou mais propriedades, que podem ser aproveitadas na confecção de equipamentos, resultando na diminuição das dimensões e barateamento do produto. Entre os materiais multifuncionais existem os que são denominados multiferroicos os quais apresentam a coexistência, e eventualmente o acoplamento, de no mínimo duas das seguintes ordens ferroicas: elétrica, magnética e/ou elástica [2]. Os multiferroicos que manifestam as ordens magnética e elétrica acopladas denominam-se magnetoelétricos. Um exemplo de composto classificado como magnetoelétrico é o $BiFeO_3$, possuindo ordenamento ferroelétrico e antiferromagnético até altas temperaturas, $820\text{ }^\circ\text{C}$ e $370\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [1]. Entretanto, sua forma monofásica não é fácil de ser obtida tendo em vista a recorrência de aparecimento de fases indesejadas, como o $Bi_{25}FeO_{39}$ e Bi_2FeO_9 [3]. Afortunadamente, os processos de sinterização rápida seguindo de choque térmico à temperatura ambiente, no qual a amostra é rapidamente elevada à temperatura de formação, o que dificulta a formação de fases secundárias; substituição iônica e tratamento térmico em atmosfera de oxigênio têm se mostrado boas alternativas para se contornar tais importunos [3]. Portanto, a partir desses procedimentos, o objetivo desse trabalho é a obtenção de monólitos monofásicos de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ e apurar as mudanças provenientes da substituição iônica nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do composto $BiFeO_3$.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar via moagem em altas energias o composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ ($x = 0$, $x = 0,025$ e $x = 0,05$) e investigar a influência nas propriedades elétricas e magnéticas do composto $BiFeO_3$ em virtude da substituição dos íons de bismuto por íons de manganês e reoxidação em atmosfera positiva de oxigênio.

2.2 Objetivos Específicos

Este trabalho de conclusão de curso tem por objetivos específicos:

- Sintetizar amostras monofásicas de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ (pós e monólitos) via moagem em altas energias e sinterização rápida seguida de choque térmico;
- Caracterizar, via difração de raios X (DRX), as amostras provenientes do processo de moagem;
- Determinar as mudanças na resistividade elétrica das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ em função da adição de íons de manganês;
- Determinar a influência dos íons de manganês na resposta magnética das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$;
- Investigar as mudanças nas propriedades dielétricas das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ em função da adição de manganês;
- Investigar a influência dos tratamentos térmicos em atmosfera positiva de oxigênio nas propriedades elétricas do $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3.1 Estrutura Cristalina

Idealmente um cristal é constituído pelo arranjo periódico de uma única estrutura elementar. Em cristais mais simples, como ferro e prata por exemplo, a unidade estrutural pode ser descrita por um único átomo. Contudo, em outros cristais a unidade estrutural é representada por uma série de átomos ou até mesmo moléculas. As estruturas dos cristais podem ser pensadas como grupos de átomos (chamados de base) ligados a pontos de uma rede. A repetição periódica nos pontos de rede da base dá origem a estrutura cristalina [30].

O conceito de rede é imprescindível na descrição de um cristal pois fornece a disposição periódica da geometria cristalina. Ainda, uma rede de Bravais pode ser definida como: Infinitos pontos dispostos de tal forma que independentemente do ângulo de observação a sua ordenação não se altera. De forma quantitativa, constitui-se rede de Bravais os pontos cujos vetores de posição são da forma $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, com u, v e w sendo números inteiros quaisquer [31]. Dessa forma, a relação entre rede, base e estrutura cristalina segue: base + rede = estrutura cristalina. A Figura 5.1 demonstrada tal correspondência.

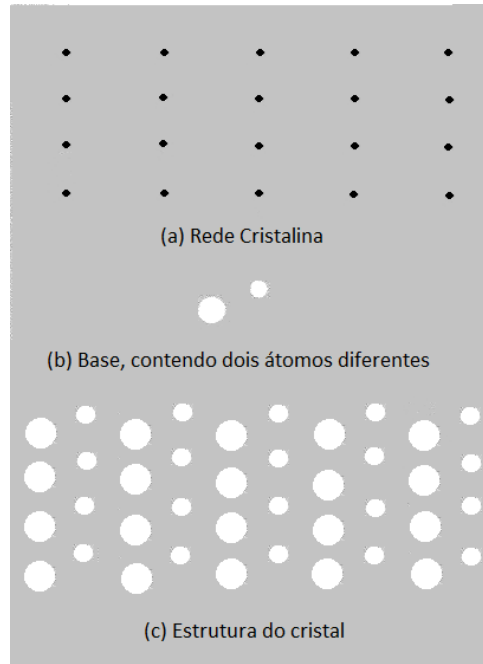


Figura 3.1: Construção de uma estrutura cristalina, adaptada da referência [30].

Para que uma estrutura cristalina seja caracterizada é necessário ter em mente sua rede, seus eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} e sua base. Se tais elementos forem escolhidos adequadamente, as propriedades físicas poderão ser descritas de forma precisa. As operações de simetria visam a reprodução da estrutura cristalina no espaço. Dentre essas operações incluem-se: a operação de translação de rede, rotação e reflexão, denominadas pontuais e ainda operações que envolvem tanto translação quanto operações pontuais, conhecidas como compostas. A operação de translação de rede consiste no uso do vetor de translação de rede $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ em uma célula primitiva (ou unitária), isto é, uma célula com volume mínimo, ou seja, havendo uma célula primitiva, um cristal pode ser representado pela repetição da mesma no espaço a partir da aplicação da operação de translação. A rotação, que pode vir a ser de 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$, denominadas por 1, 2, 4 e 6, em torno de um eixo pertencente a rede classifica-se como operação de rotação. Por último, mas não menos importante, a operação de reflexão, que, como seu próprio nome indica, refere-se ao espelhamento da célula primitiva ao longo de algum eixo, que pode ser cartesiano.

São cinco o número de redes bidimensionais, entretanto, o número de redes de Bravais em duas dimensões, ou melhor, o número de redes que dada uma operação transforma-se nela mesma, é cinco, invariante sob rotações de 2π , $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ e invariante por reflexões.

No caso das redes tridimensionais o número de redes de Bravais existente é quatorze, reunidos em sete sistemas cristalinos relacionados com as sete espécies de células unitárias, como mostra a Figura 3.2. Essa divisão se dá graças as chamadas relações axiais, relativas aos vetores \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , denominados eixos cristalinos, e aos ângulos α , β , γ , formados entre os mesmos, cujas restrições encontram-se na Tabela 3.1. A Figura 3.3 ilustra os eixos cristalinos bem como os ângulos formados entre eles.

A orientação e a posição de um plano pertencente a um cristal são determinadas por três pontos que não podem estar contidos numa mesma linha, isto é, não colineares. Se os mesmos estiverem sobre os eixos cristalinos pode-se atribuir a cada um coordenadas denominadas constantes de rede. Para que um plano seja reconhecido por meio de índices duas regras devem ser obedecidas:

- Os três pontos devem pertencer aos eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e suas constantes de rede devem ser conhecidas;
- Deve-se tomar o inverso dos valores das constantes de rede e reduzi-los a três inteiros cuja razão é a mesma. O resultado é escrito empregando-se os índices de Miller, (h, k, l) .

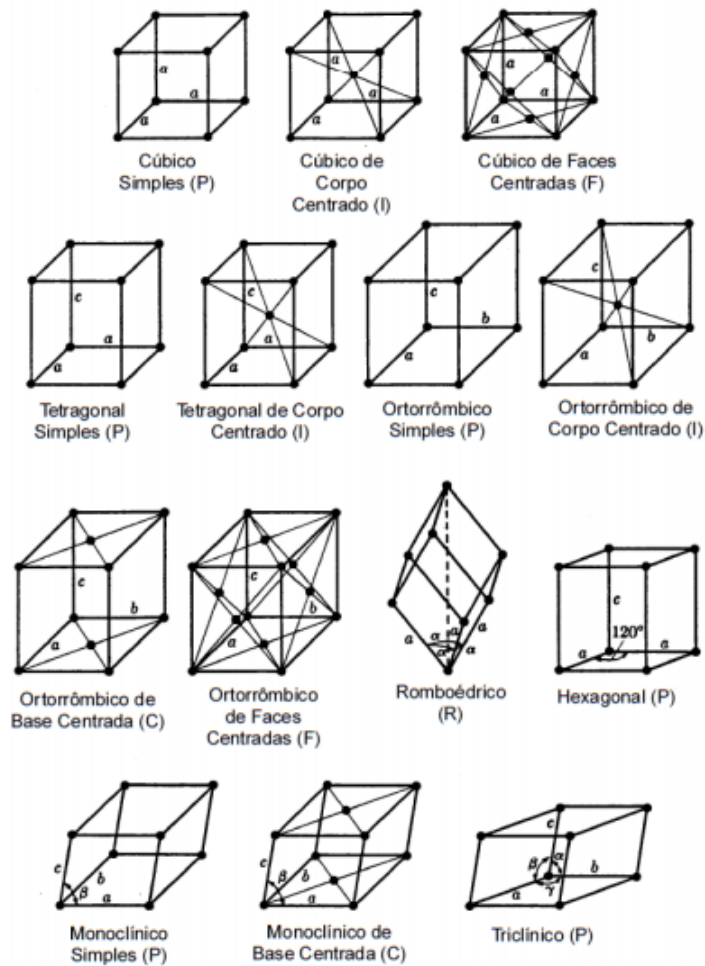


Figura 3.2: Os quatorze casos de redes tridimensionais, adaptado da referência [30].

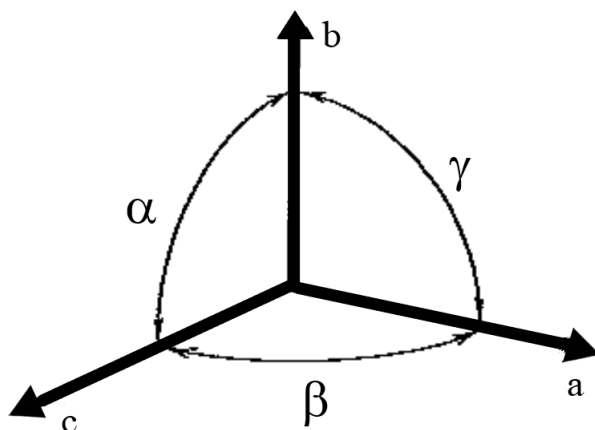


Figura 3.3: Eixos cristalográficos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e disposição dos ângulos α , β , γ [30].

Tabela 3.1: Os 14 tipos de rede e suas características.

Sistema	Número de redes	Símbolo de rede	Restrições dos parâmetros de rede
Triclínico	1	P	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P, C	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	P, C, L, F	$\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, L	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Cúbico	3	P ou sc I ou bcc F ou fcc	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	1	R	$\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$ $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Ademais, o direcionamento do plano (h, k, l) é conhecido a partir de um vetor perpendicular ao mesmo, como pode ser observado na Figura 3.4 (d) [30]. Uma importante observação diz respeito a quando algum ponto encontra-se no infinito, ou seja, paralelo ao eixo, o índice correspondente é zero.

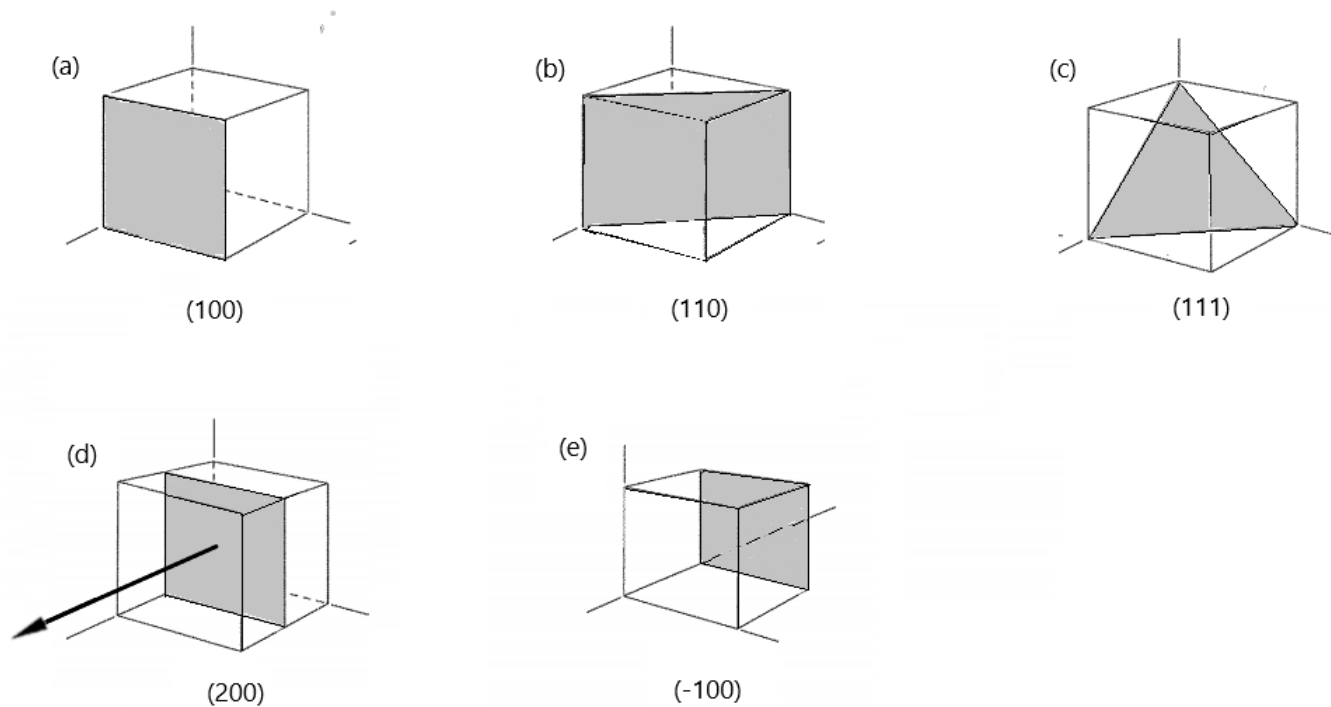


Figura 3.4: Exemplos de planos com seus respectivos índices. Em (d) pode-se observar uma representação do vetor (200) que orienta o plano em cinza. Adaptado da referência [30].

3.2 Estrutura Perovskita

A Figura 3.5 representa uma estrutura do tipo ABO_3 . Nela a letra A refere-se a íons maiores, situados nos cantos da célula unitária, como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} e Bi^{3+} . Em contrapartida, a letra B diz respeito a íons menores, encontrados no centro do cubo, como por exemplo os íons: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} e Fe^{3+} . Os íons de oxigênio são dispostos nos centros das faces, formando um octaedro com o íon de ferro no centro [32].

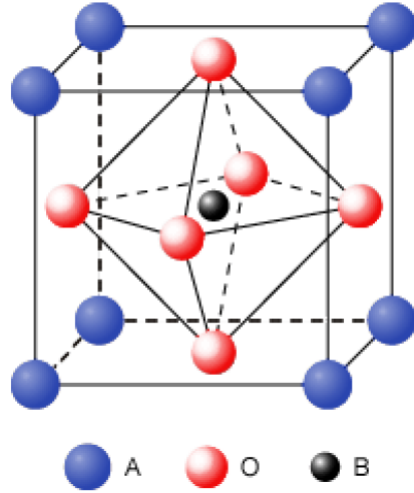


Figura 3.5: Representação de uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Retirado da referência [16].

Como observado em [34], Goldschmidt conclui que uma estrutura perovskita é estável se o parâmetro t , definido pela Equação 3.1, onde r_a , r_b e r_o referem-se, respectivamente ao raio dos íons A , B e O , aproxima-se da unidade, de tal forma que uma estrutura puramente cúbica apresenta $t = 1$, como no caso do composto $SrTiO_3$. Se o parâmetro t for ligeiramente diferente do número 1, então a estrutura perovskita é distorcida, como no caso dos compostos $CaTiO_3$ e $BaTiO_3$. Seguindo a lógica, para valores completamente distintos da unidade, as geometrias das estruturas diferem do formato cúbico [32].

$$t = \frac{r_a + r_o}{(r_b + r_o)\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

As distintas simetrias, além de serem fatores determinantes na estabilidade dos cristais, influenciam em suas propriedades físicas, tais como os ordenamentos magnético e elétrico. Como exemplo, o $PbTiO_3$ apresenta, à temperatura ambiente, simetria tetragonal, na qual o átomo de titânio (Ti^{4+}), por estar deslocado em relação ao centro do octaedro, leva à polarização espontânea. Todavia, acima da temperatura de Curie, o $PbTiO_3$ assume simetria cúbica totalmente simétrica, o que resulta em um comportamento paraelétrico [1].

A Figura 3.6 abaixo demonstra algumas das diferentes simetrias encontradas em estruturas do tipo perovskita.

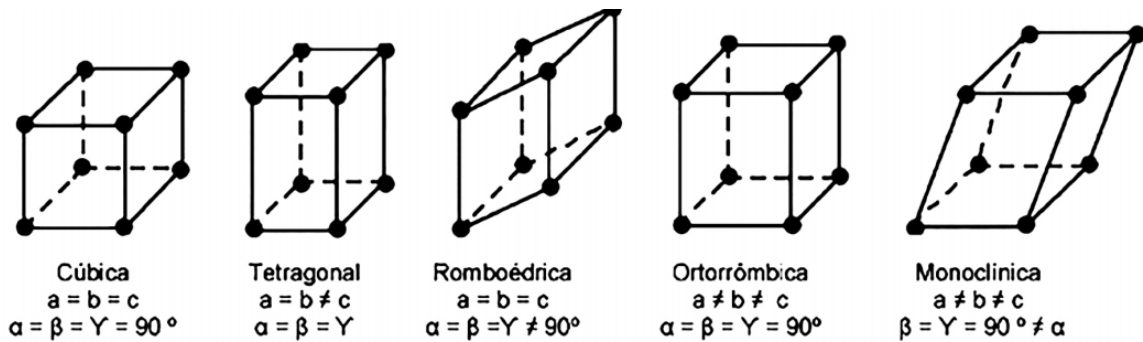


Figura 3.6: Representação de diferentes simetrias da célula unitária de estruturas perovskitas [35]

3.3 Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos possuem duas características fundamentais: apresentam polarização espontânea a qual pode ser revertida a partir de um campo elétrico externo. Tais características são provenientes da falta de simetria na disposição dos portadores de cargas elétricas nas células unitárias desses materiais. Assim como no caso dos ferromagnéticos, os ferroelétricos apresentam domínios ferroelétricos que se organizam de forma a respeitar o Princípio de Mínima Ação, (Figura 3.7 a). Quando imersos em um campo elétrico externo, os domínios ferroelétricos alinham-se na mesma direção do campo elétrico aplicado, fenômeno conhecido como polarização. Se o campo elétrico for intenso o bastante, então a polarização atingirá o ponto de saturação (polarização de saturação, P_s), ou seja, todos os possíveis domínios ferroelétricos apontarão na mesma direção (Figura 3.7 b). Entretanto, uma vez que os domínios estejam alinhados e o campo elétrico seja retirado, haverá polarização remanescente (P_r , Figura 3.7 c), de tal forma que os momentos de dipolo sofrerão leves mudanças em sua orientação (respeitando, novamente o Princípio de Mínima Ação). A polarização de um ferroelétrico pode ser anulada, a partir da aplicação de um campo elétrico suficientemente intenso, o campo coercitivo (E_c), orientado de forma antiparalela ao primeiro momento. Além disso, é possível que a polarização sofra uma inversão de sentido, como mostra a Figura 3.8.

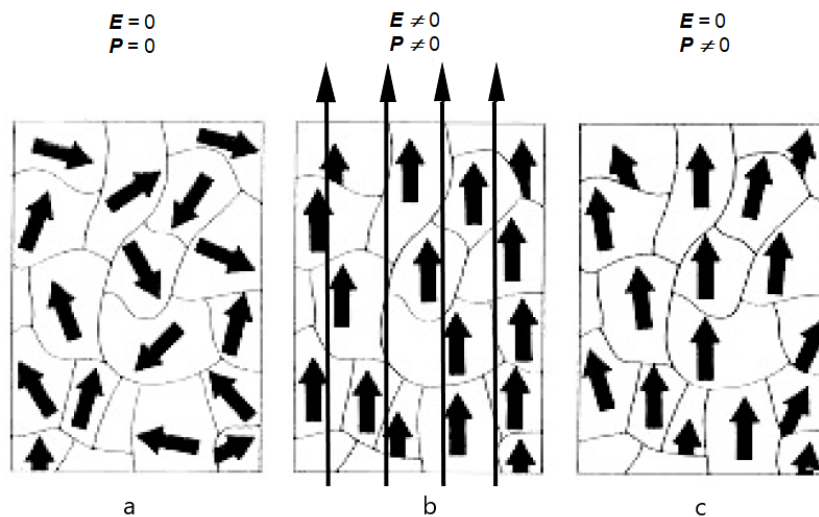


Figura 3.7: Comportamento dos domínios ferroelétricos (a) antes da aplicação do campo elétrico, (b) com a saturação atingida e (c) após a retirada do campo. \mathbf{E} e \mathbf{P} representam: campo elétrico e polarização, respectivamente. Adaptado da referência [16].

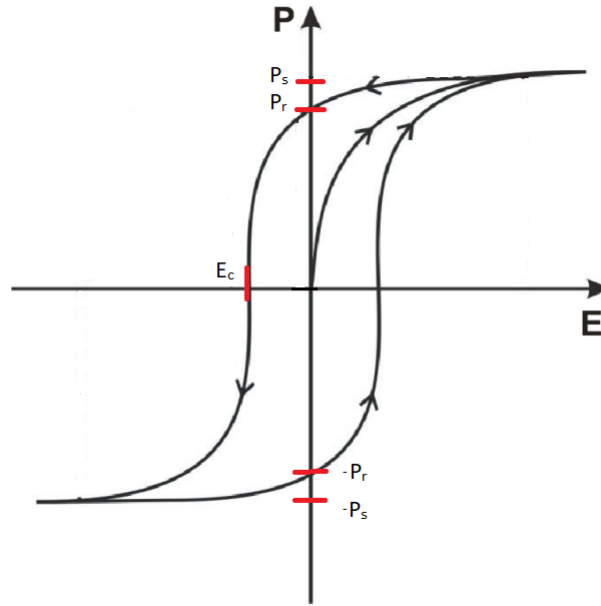


Figura 3.8: Curva de histerese ferroelétrica. No ponto P_s (polarização de saturação) os momentos de dipolo elétrico estão todos orientados no mesmo sentido do campo elétrico externo. Em P_r observa-se a polarização remanescente (com a retirada do campo elétrico os momentos de dipolo sofrem leves mudanças em suas orientações) e por último, em E_c , é representado o campo necessário para levar a polarização novamente a zero (campo coercitivo) . Extraído da referência [1].

A origem da espontaneidade na polarização dos materiais ferroelétricos encontra-se em diversos mecanismos, dentre eles: *Lone-Pair*, *Geometric Ferroelectricity*, *Charge Ordering* e *Spin-driven* , que estão exemplificados na Figura 3.9 [24].

1. *Lone-Pair* Baseado na falta de simetria proveniente da distribuição anisotrópica de elétrons de valência não compartilhados ao redor de um íon. É responsável pela ferroeletricidade, à temperatura ambiente, observada no $BiFeO_3$. Nele, um par de elétrons do cátion Bi^{3+} , ilustrados na Figura 3.9, que ocupam o orbital $6s$, não estão envolvidos no orbital híbrido sp , isto é, não fazem parte de uma ligação química, produzindo uma polarização espontânea.
2. *Geometric Ferroelectricity* Efeitos que têm como origem limitações geométricas são responsáveis pelo surgimento de instabilidades nos materiais. A *Geometric Ferroelectricity* é caracterizada quando os mesmos íons são responsáveis pelo deslocamento de íons que compõem a matéria, ocasionando o surgimento de momentos de dipolo elétrico.
3. *Charge Ordering* Ocorre quando as cargas do material agregam-se de forma heterogênea em uma estrutura periódica, o que leva a uma quebra de simetria dando origem a ferroeletricidade.
4. *Spin-driven* É decorrente de efeitos magnéticos, havendo três principais formas:
 - (a) *Inverse Dzyaloshinskii–Moriya (DM) Interaction*: O ordenamento exibido pelos spins induz o deslocamento das cargas de forma não simétrica.

- (b) *Exchange Striction*: Com o objetivo de minimizar a energia do sistema, as cargas se deslocam assimetricamente.
- (c) *Spin-dependent p - d Hybridization*: Acontece quando os subníveis p e d tornam-se híbridos de tal forma que as cargas não ocupam posições simétricas.

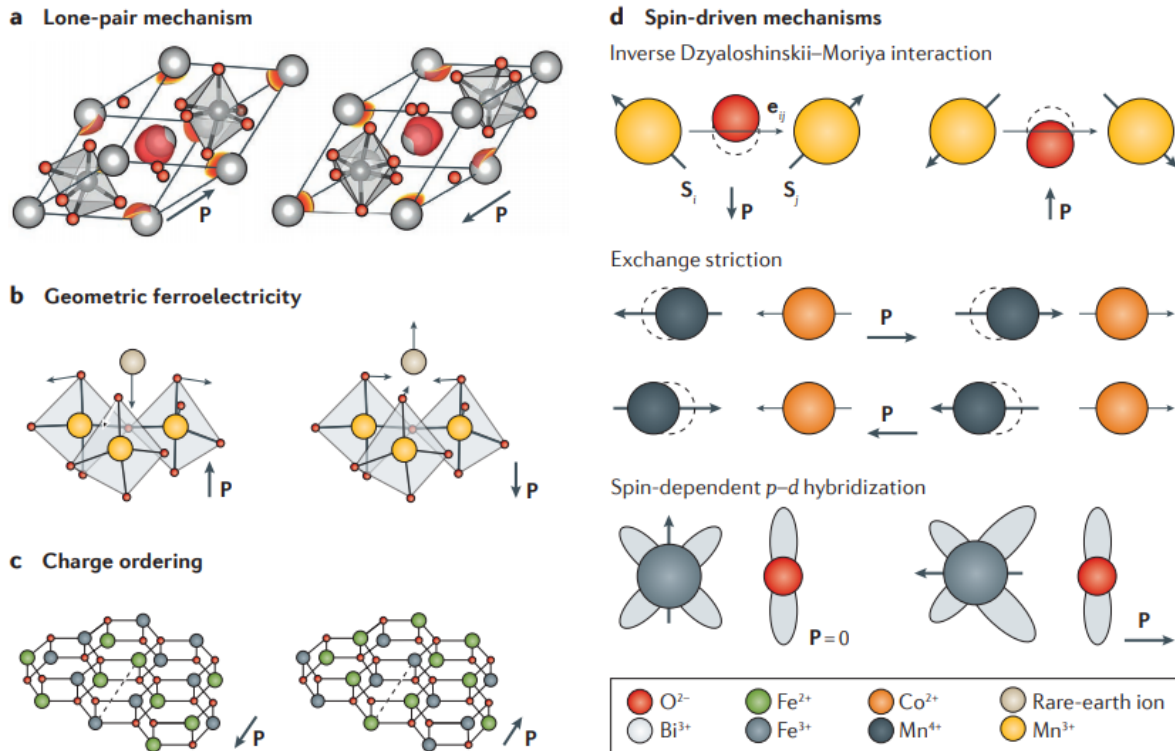


Figura 3.9: Observa-se em **a** elétrons da camada de valência que não se encontram compartilhados em uma ligação química, em vermelho, no centro da estrutura. Em **b** observa-se uma modificação na geometria do sistema que leva ao deslocamento dos íons e a polarização espontânea. Em **c**, a estrutura periódica composta por íons dispostos de maneira heterogênea é a causa da polarização espontânea. Por último, em **d**, estão representadas as três formas de polarização provenientes de interações magnéticas. Extraído da referência [24]

Vale ressaltar a presença do mecanismo conhecido como displacivo. Tipicamente, em perovskitas ferroelétricas, o cátion B possui a capacidade de se deslocar de modo a minimizar sua energia, vindo a ocupar poços de potencial Figura 3.3. O resultado é a perda da simetria no posicionamento das cargas, o que leva ao surgimento de um momento de dipolo elétrico resultante e consequentemente à ferroeletricidade [36].

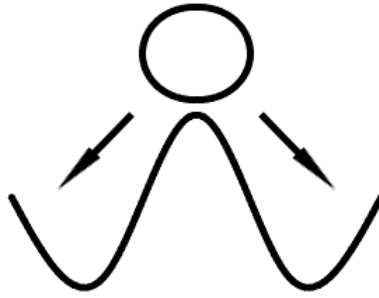


Figura 3.10: Representação das regiões (poços de potencial) que podem ser ocupadas pelo cátion B de uma perovskita ferroelétrica.

3.4 Ordens Magnéticas

Os fenômenos magnéticos, regularmente correlacionados a imãs ou bússolas, estão associados a cargas em movimento, de tal maneira que, se houvesse a possibilidade de contemplar um material em nível atômico, correntes elétricas - elétrons orbitando ao redor do núcleo atômico e, concomitantemente, rotacionando em torno de seu próprio eixo (*spin*) - seriam visualizadas. Essas correntes podem ser consideradas espiras, comportando-se como dipolos magnéticos [37]. A magnetização total de um átomo é o resultado da interação entre os momentos de dipolo individuais (momento angular intrínscio - *spin*) de cada elétron que o compõe e os momentos de dipolo provenientes do movimento orbital (momento angular orbital). Adiante, uma breve explanação a respeito das principais ordens de materiais magnéticos: paramagnetos, diamagnetos, ferromagnetos, antiferromagnetos e ferrimagnetos.

3.4.1 Paramagnetos

Os materiais paramagnetos possuem momento de dipolo magnético resultante, pois os mesmos apresentam um número ímpar de elétrons (o cancelamento dos momentos de dipolo magnético não ocorre pois nem todo *spin up* possui seu correlato *down* em um subnível de energia). Entretanto, dado ao arranjo dos momentos de dipolo, a magnetização resultante é nula. Quando expostos a um campo magnético, os momentos de dipolo são propensos a alinhar-se na direção do mesmo, levando o material a se magnetizar. Ademais, a influência da temperatura é oposta a do campo, pois havendo aumento da agitação térmica os momentos de dipolo magnético desalinham-se. Por fim, quando não imersos em um campo magnético os paramagnetos não apresentam magnetização [1, 38].

3.4.2 Diamagnetos

Os diamagnetos não possuem momento de dipolo resultante pois apresentam um número par de elétrons (para cada *spin up* há um *down* ocupando os subníveis de energia do átomo). Porém, quando imerso em um campo magnético, passa a apresentar uma fraca magnetização, cuja direção é contrária à do campo aplicado. Além disso, quando

retirado da presença de um campo magnético o diamagneto não apresenta magnetização remanescente, de forma semelhante a um paramagneto. [1].

3.4.3 Ferromagnetos

Os materiais ferromagnéticos não carecem da presença de um campo magnético externo para manter sua magnetização. O alinhamento, quando imerso em um campo magnético, dos momentos de dipolo realiza-se de forma semelhante ao paramagnetismo, contudo, os momentos de dipolo próximos tendem a orientar-se na mesma direção de seus vizinhos, o que ocorre em pequenas aglomerações de dipolos magnéticos (ímãs permanentes elementares), denominadas domínios. Cada domínio contém uma grande quantidade de dipolos alinhados, entretanto, a orientação dos domínios em si é aleatória, como pode ser observado ¹ na Figura 3.7 (a). Uma chave de fenda, por exemplo, produzida a partir de um material ferromagnético, apresenta domínios alinhados de forma heterogênea, de tal forma que a ferramenta não é magnetizada.

Em um ímã permanente grande parte dos domínios está orientada na mesma direção. Analisemos o caso de uma chave de fenda. Para magnetizá-la é necessário submetê-la a um campo magnético intenso, o que procede no alinhamento dos dipolos magnéticos na direção do campo e conseqüentemente os domínios apontarão nessa mesma direção. Um campo magnético externo suficientemente intenso implicará na orientação, da maioria dos momentos de dipolo magnético, em uma mesma direção, Figura 3.7 ² (b). Nesse caso a magnetização atingirá seu máximo (magnetização de saturação, M_s).

Ao retirar o campo parte dos domínios retorna à orientação arbitrária, respeitando o princípio da mínima energia, porém a grande maioria permanecerá intocado, levando a chave de fenda a apresentar magnetização resultante, à chamada magnetização remanescente (M_r), como mostra a Figura 3.7 ³.

É possível que a magnetização remanescente seja revertida? Sim. Suponha que a magnetização tenha origem em um campo magnético intenso gerado por um fio percorrido por uma corrente I . O fio está enrolado na ferramenta. Se a corrente percorrer o fio no sentido contrário ($-I$), então a magnetização resultante poderá ser levada novamente a zero a partir do campo coercitivo (H_c), e ainda, se a corrente continuar aumentando, o objeto apresentará uma magnetização que é contrária à observada no primeiro momento. A relação entre magnetização e campo magnético produzido pela corrente pode ser observada no ciclo de histerese (Figura 3.8 ⁴). Finalmente, é importante ressaltar que o alinhamento dos momentos de dipolo magnético também está relacionado com a temperatura do meio. Conforme a agitação térmica sofre acréscimos os momentos de dipolo se desalinham, de forma que a uma dada temperatura, chamada de ponto de Curie, o material ferromagnético torna-se paramagnético, perdendo assim o seu ordenamento magnético [37].

¹Troque \mathbf{E} por \mathbf{H} e esqueça \mathbf{P} .

²Troque \mathbf{E} por \mathbf{H} e esqueça \mathbf{P} .

³Troque \mathbf{E} por \mathbf{H} e esqueça \mathbf{P} .

⁴Troque \mathbf{P} por \mathbf{M} , no eixo das ordenadas e \mathbf{E} por \mathbf{H} , no eixo das abcissas.

3.4.4 Antiferromagnetos

Nos antiferromagnetos os momentos de dipolo são dispostos antiparalelamente em sua rede magnética, como mostra a Figura 3.11. O antiparalelismo dos momentos de dipolo verifica-se em quatro configurações distintas observadas na Figura 3.12. No Tipo A, o acoplamento dos spins intra-planares (restritos a uma das faces do cubo) é ferromagnético e dos inter-planares (compreendendo ambas as faces contendo *spins*) é antiferromagnético. O Tipo C é contrário ao Tipo A. No caso do Tipo G os spins intra-planares e inter-planares são antiferromagnéticos. Por último, no Tipo E, encontram-se os acoplamentos antiferromagnético e ferromagnético nos spins intra-planares, porém os spins inter-planares são antiferromagnético [22]. Dessa forma, pode-se perceber que não há magnetização pois os dipolos anulam-se mutuamente.

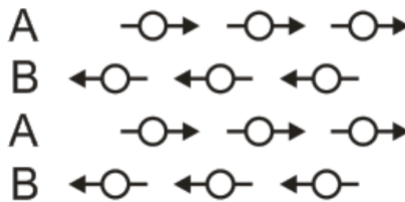


Figura 3.11: Alinhamento dos momentos de dipolo magnético dos materiais antiferromagnetos. As circunferências presentes na figura representam os átomos e as setas seus momentos de dipolo magnético. Retirada da referência [1].

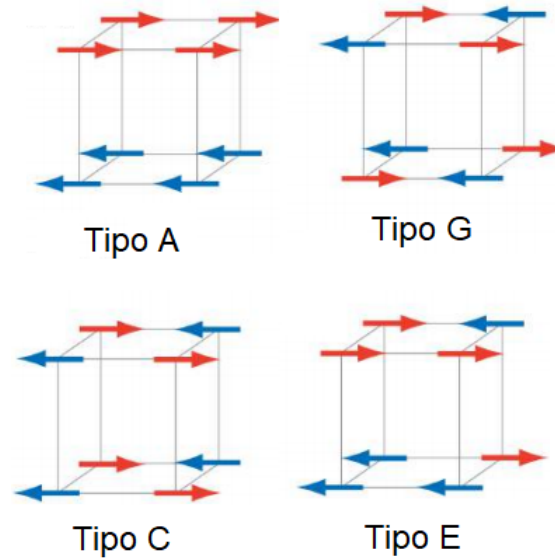


Figura 3.12: As distintas configurações antiferromagnéticas: (a) Tipo A, (b) Tipo G, (c) Tipo C, (d) Tipo E. As setas vermelhas indicam os momentos de dipolo magnético que apontam para a direita, as azuis, os momentos de dipolo que apontam para a esquerda. (a): acoplamento dos spins intra-planares é ferromagnético e dos inter-planares é antiferromagnético. (b): os spins intra-planares e inter-planares são antiferromagnéticos. (c): acoplamento dos spins intra-planares é antiferromagnético e dos inter-planares é ferromagnético. (d): encontram-se os acoplamentos antiferromagnético e ferromagnético nos spins intra-planares, porém os spins inter-planares são antiferromagnético [22]. Extraído da referência [1].

Para que um antiferromagneto torne-se magnetizado é necessária a aplicação de um campo magnético intenso, que acarretará no alinhamento de parte dos momentos de dipolo na mesma direção, excedendo a interação antiferromagnética característica. Ora, é possível que todos os momentos de dipolo alinhem-se na mesma direção, entretanto o campo magnético necessário é demasiadamente intenso, de tal forma que a magnetização de saturação é dificilmente atingida.

3.4.5 Ferrimagnetos

Analogamente aos antiferromagnetos, nos materiais ferrimagnéticos os dipolos magnéticos são alinhados de forma antiparalela. Todavia, os momentos de dipolo, como pode ser observado na Figura 3.13, apresentam diferentes intensidades, o que acarreta uma magnetização espontânea.

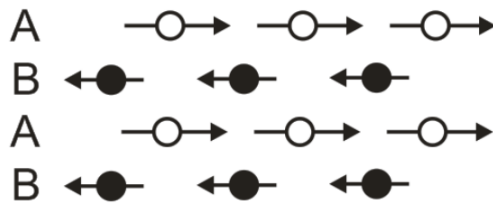


Figura 3.13: Alinhamento dos momentos de dipolo magnético dos materiais ferrimagnéticos. As cores distintas representam os átomos dispostos de forma antiparalela e as setas as intensidades dos momentos de dipolo magnético. Retirado da referência [1].

A magnetização dos materiais ferrimagnéticos, por sua vez, também depende da temperatura, anulando-se acima de um certo grau de agitação térmica (denominado temperatura de Curie); acima dessa temperatura o material passa a apresentar características paramagnéticas, como mostra a Figura 3.14 [38]

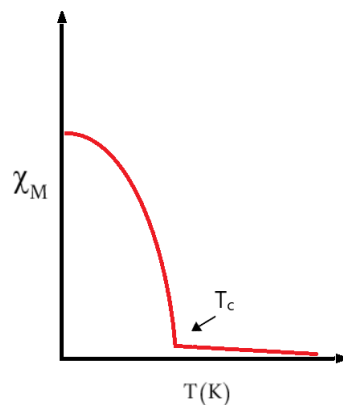


Figura 3.14: Suscetibilidade magnética em função da temperatura característica de materiais ferrimagnéticos.

3.5 Materiais Multiferroicos

Usualmente chamado de magnetismo, o ferromagnetismo, presente em materiais que apresentam momentos de dipolo magnético ordenados, tem sido conhecido e estudado pela humanidade a mais de dois milênios. Por outro lado, materiais ferroelétricos, os quais apresentam momentos de dipolo elétrico ordenados, foram descobertos (cerca de um século) [24]. As aplicações voltadas ao desenvolvimento de novas tecnologias de ambos os ordenamentos são distintas, de forma que ao longo de mais de 50 anos pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de unir essas propriedades em um único material, denominado multiferroico. De maneira geral, os multiferroicos são os materiais que exibem a coexistência, e eventualmente o acoplamento, de no mínimo duas das seguintes ordens ferroicas: ferroelétrica, ferro, ferri ou antiferromagnética e ferroelástica. Diferentes mecanismos, tais como, *Lone-pair*, *Geometric*, *Charge-ordering* e *Spin-driven effects* são essenciais para se explicar a multiferroicidade [24].

Na Figura 3.15 pode-se observar um diagrama das interações ferroicas. Quando um

material exibe apenas uma das ordens magnéticas, sua resposta decorrerá de estímulos externos singulares (os momentos de dipolo magnético de um material, por exemplo, são estimulados unicamente por um campo magnético). Todavia, um multiferroico pode responder a múltiplos estímulos externos (a ação de um campo elétrico em um magnetoelétrico, por exemplo, abrange reações tanto dos momentos de dipolo elétrico quanto dos momentos de dipolo magnético) [16].

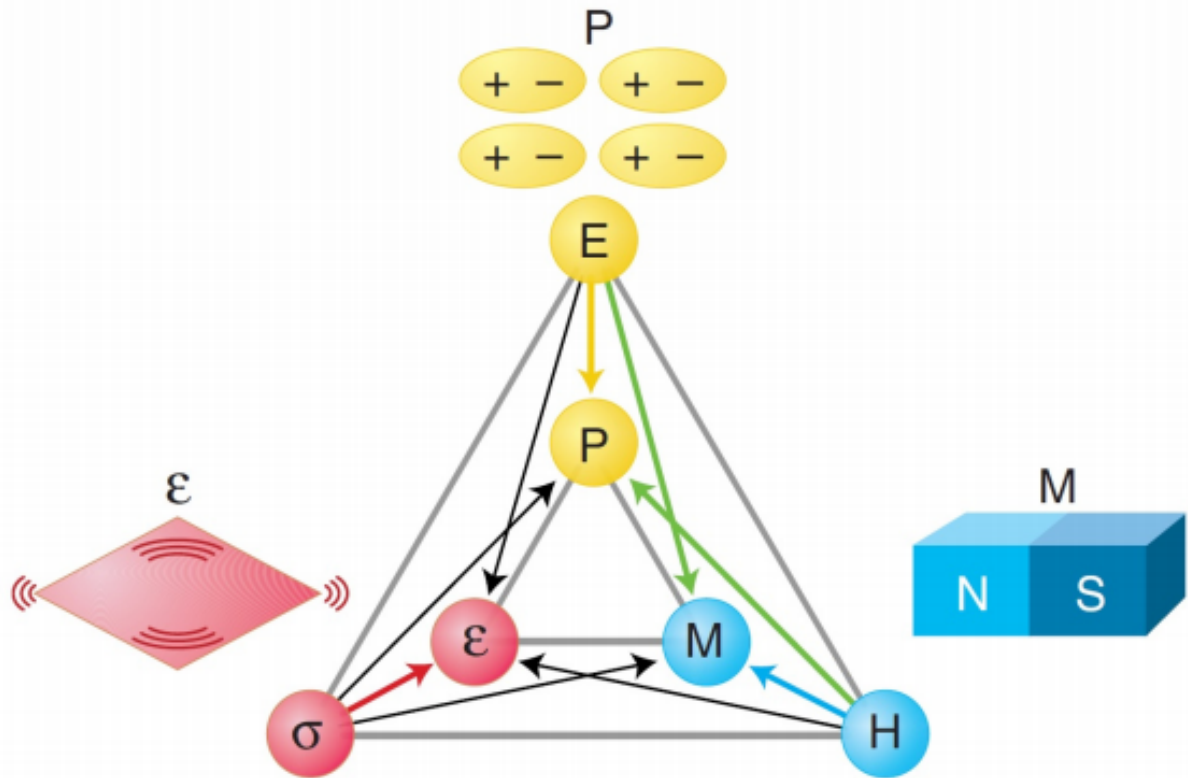


Figura 3.15: Ilustração das ordens ferroicas: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Seus parâmetros de ordem são, respectivamente, (M) , (P) e (ε) . Entende-se que a aplicação de um campo elétrico (E) , magnético (M) ou uma tensão mecânica (σ) resultam na modificação do estado inicial de um dos ordenamentos ferroicos. Na ocorrência de acoplamento entre duas ou mais ordens magnéticas o estado inicial de um dos tipos de ordenamento ferroico pode ser alterado por múltiplos estímulos externos (campo magnético e elétrico alterando o estado dos dipolos elétricos, por exemplo). Extraído da referência [39].

Os acoplamentos e suas características estão dispostos abaixo [16]:

- Efeito magnetoelétrico (ME): ocorre quando a presença de campo elétrico induz a magnetização de um material ou vice-versa;
- Efeito magnetoestrutivo (MEs): ocorre quando a presença de um campo magnético induz uma deformação mecânica no material, a qual é quadraticamente proporcional ao campo;

- Efeito eletroestrutivo (EE): ocorre quando a presença de um campo elétrico induz uma deformação mecânica no material, a qual é quadraticamente proporcional ao campo;
- Efeito piezelétrico (PE): quando a deformação mecânica de um material altera-se de forma linear em função do campo elétrico aplicado ou a polarização oscila de maneira linear à aplicação de tensão mecânica;
- Efeito piezomagnético (PZ): quando a deformação mecânica do material altera-se de forma linear em função do campo magnético aplicado ou a magnetização oscila de maneira linear à aplicação de tensão mecânica;

3.6 O composto $BiFeO_3$

3.6.1 Breve revisão bibliográfica

O composto $BiFeO_3$ vem sendo investigado pela comunidade científica a mais de 50 anos. No meio de muitas publicações a respeito desse tema destaco brevemente algumas delas a fim de contextualizar historicamente as descobertas de propriedades do BFO.

Em 1965 V. G. Bhide e M.S. Multani [4], a partir do método de difração de raios X, observaram que os átomos que compõem a rede cristalina do $BiFeO_3$ não estão ordenados como em uma estrutura perovskita ideal, pois há um deslocamento dos átomos de oxigênio. Além disso, foram os responsáveis por medir a temperatura de Néel (temperatura na qual um material deixa de ser antiferromagnético e passa a ser paramagnético) do composto, obtendo $T_N = 373 \pm 3^\circ C$ como resultado. Logo depois, em 1969, C. Michel e colaboradores [5] a partir dos seus estudos envolvendo difração de raio X em monocristais e difração de nêutrons em pós policristalinos sugerem como modelo estrutural da ferrita de bismuto uma célula unitária romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$. Já em 1970 J. R. Teague e colaboradores [6] confirmam a propriedade ferroelétrica do $BiFeO_3$ por meio de medidas de polarização elétrica em função do campo elétrico externo em monocristais de $BiFeO_3$ imersos em nitrogênio líquido. No ano de 1970 W. Kaczmarek e Z. Pajak [7], percebem anomalias em análises térmicas do $BiFeO_3$ nas temperaturas de $370^\circ C$ e $820^\circ C$ e as associam à transições de fase. De forma mais detalhada, em 370° (T_N) o composto deixa de apresentar o ordenamento antiferromagnético e passa a apresentar o ordenamento paramagnético e em $820^\circ C$ (T_C) o composto deixa de apresentar o ordenamento ferroelétrico e torna-se paraelétrico. Em 1979 os resultados do trabalho de P. Fischert e colaboradores [8] dão suporte para a hipótese de que uma ordenação magnética de longo alcance está relacionada com as propriedades elétricas da ferrita de bismuto, o que culmina com a conclusão de que o modelo da estrutura magnética do material deveria ser revisado (as difrações de nêutrons indicaram a possibilidade do $BiFeO_3$ apresentar um caráter modulado em sua estrutura magnética básica) pois o modelo anterior possuía muitas falhas, não explicando devidamente os resultados experimentais. No ano de 1982 I. Sosnawska e colaboradores [9] concluem em seu trabalho que a estrutura antiferromagnética do tipo-G não se traduz numa opção satisfatória para descrever os resultados dos experimentos. Todavia, se modificada para uma estrutura de longo alcance modulada, assim como uma estrutura em espiral com período de rotação de 620 \AA , os resultados teóricos estariam de acordo com os resultados do experimento.

A partir do início do século XXI, o número trabalhos publicados a cerca do composto BFO sofreu um drástico aumento, tal como pode ser observado na Figura 3.16, que apresenta o número de citações por ano do material. Isso se deve a algumas descobertas que ocorreram naquele período, as quais compreendem desde a sua fabricação até formas de maximizar as propriedades elétricas e magnéticas do composto. Um exemplo disso é o trabalho de J. Wang, J. B. Neaton e colaboradores [10], publicado no ano de 2003, que reporta melhorias na polarização e magnetização em filmes finos do composto $BiFeO_3$, concluindo que os dados observados apresentam uma oportunidade para o uso de filmes finos na fabricação de dispositivos que acoplem as propriedades magnética e elétrica do material multiferroico.

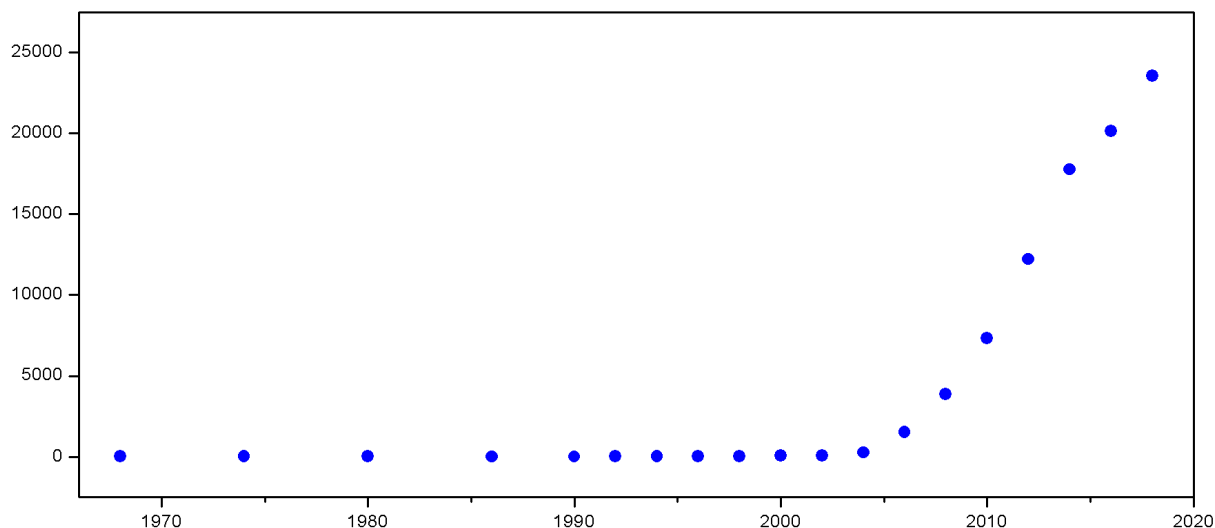


Figura 3.16: Número de citações por ano do composto $BiFeO_3$. Retirado da referência [11].

Observa-se experimentalmente que dopando-se o composto $BiFeO_3$ com manganês mudanças, nas propriedades elétricas, magnéticas e até mesmo estruturais são observadas. Como mostra o trabalho de Sunil Chauhan e colaboradores [2] que o aumento da concentração de Mn na substância $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ acompanha o aumento da magnetização, o que também é observado nos trabalhos de Kouhei Takahashi e Masayoshi Tonouchi [12] e ainda de Xuelian Yu e Xiaoqiang An [13]. Além disso, pode-se observar, como demonstra o artigo de Deepti Kothari e colaboradores [14] que por meio da substituição química, isto é, por dopagem, o material passa a apresentar respostas elétricas e magnéticas mais intensas. Nesse trabalho busca-se investigar a influência da substituição de íons de bismuto por íons de manganês nas propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de bismuto.

3.6.2 Características do composto $BiFeO_3$

O composto multiferroico magnetoelétrico $BiFeO_3$, também denotado simplesmente como BFO, é constituído por uma estrutura do tipo perovskita (ABO_3), com simetria romboédrica distorcida e grupo espacial $R3c$, representada pela Figura 3.17. Por possuir elevadas temperaturas de Curie (T_C) $\approx 830^\circ C$ (na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica) e Néel (T_C) $\approx 370^\circ C$ (na qual ocorre a transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética), cujas propriedades ferroicas são provenientes dos íons Bi^{3+} e Fe^{3+} , que ocupam os sítios A e B da estrutura perovskita, é um grande candidato a ser utilizado no desenvolvimento de novas tecnologias, em especial em dispositivos de armazenamento de dados. Entretanto, limitações como o fraco acoplamento entre os ordenamentos ferroelétrico e antiferromagnético e o baixo coeficiente piezoelétrico, tornam suas aplicações limitadas [15].

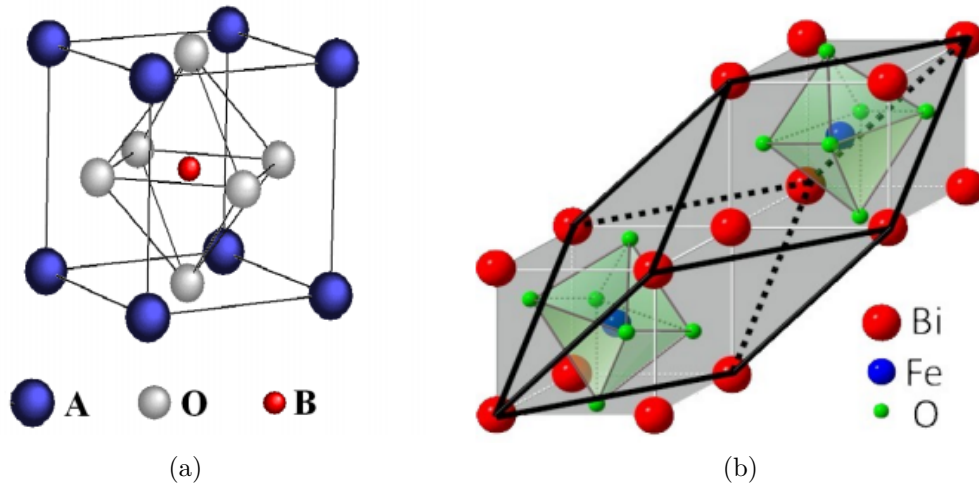


Figura 3.17: (a) Representação romboedra da célula unitária do composto $BiFeO_3$, constituída por duas estruturas perovskitas com simetria distorcidas. Figura adaptada de [16]. (b) Estrutura perovskita do tipo ABO_3 . Figura retirada de [33].

O BFO apresenta o ordenamento antiferromagnético do tipo-G de curto alcance, no qual os momentos de dipolo magnético, orientados de maneira antiparalela na rede magnética, dispõem-se de tal forma que, em um período de aproximadamente 62-64 nm, uma estrutura cicloidal, Figura 3.18, se compõe. Pela simetria, o momento de dipolo magnético resultante (macroscópico) é nulo. Além disso, o BFO manifesta o ordenamento ferroelétrico, proveniente de um par de elétrons de valência de Bi^{3+} dispostos no orbital 6s não compartilhados (mecanismo *lone-pair*), ilustrados na Figura 3.19 por uma nuvem vermelhada ao redor dos íons Bi^{3+} , sítio A da estrutura perovskita, que dão origem a uma polarização espontânea, isto é, ao ordenamento de momentos de dipolo elétrico [9, 17–21].

Outra característica a ser abordada é a dificuldade que há em sintetizar o composto BFO. Durante o processo de fabricação, é comum o aparecimento de fases secundárias, em especial a silenita ($Bi_{25}FeO_{39}$) e a mulita ($Bi_2Fe_4O_9$) [3]. Como pode ser observado na Figura 3.20, para se obter o composto $BiFeO_3$ monofásico é necessário, precisamente, que a concentração dos pós precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 seja a mesma, isto é, 50% de cada uma. Essa particularidade, bem como resultados de estudos que propõem que a formação de fases secundárias se devem a metaestabilidade do composto, da mesma maneira que a evaporação do Bi_2O_3 , são explicações para a dificuldade em produzi-lo [22]. Entretanto, ao longo do tempo, rotas de sintetização, tais como: método de Pechini, sol-gel, moagem em altas energias, e outras [23], cujo propósito é dificultar a formação de fases indesejadas, foram propostas [3, 22].

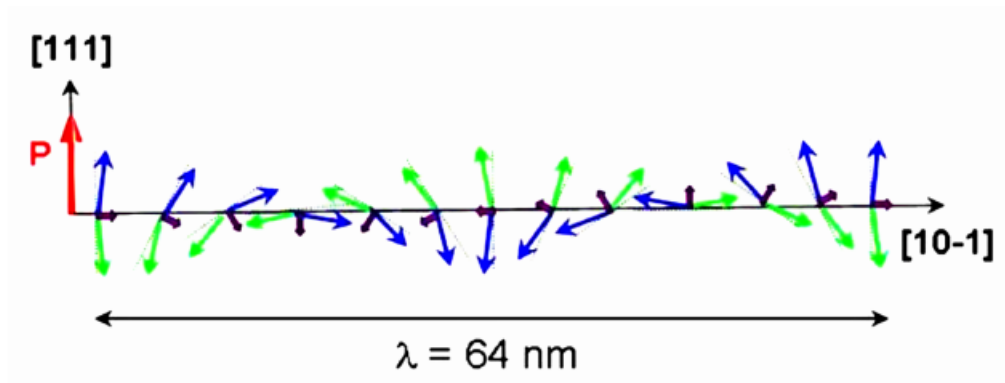


Figura 3.18: Representação da estrutura cicloidal antiferromagnética do composto $BiFeO_3$. A resultante entre os spins de duas sub-redes (verde e azul) leva a uma magnetização macroscópica nula devido a simetria do ciclóide (cancelamento da rede resultante roxa). Extraído de [16].

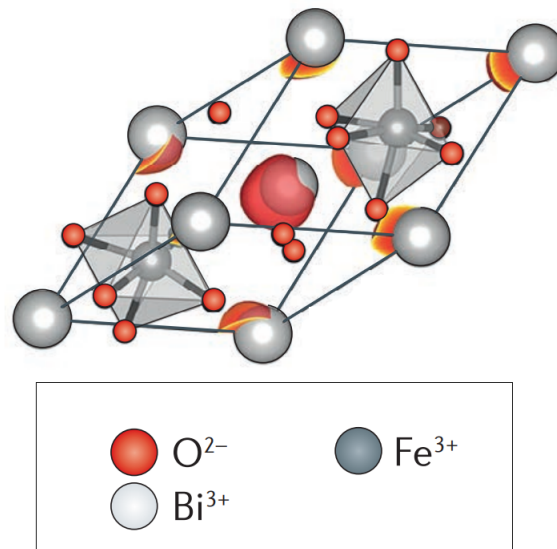


Figura 3.19: Representação do mecanismo *lone-pair* presente no BFO. A nuvem em vermelho que envolve o íon de bismuto na estrutura perovskita representa o par de íons de valência Bi^{3+} que não estão sendo compartilhados, originando um momento de dipolo elétrico. Extraído de [24].

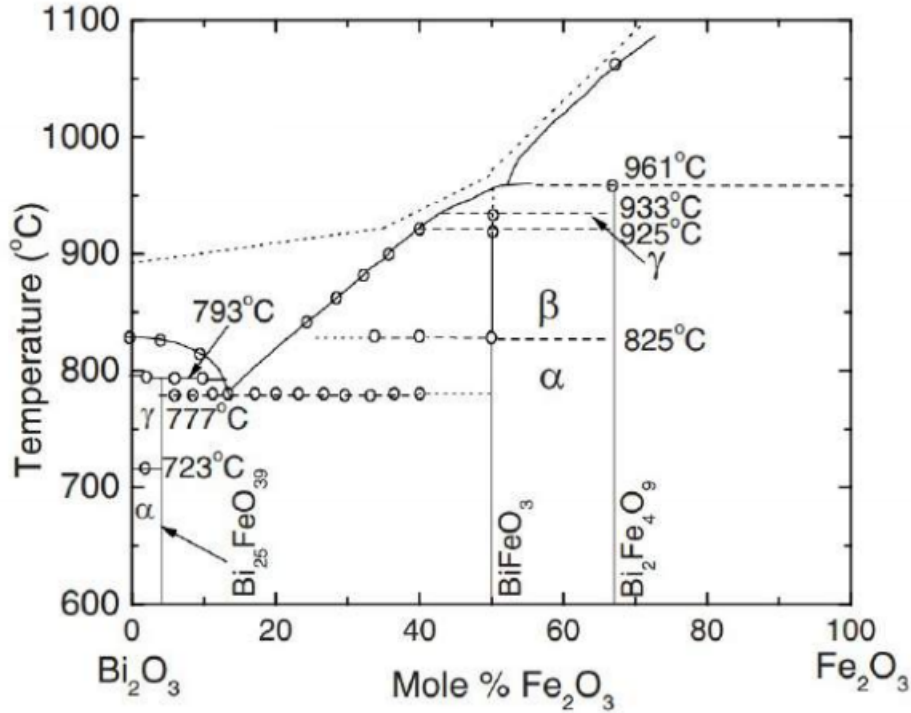


Figura 3.20: Diagrama de fases do BFO. Extraído de [17].

3.6.3 Dopagem de Mn no composto $BiFeO_3$

Apesar de ser um promissor candidato a aplicações tecnológicas devido as suas características multiferroicas, o composto $BiFeO_3$ apresenta, em temperatura ambiente, tênues propriedades dielétricas e ferroelétricas. Com o objetivo de maximizá-las, estudos que abordam estratégias de dopagem com íons de valência 3^+ nos sítos A ou B ou A e B (simultaneamente) da estrutura perovskita do BFO vêm sendo desenvolvidos. Por ser um elemento multivalente, possuir um raio iônico favorável e, como observado no trabalho de Ricardo Gotardo e colaboradores [25], poder ocupar os sítos A e B da estrutura perovskita do BFO, o manganês é um dos dopantes mais presentes em trabalhos encontrados na literatura. Como resultado, muitas são as publicações que reportam, como consequência da substituição de íons de Fe no sítio A da estrutura perovskita do BFO por íons de Mn , a diminuição das correntes de fuga (fluxo anormal de corrente) e ainda, alterações no estado de oxidação (perda de elétrons) que acarretam em incrementos na magnetização do material [26].

Substituições por terras raras no sítio B da estrutura perovskita podem levar a destruição da estrutura magnética cicloidal de spins presente no BFO tornando-a energeticamente desfavorável devido ao aumento da anisotropia. O La é uma das terras raras mais empregadas nesses tipos de trabalho. Publicações anteriores apontam que a substituição dos íons de Bi^{3+} por La^{3+} implica na diminuição de fases secundárias durante a síntese do composto, além de potencializar as propriedades magnéticas e elétricas [27].

Pela complexibilidade em limitar a densidade de corrente de fuga e maximizar as propriedades multiferroicas do BFO, a técnica de codopagem é adotada. No trabalho de G.S Arya e colaboradores [28], reporta-se que a codopagem de $BiFeO_3$ com Sm e Mn , os quais ocupam os sítios do bismuto e do ferro, respectivamente, resulta em distorções estruturais provenientes da diferença nos tamanhos dos raios iônicos dos átomos envolvidos. Além

disso, observa-se que as propriedades magnéticas são intensamente intensificadas através do aumento da concentração dos dopantes, o que pode estar associado a quebra da periodicidade da estrutura cicloidal de spins. Xia Yan e colaboradores [29], em um estudo da influência dos codopantes *Dy* e *Mn* nas propriedades do *BiFeO₃*, observaram que, além da intensificação nas propriedades dielétricas, atribuídas a transformações estruturais, os valores relativos a magnetização remanescente sofreram um grande incremento (de 0,65 *emu/cm³* para 8,70 *emu/cm³*), fato que foi associado a mudança estrutural da fase trigonal com grupo espacial *R3c:H* para a fase trigonal com grupo espacial *R3m:R*, destruindo a cicloide de spins e conseqüentemente promovendo o surgimento de um momento de dipolo magnético resultante.

Capítulo 4

Técnicas e Métodos Experimentais

4.1 Técnicas Experimentais

4.1.1 Moagem em altas-energias

A técnica de moagem em altas-energias resulta, com base em suscetivos processos de deformação, fratura e solda a frio, na formação de materiais homogêneos a partir de pós precursores. No início do processo faz-se necessário que os pós sejam inseridos, em conjunto com as esferas maciças (que podem ser de diferentes materiais, entre eles o aço, utilizado nesse trabalho) no vaso de moagem (cadinho), o qual deve ser devidamente alocado em um equipamento que realize movimentos energéticos (nesse trabalho, um moinho planetário, Figura 4.1, que submete o cadinho a movimentos análogos ao de um planeta, isto é, rotações e translações). Tais movimentos impulsionam as esferas, de tal forma que elas colidem dentro do recipiente, transferindo energia para a mistura de pós. A sintetização pode ser dividida em três etapas. A primeira etapa consiste no surgimento de deformações e conseqüente quebra das partículas que constituem o pó a partir da transferência de energia. Concomitantemente, na segunda etapa, processos de solda das partículas, os quais resultam em aglomerados de diferentes formas e tamanhos, se dão. À medida que o tempo passa a terceira e última fase do processo é atingida, nela ocorre a saturação dos processos de fratura e solda, ou seja, a taxa de fratura se iguala a taxa de solda, conseqüentemente o tamanho e a morfologia das partículas tendem a se homogeneizar. Os principais parâmetros da técnica de moagem em altas-energias são [3, 16, 22, 40]:

- Tempo de moagem: Intrinsecamente correlacionado a homogeneidade da amostra. Uma moagem eficiente é caracterizada por resultar em uma amostra homogênea, isto é, cujo tamanho, morfologia e composição das partículas são similares. Isso ocorre se o tempo de moagem for suficiente para que a taxa de solda e fratura das partículas que compõem a amostra seja equivalente.
- Razão massa esfera/massa amostra e tamanho das esferas: Intimamente associado ao tempo de moagem. Uma menor razão implica em uma maior duração do processo de moagem, pois as colisões entre a amostra e as esferas são menos frequentes, resultando em uma menor transferência de energia. Em contrapartida, uma razão demasiadamente elevada pode promover a formação de fases secundárias e outros problemas relacionadas a abrasão das esferas.

- Velocidade de moagem: Diretamente relacionada à transferência de energia para o vaso de moagem e, naturalmente, para a amostra. Como resultado, o aumento da velocidade implica em acréscimos na temperatura do sistema, o que, em contrapartida, pode influenciar no surgimento de fases secundárias, bem como na contaminação da amostra devido à deteriorização das esferas maciças.

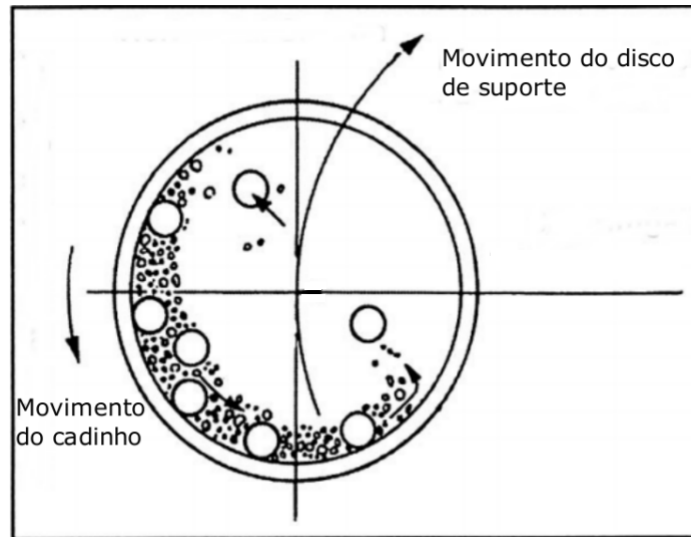


Figura 4.1: Ilustração esquemática do movimento efetuado pelo vaso de moagem e esferas no seu interior. O movimento planetário do cadinho resulta na transferência de energia para as amostras. Adaptado da referência [22].

4.1.2 Sinterização rápida seguida de choque térmico

Do ponto de vista histórico a utilização do processo de sinterização, caracterizado pela união físico-química, por aglutinamento, de partículas próximas em um meio com elevada temperatura, iniciou-se a milhares de anos atrás como um processo artístico. A fabricação de tijolos de argila a partir de seu aquecimento é um dos mais antigos vestígios do uso da sinterização por antigas civilizações que habitaram a Mesopotâmia. Surpreendentemente, também foram encontradas evidências do uso da sinterização no novo mundo, pois se sabe que os Incas, povo que habitou a América do Sul antes da chegada dos europeus, usavam-na para fabricar jóias de ouro. Entretanto, a sinterização como um campo de estudo da física do estado sólido iniciou-se durante o período que compreende as décadas de 1920 e 1950 [41].

A sinterização rápida seguida de choque térmico é caracterizada por sujeitar a amostra a um rápido resfriamento após submetê-la a uma alta taxa de aquecimento (aproximadamente $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$) a partir do uso de um forno específico. Convencionalmente as taxas de aquecimento são muito inferiores (cerca de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), o que favorece o aparecimento de fases indesejadas em alguns materiais, tais como o BiFeO_3 [3]. Em suma, a técnica de sinterização rápida é benéfica pois diminui a formação de fases secundárias.

4.1.3 Difratometria de raios X (DRX)

A convergência de um feixe de raios X monocromático, cujo comprimento de onda é representado na Figura 4.2 pela letra λ , em uma rede cristalina periodicamente espaçada

pode resultar na ocorrência de interferências construtivas. Na Figura 4.2 raios X incidem em uma rede cristalina com espaçamento planar d . Pelo desenho, a interferência construtiva entre os feixes refletidos que atingirão o detector ocorre se a diferença de caminho ótico, isto é, a distância percorrida por feixes distintos, for um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios incidentes. Essa conclusão é conhecida como lei de Bragg, quantitativamente escrita como:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

Além disso, a fonte representada na Figura 4.3 é móvel, assegurando que o ângulo de incidência (θ) se altere periodicamente, o que implica na construção de difratogramas que associam a intensidade do feixe que atinge o detector aos ângulos de incidência (θ), de tal forma que os picos observados ocorrem quando a condição de Bragg é satisfeita.

A difratometria de raios X é de fundamental importância para análises de materiais cristalinos, pois a partir dela é possível caracterizar vários parâmetros de sua estrutura, tais como: parâmetro rede, tamanho de cristalito, orientações dos planos cristalográficos, dentre outras características estruturais.

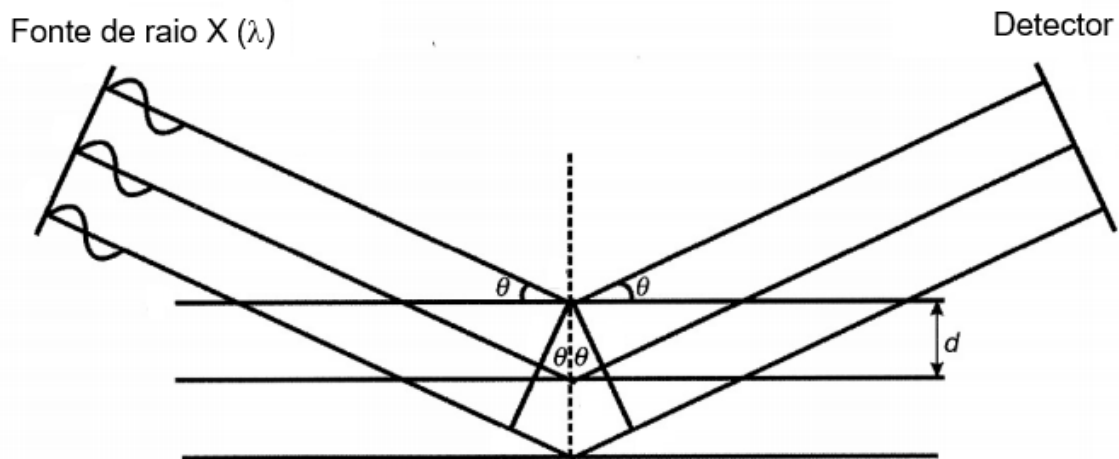


Figura 4.2: Esquema ilustrando a difração de raios X. É possível concluir que modificações no ângulo de incidência resultam em alterações no caminho ótico. Quando a lei de Bragg (Eq. 4.1) é satisfeita, observa-se a interferência construtiva no detector. Adaptado da referência [16]

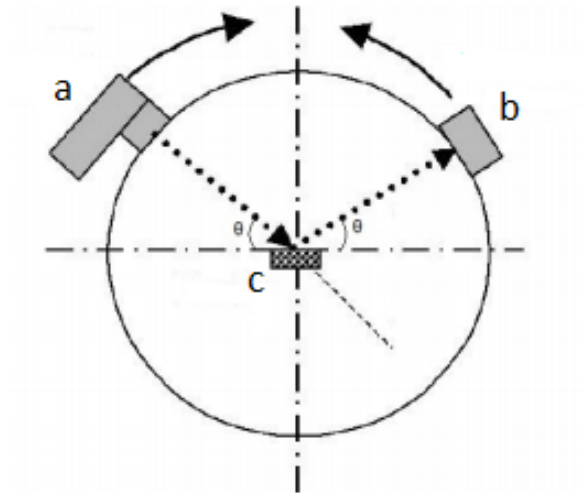


Figura 4.3: Alteração no ângulo de incidência impressa pelo equipamento. A letra **a** indica a fonte, **b** o detector e **c** a amostra. Adaptado de [3]

4.1.4 Resistividade elétrica D.C.

Essa técnica permite que a resistividade elétrica de um material seja encontrada a partir das medidas de diferença de potencial e corrente elétrica que flui através do amostra, desde que se tenha o conhecimento prévio das dimensões da mesma. A Figura 4.4 representa um esboço do arranjo experimental para este tipo de medida. Com a ajuda de dois multímetros, um para monitorar a diferença de potencial V , outro para monitorar a corrente i e uma fonte D.C. para gerar o fluxo de corrente, os dados necessários para o cálculo da resistividade podem ser obtidos [42].

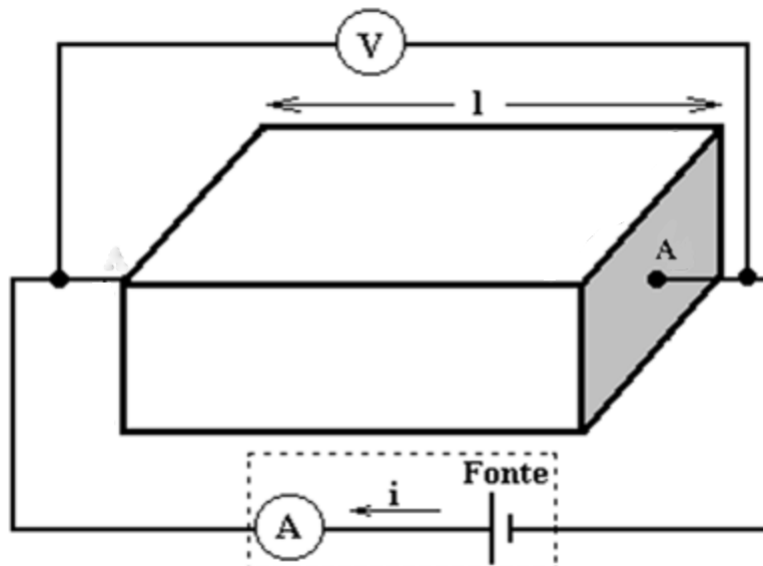


Figura 4.4: Representação do arranjo experimental para a medida de resistividade. Adaptado da referência [42].

Quando há o interesse em estudar fenômenos elétricos que se desenvolvem em pontos específicos na amostra, o foco deve estar no campo elétrico e na densidade de corrente

elétrica na região em questão. Em um material condutor sujeito a um campo elétrico externo D.C., os portadores de carga fluem na direção das linhas de campo, de tal forma que a densidade de corrente elétrica que atravessa-o é definida pela Equação 4.2, onde A é a área da seção transversal do condutor [42].

$$J = \frac{i}{A} \quad (4.2)$$

A densidade de corrente elétrica que flui no material relaciona-se com o campo elétrico externo aplicado da seguinte forma:

$$E = \rho J \quad (4.3)$$

sendo ρ a resistividade elétrica, uma grandeza que assim como a densidade, é inerente ao material analisado, ou seja, é um grandeza intensiva.

Portanto, por meio das Equações 4.2 e 4.3, é possível definir de forma quantitativa a resistividade:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (4.4)$$

onde V e l representam, respectivamente, a tensão a qual o materia está submetido e seu comprimento.

4.1.5 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um mecanismo fundamental para a caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos e dispositivos eletrônicos. A técnica consiste em posicionar a amostra do material investigado entre dois eletrodos e, ao aplicar um estímulo elétrico, observar sua reação. Em um circuito A.C., além dos resistores, capacitores e indutores passam a oferecer resistência à passagem de corrente elétrica alternada. As resistências atribuídas a esses elementos são denominadas reatâncias, as quais diferem-se da resistência convencional, já que armazenam energia na forma de campos elétricos (capacitores) e magnéticos (indutores) não dissipando energia unicamente na forma de calor, como é o caso das resistências ôhmicas. A ação em conjunto das resistências e reatâncias recebe o nome de impedância [43].

Aplicando-se uma diferença de potencial $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$ na amostra, uma corrente $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$ é observada, onde ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e ϕ refere-se a diferença de fase entre o potencial e a corrente elétrica. A impedância complexa, definida pela Equação 4.5, está relacionada com a permissividade ou constante dielétrica (polarização que resulta de um campo elétrico externo) complexa (ϵ^*), cuja representação quantitativa é dada pela Equação 4.6.

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{i\phi} \quad (4.5)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (4.6)$$

$$\epsilon^* = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (4.7)$$

adiante, escrevendo-se $C_0 = \varepsilon_0 S/d$, com ε_0 sendo a permissividade do vácuo, S a área da superfície transversal da amostra e d a espessura da mesma, tem-se:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{iw\varepsilon_0 \frac{S}{d} Z^*(w)} \quad (4.8)$$

A grandeza Z^* pode ser escrita na forma $Z^* = Z' + iZ''$, que combinada com a Equação 4.8, fornece os valores real e imaginário da constante dielétrica:

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{w\varepsilon_0 \frac{S}{d} |Z^*|^2} \quad (4.9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{w\varepsilon_0 \frac{S}{d} |Z^*|^2} \quad (4.10)$$

com ε' e ε'' sendo, respectivamente, o valor real da constante dielétrica, associado a polarizabilidade de um material, e o valor imaginário da constante dielétrica, associado a dissipação de energia, sob a forma de calor, proveniente do movimento das cargas durante a polarização. Desse modo, é possível definir a perda de energia inerente a um dielétrico pela Equação 4.11 [27]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.11)$$

4.1.6 Magnetometria de amostra vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) tem como propósito averiguar as propriedades magnéticas dos materiais, a partir da resposta das amostras a aplicação de um campo magnético externo. Para isso, medidas do campo magnético proveniente da orientação dos momentos de dipolo magnético da amostra são executadas. O aparato experimental, Figura 4.5, é composto por: haste rígida (1), auto-falante (2), bobina geradora de campo externo (3) e bobinas coletoras (4). Após o posicionamento da amostra na haste rígida o auto-falante começa a operar, vibrando-a. Campos magnéticos provenientes da bobina geradora de campo externo surgem, impulsinando os momentos de dipolo magnético da amostra a se orientarem em uma única direção. De acordo com o alinhamento dos momentos de dipolo, ao mesmo tempo em que amostra é movimentada, o campo magnético proveniente da magnetização induz, pelo mecanismo descrito pela lei de Faraday, uma corrente elétrica nas bobinas coletora. Tal corrente associada à frequência de vibração da vareta, são os meios pelos quais pode-se obter a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, levando-se em consideração o sinal de referência procedente das bobinas coletoras e da bobina geradora de campo externo [1, 22]. Na Figura 4.5 é possível observar a disposição do aparato experimental.

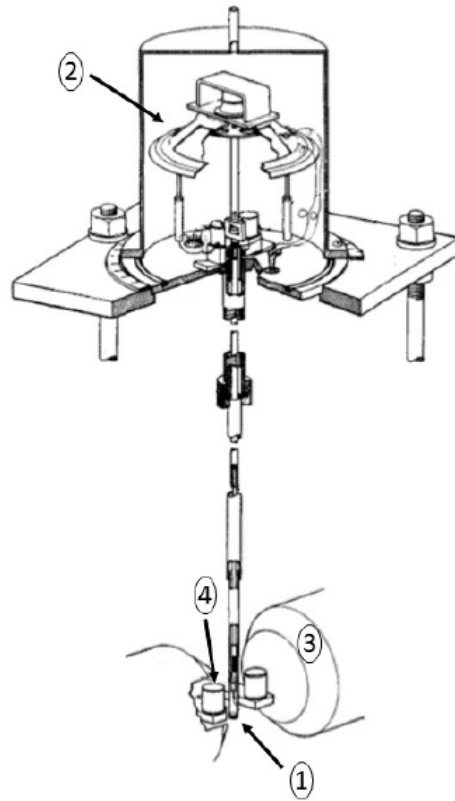
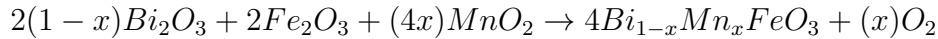
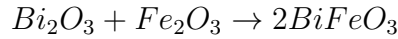


Figura 4.5: Ilustrativa da estrutura de um VSM. Adaptado da referência [44].

4.2 Métodos Experimentais

A obtenção do $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$, cuja rota de síntese está detalhada na Figura 4.2, provém do uso de um moinho Retsch modelo PM100, cadinho de VC131 e esferas de aço-cromo de 3 mm, além dos precursores Bi_2O_3 (pureza de 99,975%), Fe_2O_3 (pureza de 99,945%) e MnO_2 (pureza de 99,9%). Em primeiro lugar, as massas dos pós precursores foram medidas, considerando-se as seguintes equações estequiométricas:



As porcentagens utilizadas de manganês foram de 0%, 2,5% e 5%. Com as massas devidamente aferidas o processo de homogeneização iniciou-se. Após 15 minutos de maceração com o auxílio de um almofariz e um pistilo, ambos de ágata, o pó resultante foi armazenado no cadinho, juntamente com as esferas de 3 mm na seguinte proporção: a cada 1 g de amostra são colocadas 30 g de esferas. O cadinho foi alocado no moinho. O procedimento de moagem, caracterizado por 14 h, com intervalos de 10 minutos de pausa a cada 1 hora de moagem (12 h efetivas de moagem) a uma velocidade de 400 RPM, tal como descrito na referência [23], foi efetuado.

Em seguida, o pó homogeneizado foi raspado do cadinho e conformado em pastilhas por meio de um molde de 6 mm de diâmetro em uma prensa uniaxial, sendo posteriormente prensadas isostaticamente por 30 min a uma pressão de $8,5 \times 10^7 N/m^2$. As pastilhas foram submetidas a sinterização rápida (taxa de aquecimento de aproximadamente 20 °C/s), permanecendo durante 1 minuto a 875 °C (parâmetro escolhido com base na referência [23]) e posteriormente sofrendo um abrupto resfriamento a temperatura ambiente, isto é, submetida a um choque térmico.

Sinterizadas, as pastilhas passaram por caracterizações estruturais a partir do método de difração de raios X.¹ Três delas, representantes de cada uma das composições, isto é, das diferentes concentrações de manganês, foram maceradas para medida de magnetometria de amostra vibrante à temperatura ambiente². As amostras no formato de pastilha passaram por um processo de lixamento para que as rachaduras provenientes do tratamento térmico fossem eliminadas. Posteriormente suas faces foram pintadas com tinta prata para que análises de resistividade³ e espectroscopia de impedância⁴ fossem efetuadas.

Na seguinte etapa do processo fez-se uso de uma célula especial desenvolvida pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade

¹Os difratogramas procederam de um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), com radiação $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), mantido nas instalações do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá.

²O magnetômetro utilizado, que consiste em um eletroímã GMW 3473-70A, o qual origina o campo magnético externo, auto-falante conectado a um gerador de sinais Agilent 33210A, que possibilita a vibração da amostra, e um *Lock-In* SRS830, empregado para a detecção do sinal induzido nas bobinas coletoras, foi desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM).

³Os dados de resistividade das amostras foram obtidos colocando-as, uma a uma, em uma câmara de isolamento eletromagnético e acústico provida de um sistema antivibração à temperatura ambiente, aplicando-se uma diferença de potencial de 2 V. Um gerador de funções Agilent E33210A foi responsável por originar a tensão D.C. Além disso um eletrômetro Keithley 6514 foi o responsável pela leitura da corrente.

⁴Para medidas de espectroscopia de impedância, feitas em temperatura ambiente em um intervalo de frequências de 20 Hz à 2 MHz, uma ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980) foi empregue.

Estadual de Maringá, para tratamento térmico em pressão positiva de O_2 , baseada em uma câmara de metal que é preenchida pela amostra (no formato de pastilha, pintada com tinta prata) em conjunto com o oxigênio a uma pressão de $6,9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ (pressão à temperatura ambiente). A célula foi submetida a tratamento térmico de 24 h em um forno a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Após passarem pelo tratamento térmico, novas medidas de resistividade e dielétricas foram realizadas. Foram realizados três tratamentos térmicos a atmosfera positiva de oxigênio, acumulando um total de 72 horas de tratamento para cada amostra.

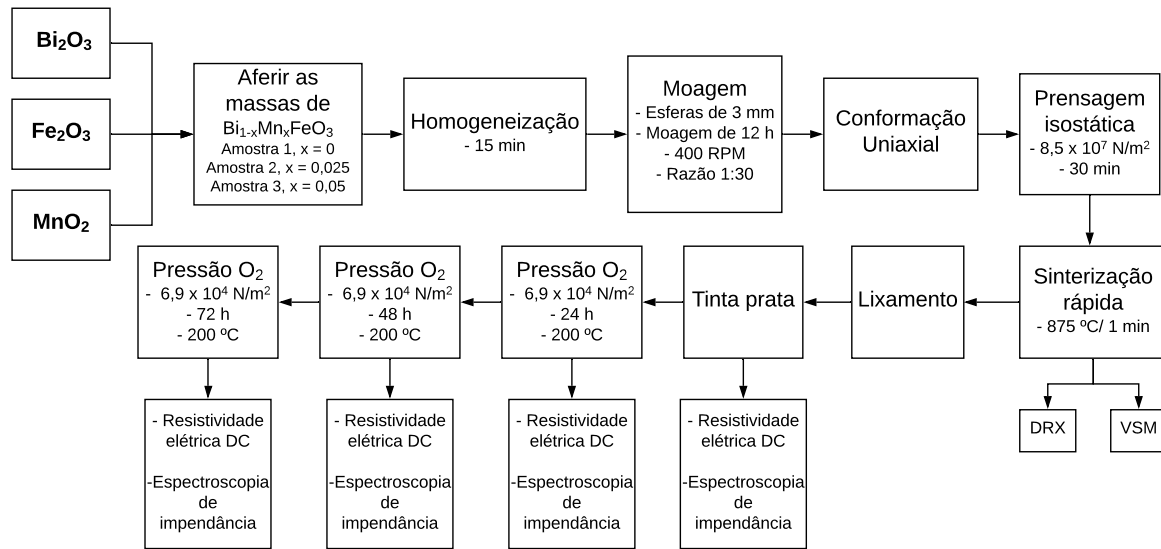


Figura 4.6: Fluxograma do processo de síntese e caracterização das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 Difractometria de raios X

O processo de síntese adotado, como já foi observado, resultou em três diferentes amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ com distintas concentrações de manganês, doravante referidas como Amostra 1 (ou amostra pura), $x = 0$, Amostra 2, $x = 0,025$ e Amostra 3, $x = 0,05$. Após serem sintetizadas, todas elas foram submetidas a análises de DRX. Os difratogramas procederam de um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), com radiação $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$). Eles podem ser observados na Figura 5.1. Os padrões foram indexados via comparação com o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS. Como resultado observou-se a presença majoritária da fase almejada de $BiFeO_3$ (ficha n° 01-086-1518), simetria romboédrica, grupo espacial $R3c$.

Apesar dos protocolos seguidos para prevenir a formação de fases secundárias tais como: homogeneização em pistilo de ágata, moagem, sinterização rápida e choque térmico, algumas delas foram encontradas. Observa-se que a amostra pura possui um pico de difração identificado como pertencente ao composto Bi_2O_3 , um dos pós precursores utilizados na rota de síntese, identificado pela ficha n° 00-022-0515. A formação dessa fase pode estar vinculada a deficiências de moagem durante o processo de moagem em altas energias.

Tratando-se da Amostra 2, com concentração de 2,5% de Mn , verifica-se a formação de fases indejadas identificadas como pertencentes aos compostos γFe_2O_3 (que apresenta ordenamento ferromagnético) ficha n° 00-004-0755, $Bi_{25}FeO_{40}$ ficha n° 01-078-1543, $Bi_2Fe_4O_9$ ficha n° 00-025-0090 e Bi ficha n° 00-044-1246 (a formação dessa fase indesejada não era esperada dada a rota de síntese adotada, ou seja, moagem por 12 horas efetivas e sinterização à $875 \text{ }^\circ\text{C}$). O difratograma da Amostra 3, com concentração de 5% de Mn , apresenta picos de difração que foram identificados como pertencentes ao composto $Bi_2Fe_4O_9$ (mulita) ficha n° 01-072-1832, $Bi_{25}FeO_{40}$ ficha n° 00-046-0416 e αFe_2O_3 ficha n° 01-079-1741.

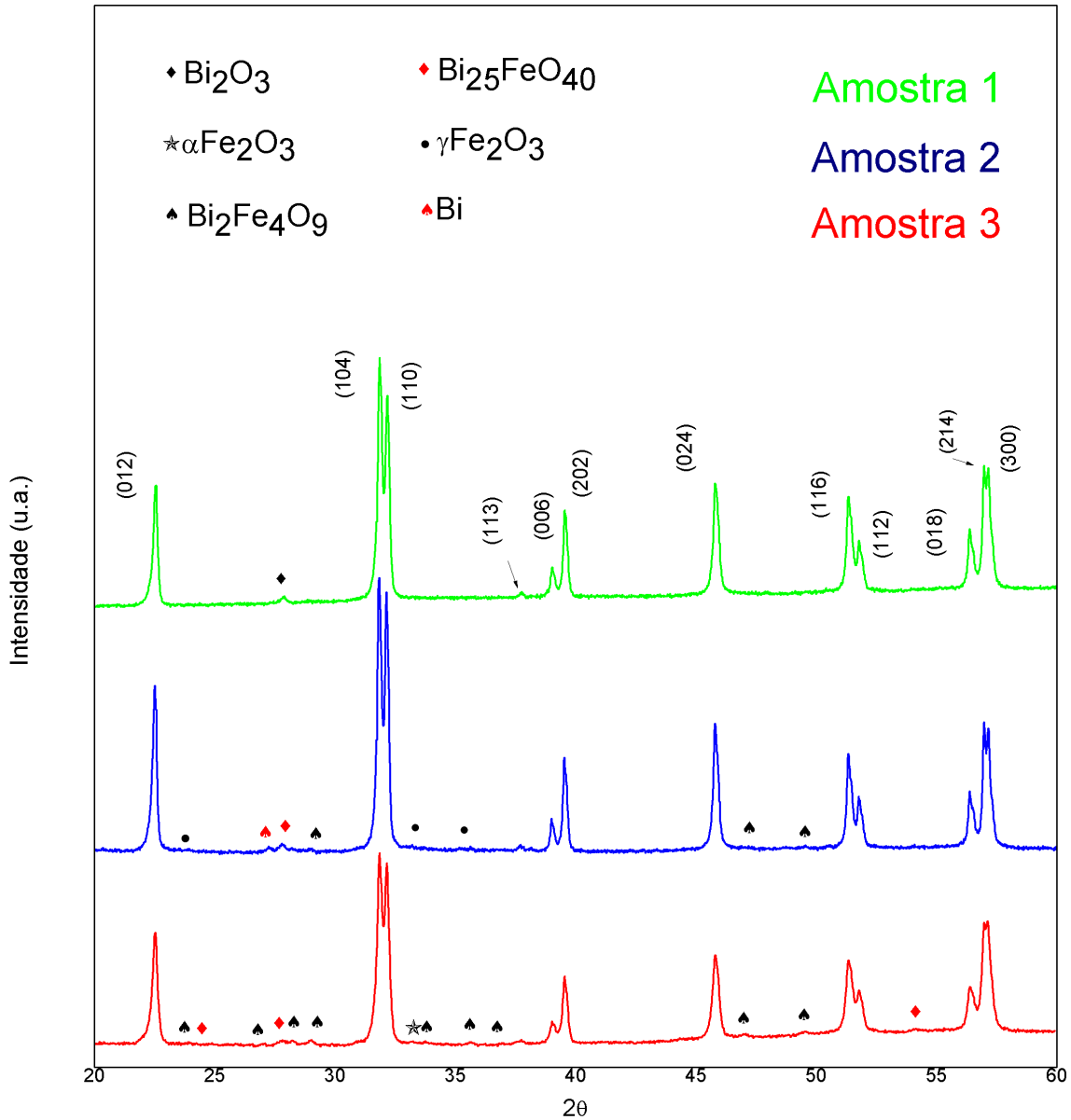


Figura 5.1: Difratoemias dos pós provenientes da sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ com distintas concentrações de manganês, referidas como Amostra 1 (ou amostra pura) $x = 0$, Amostra 2 ($x = 0,025$) e Amostra 3 ($x = 0,05$).

5.2 Resistividade elétrica D.C.

As medidas de resistividade das amostras foram obtidas colocando-as, uma a uma, em uma câmara de isolamento eletromagnético e acústico provida de um sistema antivibração à temperatura ambiente. Um gerador de funções Agilent E33210A foi responsável por aplicar uma tensão D.C. de 2 V, enquanto a corrente que atravessa a amostra foi monitorada utilizando um eletrômetro Keithley 6514. A partir dos valores obtidos, as resistividades D.C. das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ foram determinadas.

Tabela 5.1: Resistividade D.C. para as amostras submetidas a sinterização rápida (0h), tratamento térmico à 200 °C em pressão positiva de oxigênio durante 24, 48 e 72 horas com as seguintes concentrações de manganês: 0% *Mn* (Amostra 1) , 2, 5% *Mn* (Amostra 2) e 5% *Mn* (Amostra 3).

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
	$\Omega \cdot m$	$\Omega \cdot m$	$\Omega \cdot m$
0h	2,3M	16,2M	15,4M
24h	159,5G	19,1M	10,3M
48h	22,9G	16,8M	7,0M
72h	50,4G	11,6M	4,2M

Observa-se que em um primeiro momento, logo após a sinterização rápida, os valores de resistividade concernentes as Amostras 2 e 3 (dopadas) são superiores ao valor encontrado para a Amostra 1. Esse comportamento pode estar relacionado á presença de vacâncias de oxigênio (a substituição iônica dificulta a formação das mesmas [27]), as quais são responsáveis por aumentar a condutividade do material. Após o primeiro tratamento térmico durante 24 horas a 200 °C em atmosfera positiva de O_2 a Amostra 1 sofre um drástico aumento de sua resistividade (de $2,3 \times 10^6 \Omega \cdot m$ para $159,5 \times 10^9 \Omega \cdot m$). Paralelamente, a Amostra 2 apresenta um sutil incremento (de $16,2 \times 10^6 \Omega \cdot m$ para $19,1 \times 10^6 \Omega \cdot m$) enquanto o valor da resistividade da Amostra 3 decai (de $15,4 \times 10^6 \Omega \cdot m$ para $10,3 \times 10^6 \Omega \cdot m$). Pode observar que após os tratamentos térmicos subsequentes os valores de resistividade apresentados pelas Amostras 1 e 2 permaneceram com a mesma ordem de grandeza. Em contrapartida, verifica-se que o valor da resistividade para a Amostra 3 decaiu em uma ordem de grandeza.

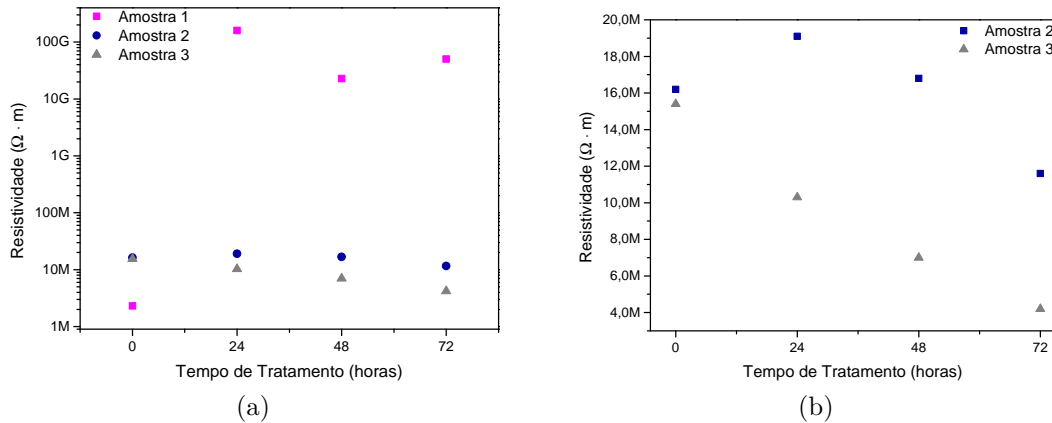


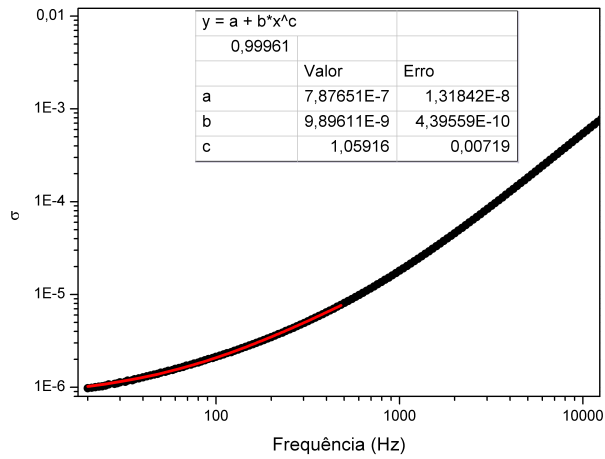
Figura 5.2: Valores de resistividade em função do tempo de tratamento térmico em pressão positiva de O_2 . Em (a) estão dispostos os valores das medidas de todas as amostras. Em (b), os valores das medidas provenientes das Amostras 2 e 3.

Isolantes perfeitos não são encontrados na natureza, de tal modo que, por maiores que sejam as características resistivas de um material, portadores de carga sempre possuirão certa mobilidade e, conseqüentemente, o material apresentará certa condutividade elétrica. Em seu trabalho, intitulado *The "universal" dielectric response*, Jonscher confrontou o comportamento da condutividade de muitos materiais em função da frequência

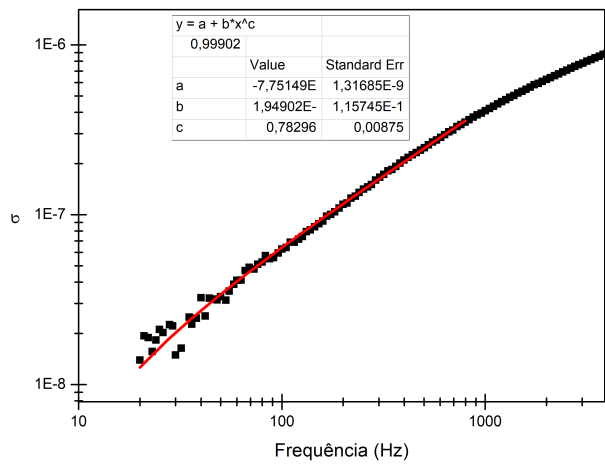
do campo elétrico alternado aplicado e como resultado sugeriu uma "lei universal" para a condutividade [45, 46]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \epsilon_0 \omega \chi(\omega) \quad (5.1)$$

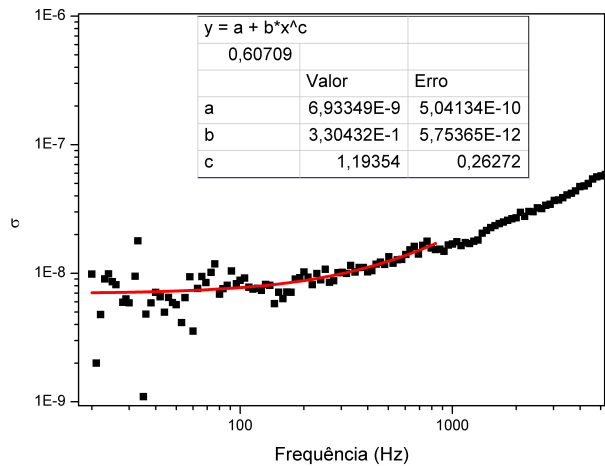
onde $\sigma(\omega)$ e σ_{dc} representam as condutividades apresentadas pelo material quando imerso em campos elétricos alternados e constantes, respectivamente, ϵ_0 a constante de permissividade do vácuo, ω a frequência do campo A.C. e $\chi(\omega)$ a constante dielétrica complexa. Portanto, a partir dos valores de constante dielétrica em função da frequência obtidos através das medidas dielétricas realizadas nas amostras, foi possível efetuar uma estimativa dos valores de resistividade D.C. mediante a utilização da lei universal, isto é, realizar a extrapolação do gráfico de $\sigma(\omega)$, para quando $\omega = 0$, como demonstrado na Figura 5.3 (tomando $y = a + bx^c$, com $y = \sigma(\omega)$, $a = \sigma_{dc}$ e $x = \omega$, para efetuar o ajuste da curva) e logo após fazer uso da seguinte relação: $\rho = \sigma_{dc}^{-1}$, sendo ρ a resistividade D.C. Com essas quantias em mãos foi possível compará-las aos valores obtidos por meio da medida de resistividade com o método de duas pontas. O resultado encontra-se na Tabela 5.2.



(a) Amostra 1 (0h)



(b) Amostra 1 (48h)



(c) Amostra 1 (72h)

Figura 5.3: Gráficos que exemplificam o método utilizado para obtenção dos valores de resistividade pela lei universal. (a),(b) e (c) são provenientes dos dados das Amostra 1, 0h, 48h e 72h, respectivamente.

Tabela 5.2: Comparação entre os valores de resistividade D.C. obtidos experimentalmente e os valores obtidos através da lei universal de Jonscher a partir dos dados provenientes das medidas dielétricas. (*LU*) refere-se à lei universal e (*DP*) aos dados adquiridos pelo método de duas pontas. 0h representa os resultados obtidos para a amostra logo após a sinterização rápida. 24h, 48h e 72h denotam tratamentos em atmosfera de oxigênio a 200°C por 24, 48 e 72 horas respectivamente.

	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	<i>LU</i> ($\Omega \cdot m$)	<i>DP</i> ($\Omega \cdot m$)	<i>LU</i> ($\Omega \cdot m$)	<i>DP</i> ($\Omega \cdot m$)	<i>LU</i> ($\Omega \cdot m$)	<i>DP</i> ($\Omega \cdot m$)
0h	1,27M	2,3M	13,0M	16,2M	3,21M	15,4M
24h	149,0M	159,5G	15,9M	19,1M	4,9M	10,3M
48h	-130,0M	22,9G	13,1M	16,8M	4,3M	7,0M
72h	144,0M	50,4G	17,8M	11,6M	4,8M	4,2M

Pode-se perceber que os valores de resistividade na ordem de $10^6 \Omega \cdot m$, procedentes do método de duas pontas, apresentam boa concordância comparados aos resultados provenientes da lei universal. Apenas em dois casos (0h e 24h) da Amostra 3 a discordância atinge uma ordem de grandeza. Em 0h, pela lei universal, tem-se $3,21 \times 10^6 \Omega \cdot m$, enquanto que, pelo método de duas pontas, $15,4 \times 10^6 \Omega \cdot m$ e em 24h $4,9 \times 10^6 \Omega \cdot m$ e $10,3 \times 10^6 \Omega \cdot m$, respectivamente. Todavia, para valores de resistividade na ordem de $10^9 \Omega \cdot m$, encontrados para a Amostra 1 após os tratamentos em atmosfera positiva de oxigênio, a discrepância torna-se muito acentuada, de tal forma que até mesmo um valor negativo foi encontrado, $-130 \times 10^6 \Omega \cdot m$ em 48 h, o qual não é fisicamente possível. Esse comportamento pode estar relacionado a fatores como a sensibilidade da medida relacionados com a alta resistividade da amostra, o que se reflete em uma intensa variação nos valores adquiridos pela medida dielétrica (Figura 5.3 (b)) em baixas e altas frequências, comprometendo o resultado proveniente da lei universal.

5.3 Espectroscopia de impedância

Para a realização das medidas de espectroscopia de impedância, feitas em temperatura ambiente em um intervalo de frequências de 20 *Hz* à 2 *MHz*, uma ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980) foi empregue. A Figura 5.4 dispõe os gráficos obtidos através de medidas de espectroscopia de impedância realizadas durante as etapas do processo de síntese da Amostra 1. Nota-se que, num primeiro momento, isto é, após a sinterização rápida, o valor obtido na medida dielétrica é demasiadamente elevado Figura 5.4 (a). Esse resultado pode estar vinculado a existência de vacâncias de oxigênio, as quais, quando presentes, implicam na diminuição da energia necessária para que os elétrons migrem para bandas de condução. Dessa maneira, quando encontram-se em bandas de condução e são submetidos a ação de um campo elétrico A.C., os elétrons comportam-se de forma análoga a dipolos elétricos, "mascarando" a medida da constante dielétrica, isto é, a polarização ou quantidade de momentos de dipolo elétrico orientados na amostra [47].

Logo após o primeiro tratamento térmico em atmosfera positiva de oxigênio o valor da constante dielétrica sofre uma queda acentuada (melhor visualização na Figura 5.4 (b)). Esse resultado pode ser atribuído ao preenchimento de vacâncias de oxigênio. Posterior-

mente, após 72 horas de tratamento térmico, evidenciam-se respostas muito próximas ao que foi observado no primeiro momento, entretanto, somando-se os resultados dispostos na Figura 5.4 (d), tangentes de perda pós tratamentos em atmosfera positiva de O_2 , com os resultados da Figura 5.4 (b), é possível inferir que o valor da constante dielétrica obtido após o segundo tratamento térmico (48h) sofreu influência de algum fator extrínseco desconhecido, dada a grande disparidade entre as curvas em verde (48h) e as curvas em azul escuro e preto (24h e 72h respectivamente).

Evidentemente é possível notar que em todos os casos, com excessão da anomalia da tangente de perda após a sinterização rápida seguida de choque térmico, tanto os valores das constantes dielétricas quanto os valores das tangentes de perda decaem em altas frequências. Isso está associado ao fenômeno de relaxação de dipolo, no qual, apenas em baixas frequências, os dipolos elétricos são capazes de se movimentar acompanhando a frequência do campo elétrico aplicado [48].

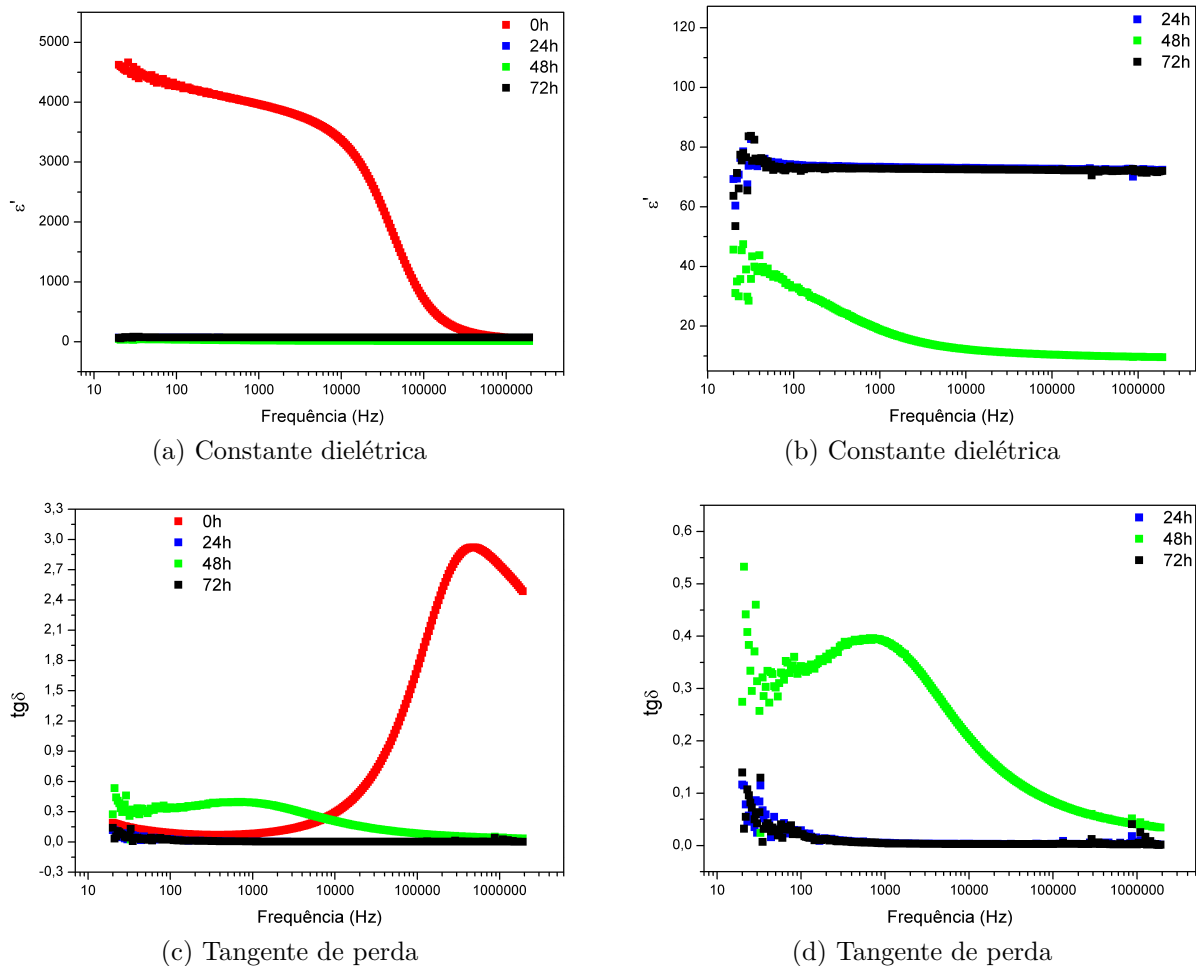


Figura 5.4: Gráficos das constantes dielétricas da Amostra 1 para as diferentes etapas do processo adotado. FF representa a amostra que foi analisada logo após a sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente, 24h, 48h e 72h representam as amostras que foram submetidas a sinterização rápida e tratamento em atmosfera de oxigênio a 200°C por 24, 48 e 72 horas respectivamente.

A Figura 5.5 revela os valores obtidos na medida dielétrica para a Amostra 2 e Amostra 3. A partir dela, pode-se perceber que apesar das curvas serem parecidas, a magnitude

da constante dielétrica da Amostra 2 é superior a magnitude apresentada pela Amostra 3, Figura 5.5 (a) e Figura 5.5 (b). Os resultados do trabalho de Jie Chen e colaboradores [49] revelam que o grau de pureza de uma amostra é revelante ao serem feitas medidas dielétricas (no artigo é estudado o niobato de magnésio e chumbo). Portanto, essa disparidade pode estar relacionada a maior quantidade de fases secundárias presentes na Amostra 3, isto é, diferentes materiais possuem diferentes constantes dielétricas, conseqüentemente, a presença de fases secundárias implica em alterações no valor da constante dielétrica. Esse fator também pode ser o responsável pela considerável discrepância entre os valores relativos as tangentes de perda entre essas duas amostras, os quais podem ser observados nas Figuras 5.5 (c) e (d).

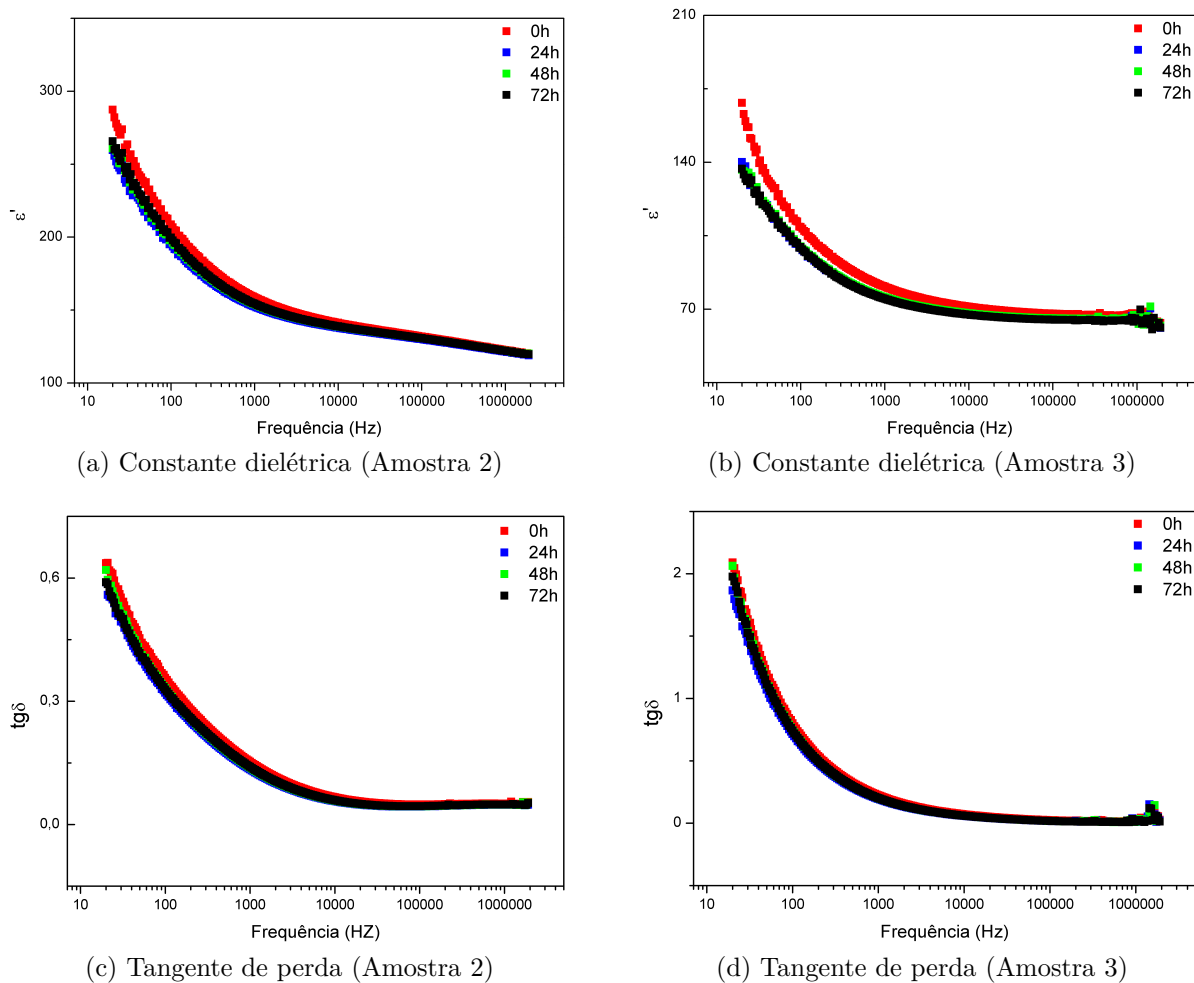
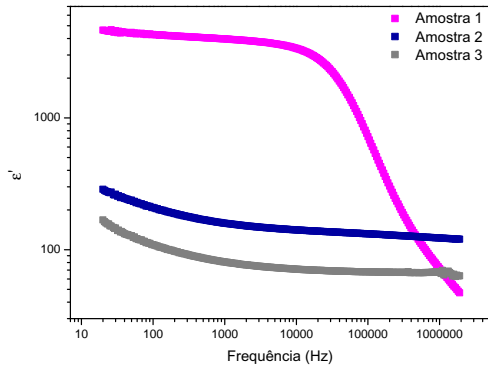


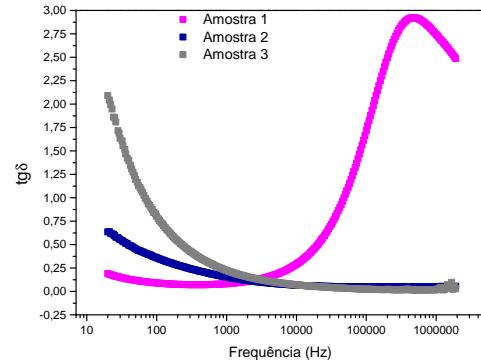
Figura 5.5: Gráficos das constantes dielétricas das Amostras 2 e 3 para as diferentes etapas do processo adotado. 0h representa a amostra que analisada logo após a sinterização rápida; 24h, 48h e 72h representam as amostras que foram submetidas a sinterização rápida e tratamento em atmosfera de oxigênio a 200°C por 24, 48 e 72 horas, respectivamente.

A Figura 5.6 revela os gráficos comparativos entre as constantes dielétricas e tangentes de perda obtidos para as três composições durante o processo de síntese adotado. Através da dopagem com manganês e após o tratamento térmico em atmosfera positiva de oxigênio, uma diminuição nos valores das constantes dielétricas é perceptível. Esses resultados encontram respaldo na literatura, pois ambas as técnicas utilizadas, isto é, a substituição iônica e o tratamento térmico em atmosfera positiva de oxigênio, são reportadas como

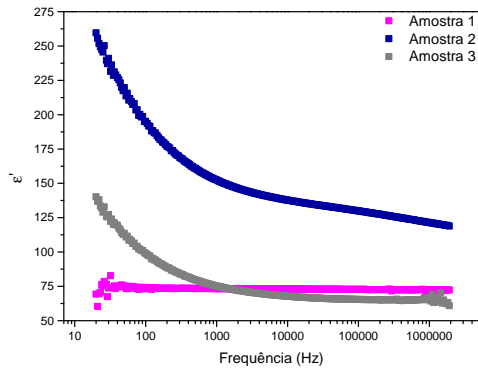
mecanismos de redução de vacâncias de oxigênio [27]. Dessa maneira, os dados dispostos nos gráficos da Figura 5.6 revelam que o tratamento térmico é uma rota efetiva na supressão de vacâncias de oxigênio, dada a baixíssima tangente de perda apresentada pela amostra pura. Em contrapartida encontram-se trabalhos na literatura que contemplam medidas dielétricas de amostras dopadas de BFO. No artigo de R. K. Mishra e colaboradores [50] a tangente de perda encontrada tem como ordem de grandeza 10^{-1} para todo o intervalo de frequências analisado. Por outro lado, o resultado encontrado no trabalho de Kaushik Chakrabarti [51] e colaboradores aponta para uma tangente de perda na ordem de 10^{-2} apenas para frequências da ordem de 10^5 Hz. Ambos os trabalhos apresentaram tangentes de perda inferiores ao que foi deparado por R. Mazumder e A. Sen [52]. Conclusões como as apresentadas dão respaldo ao que foi, com base nos resultados desse trabalho (tangente de perda na ordem de 10^{-3} para frequências que vão de 10^2 à 10^6 Hz), inferido anteriormente: o tratamento térmico em pressão positiva de O_2 a temperatura de 200 °C, para amostras de $BiFeO_3$, mostrou-se uma rota efetiva, em contraste com o mecanismo de substituição iônica, na supressão de vacâncias de oxigênio, tendo como consequência a redução significativa da perda dielétrica.



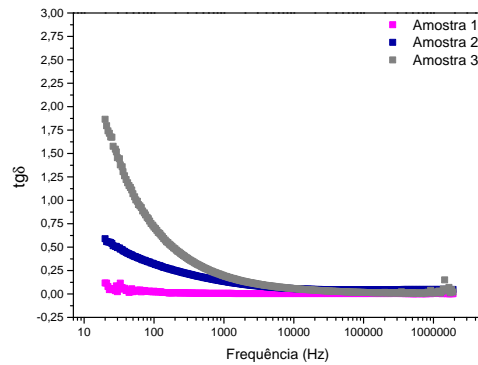
(a) Constantes dielétricas 0h



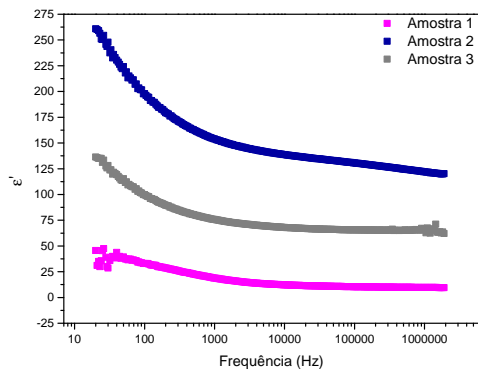
(b) Tangentes de perda 0h



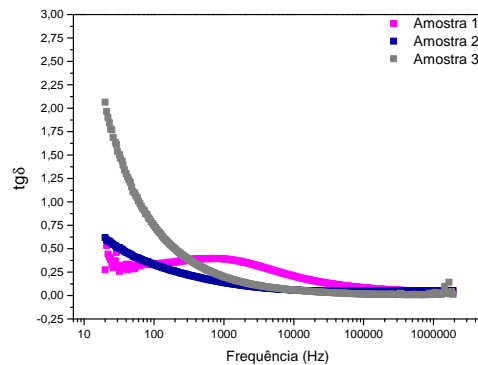
(c) Constantes dielétricas 24h



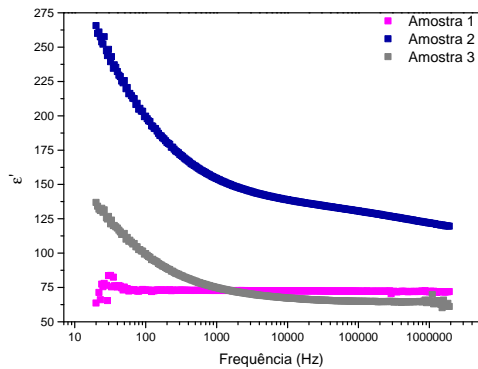
(d) Tangentes de perda 24h



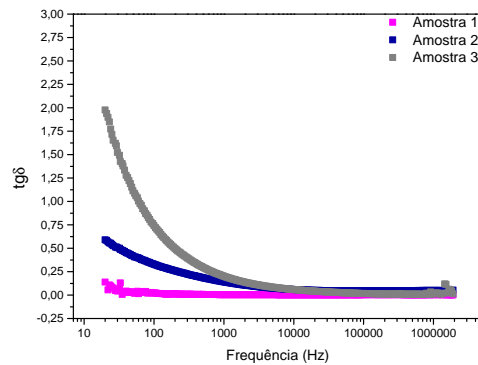
(e) Constantes dielétricas 48h



(f) Tangentes de perda 48h



(g) Constantes dielétricas 72h



(h) Tangentes de perda 72h

Figura 5.6: Gráfico comparativo entre as constantes dielétricas e tangentes de perda das amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ no decorrer do procedimento adotado. 0h denota a caracterização logo após a sinterização rápida, 24 h, 48 h e 72 h denotam tratamentos em atmosfera de oxigênio a 200 °C por 24, 48 e 72 horas respectivamente.

5.4 Magnetometria de Amostra Vibrante

As análises de magnetometria de amostra vibrante foram conduzidas em um equipamento desenvolvido pelo GDDM, o qual consiste em um eletroímã GMW 3473-70A, que origina o campo magnético externo, auto-falante conectado a um gerador de sinais Agilent 33210A, que possibilita a vibração da amostra, e um *Lock-In* SRS830, empregado para a detecção do sinal induzido nas bobinas coletoras, foi desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM).

O composto $BiFeO_3$, em temperatura ambiente, apresenta um comportamento anti-ferromagnético fraco devido ao ordenamento dos spins em uma estrutura cicloidal com período de 62-64 nm [1]. Dessa forma, resultados obtidos nas medidas magnéticas realizadas nas amostras de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ serão abordados, bem como a influência da substituição iônica no ordenamento antiferromagnético do composto.

Por ser um composto antiferromagnético, a resposta do $BiFeO_3$ frente a campos magnéticos aplicados é linear, bem como a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado não apresenta saturação [1]. A Amostra 1 apresentou magnetização de 0,13 *emu/g* para um campo magnético aplicado de 14,96 *kOe* (Figura 5.7). Comparando-a com a Amostra 3 (magnetização igual a 0,20 *emu/g* para um campo magnético aplicado de 14,94 *kOe*, Figura 5.9) percebe-se que a dopagem com íons de manganês foi efetiva em potencializar as propriedades magnéticas do material. Esse resultado deve estar associado a alterações na estrutura cicloidal de spins, uma das consequências da substituição iônica, potencializada quando ocorrida no sítio B da estrutura perovskita [2, 13, 53, 54].

A grande maximização nas propriedades magnéticas verificada na Amostra 2, isto é, $Bi_{1-x}Mn_xFe_2O_3$ com $x = 0,025$, observada na Figura 5.8, possivelmente se deve a presença de γFe_2O_3 (maghemita), como apontaram os resultados de difração de raios X, Figura 5.1. Apesar disso, é esperado que, se não houvesse a presença de uma fase ferromagnética, essa amostra apresentaria uma magnetização superior à amostra pura, fato que, como discutido no parágrafo anterior, está relacionado à substituição iônica [13].

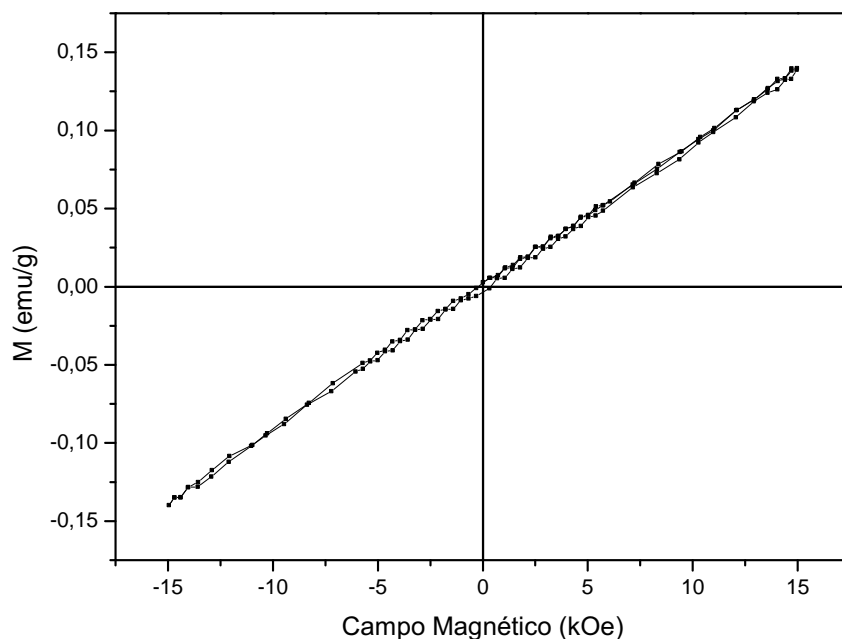


Figura 5.7: Magnetização da Amostra 1 em função do campo magnético aplicado. .

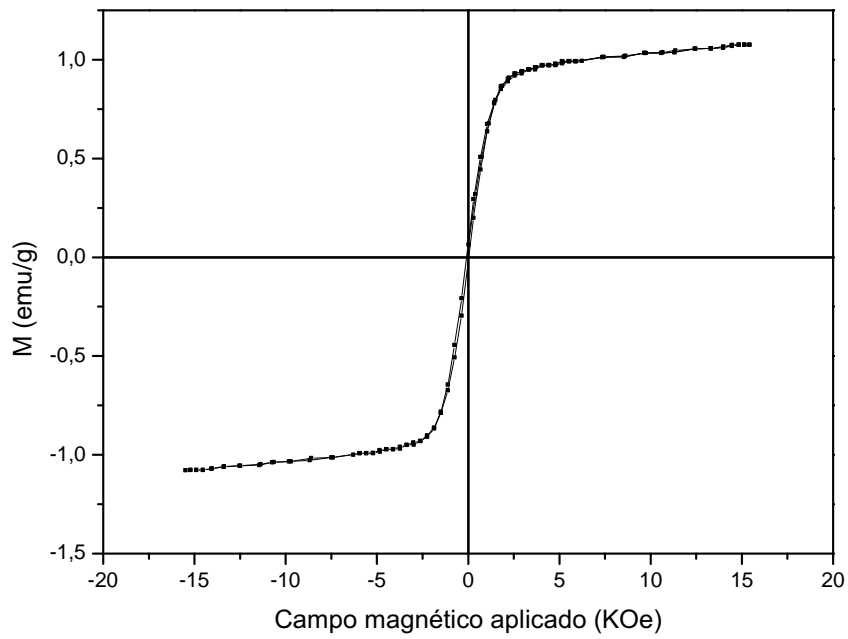


Figura 5.8: Magnetização da Amostra 2 em função do campo magnético aplicado. .

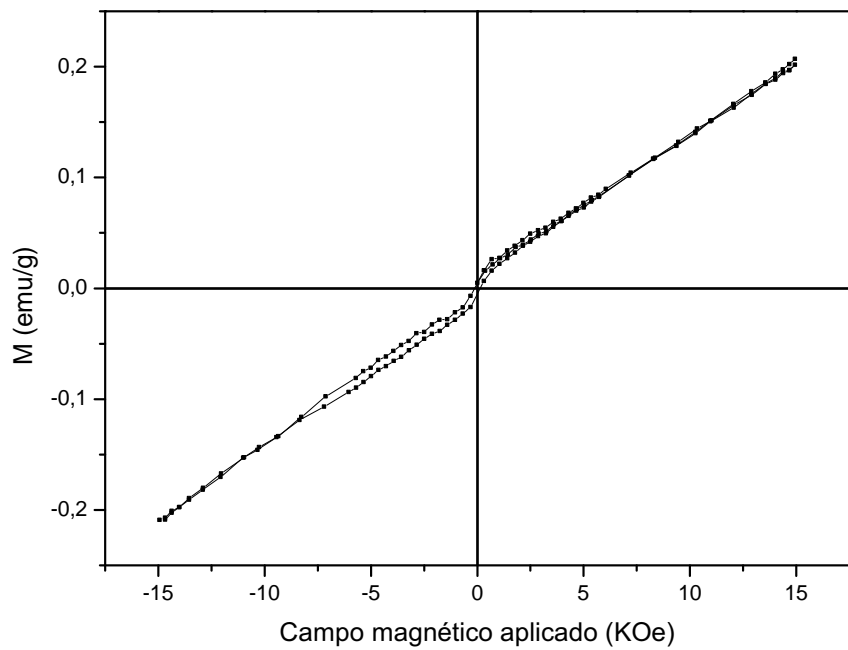


Figura 5.9: Magnetização da Amostra 3 em função do campo magnético aplicado. .

Conclusões

A partir dos processos de moagem em altas energia e sinterização rápida seguida de choque térmico, foram obtidos corpos cerâmicos do composto $Bi_{1-x}Mn_xFe_2O_3$ com distintas concentrações de manganês $x = 0$, $x = 0,025$ e $x = 0,05$. Os corpos cerâmicos foram submetidos a três tratamentos térmicos de 24 horas a uma temperatura de 200°C em atmosfera positiva de oxigênio. Caracterizações estruturais via difratometria de raios X dos pós provenientes da sinterização rápida foram efetuadas. Além disso, análises de resistividade elétrica D.C. em função do tempo, espectroscopia de impedância e magnetometria de amostra vibrante também foram realizadas.

Analisando-se os difratogramas das Amostras 1, 2 e 3, constata-se que, apesar dos protocolos tomados, com o intuito de precaver a formação de fases indesejadas, tais como: homogeneização em pistilo de ágata, moagem e sinterização rápida seguida de choque térmico, baixas concentrações de fases secundárias foram encontradas.

A literatura aponta que tanto a dopagem quanto o tratamento em atmosfera positiva de oxigênio são técnicas a serem seguidas para suprimir vacâncias de oxigênio. Considerando as medidas de resistividade, a melhor escolha a ser tomada quando se tem como objetivo tornar o composto $BiFeO_3$ menos condutivo, isto é, suprimir as vacâncias de oxigênio, é o tratamento térmico em atmosfera positiva de oxigênio.

O aumento da resistividade desse material é de grande interesse quando se trata de aplicações tecnológicas pois uma baixa condutividade implica na capacidade dos momentos de dipolo elétrico orientarem-se em reação a um campo elétrico externo sem que haja condução de portadores de carga. Além disso, os resultados experimentais apresentam boa concordância com os previstos pela lei universal de Jonscher, as ressalvas são os valores relativos as amostras com alta resistividade, o que pode estar relacionado a sensibilidade da medida.

Os resultados da espectroscopia concordam com o que foi apresentado no parágrafo anterior. Analisando-os pôde-se perceber que a amostra que engloba as características mais interessantes para aplicações que necessitem de materiais com elevada resistividade e baixa constante dielétrica somada a uma baixa tangente de perda é a amostra pura.

Através das análises dos gráficos procedentes das medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM), conclui-se que a dopagem com íons de manganês na concentração de 5% implica na maximização das propriedades magnéticas do composto $BiFeO_3$. Todavia, por apresentar em sua estrutura a presença de γFe_2O_3 , os valores de magnetização apresentados pela Amostra 2 não podem ser comparados aos valores encontrados para as outras amostras, entretanto, era esperado que a Amostra 2, em menor escala, apresentasse magnetização superior a magnetização da amostra pura.

Referências Bibliográficas

- [1] G. S. Dias, “Mecânossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-X)}\text{La}_X\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização.” 2017. Monografia (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [2] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S. Katyay, H. Singh, M. Jewariya, and K. Yadav, “Multiferroic, magnetoelectric and optical properties of mn doped bifeo3 nanoparticles,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 6, pp. 525–529, 2012.
- [3] E. A. Volnistem, “Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do composto BiFeO_3 nanoestruturado e sinterizado via Spark-Plasma.” 2016. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [4] V. Bhide and M. Multani, “Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic bifeo3,” *Solid State Communications*, vol. 3, no. 9, pp. 271–274, 1965.
- [5] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, “The atomic structure of bifeo3,” *Solid State Communications*, vol. 7, no. 9, pp. 701–704, 1969.
- [6] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal bifeo3,” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [7] W. Kaczmarek, Z. Pajak, and M. Połomska, “Differential thermal analysis of phase transitions in (bil- xlx) feo3 solid solution,” *Solid State Communications*, vol. 17, no. 7, pp. 807–810, 1975.
- [8] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of bifeo3,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 10, p. 1931, 1980.
- [9] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, no. 23, p. 4835, 1982.
- [10] J. Wang, J. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. Schlom, U. Waghmare, *et al.*, “Epitaxial bifeo3 multiferroic thin film heterostructures,” *science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [11] “MS Windows NT relatório de citações.” http://apps-webofknowledge.ez79.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=5EftKeIgndaYZviKWS3&page=1&cr_pqid=1&viewType=summary&colName=WOS. Accessed: 2019-09-19.

- [12] K. Takahashi and M. Tonouchi, “Influence of manganese doping in multiferroic bismuth ferrite thin films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. 1174–1176, 2007.
- [13] X. Yu and X. An, “Enhanced magnetic and optical properties of pure and (mn, sr) doped bifeo3 nanocrystals,” *Solid state communications*, vol. 149, no. 17-18, pp. 711–714, 2009.
- [14] D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, D. Phase, N. Lakshmi, S. Deshpande, and A. Awasthi, “Study of the effect of mn doping on the bifeo3 system,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 13, p. 136202, 2007.
- [15] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 8, p. 16046, 2016.
- [16] V. S. da Silva, “Estudo da degradação do corante azul de metileno.,” 2018. Monografia (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [17] R. Palai, R. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. Clark, J. Robertson, S. Redfern, G. Catalan, and J. Scott, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 1, p. 014110, 2008.
- [18] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [19] M. Bibes and A. Barthélémy, “Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory,” *Nature materials*, vol. 7, no. 6, p. 425, 2008.
- [20] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, “Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles,” *Nano letters*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, 2007.
- [21] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, *et al.*, “Peculiar magnetism of BiFeO_3 nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific reports*, vol. 3, p. 2907, 2013.
- [22] J. M. P. Leonardo, “Aplicação da criomoagem na nanoestruturação do composto multiferróico magnetoeletrico BiFeO_3 ,” 2018. Relatório contendo os resultados finais do projeto de iniciação científica vinculado ao PIBIC/CNPq-Fundação Araucária-UEM, UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [23] G. Dias, I. Catellani, L. Cótica, I. Santos, V. Freitas, and F. Yokaichiya, “Highly resistive fast-sintered BiFeO_3 ceramics,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, no. 1, pp. 43–49, 2016.
- [24] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 8, p. 16046, 2016.
- [25] R. Gotardo, E. Silva, R. Alonso, J. Rosso, D. Silva, G. Santos, K. Silva, L. Cótica, I. Santos, R. Guo, *et al.*, “Dielectric, magnetic and structural characterizations in mn doped 0.9 BiFeO_3 -0.1 BaTiO_3 compositions,” *Ferroelectrics*, vol. 534, no. 1, pp. 95–102, 2018.

- [26] A. Ianculescu, F. P. Gheorghiu, P. Postolache, O. Oprea, and L. Mitoseriu, “The role of doping on the structural and functional properties of bife1- xmnx03 magnetoelectric ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, no. 2, pp. 420–426, 2010.
- [27] R. C. Oliveira, “Estudo de cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ sintetizadas sob condições extremas.” 2019. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [28] G. Arya, R. Sharma, and N. Negi, “Enhanced magnetic properties of sm and mn co-doped bifeo3 nanoparticles at room temperature,” *Materials Letters*, vol. 93, pp. 341–344, 2013.
- [29] X. Yan, G. Tan, W. Liu, H. Ren, and A. Xia, “Structural, electric and magnetic properties of dy and mn co-doped bifeo3 thin films,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 3202–3207, 2015.
- [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 6th edition*. Wiley, New York, 1986.
- [31] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976.
- [32] G. Jonker and J. Van Santen, “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *physica*, vol. 16, no. 3, pp. 337–349, 1950.
- [33] F. Storti, “Síntese, caracterização estrutural e análise do potencial catalítico do srtio3 e das perovskitas duplas de sr1-xkxticux/2o3, onde x= 0, 2; 0, 3 e 0, 5, na preparação de biodiesel,” 2014.
- [34] G. Beskow, “Vm goldschmidt: Geochemische verteilungsgesetze der elemente,” *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, vol. 46, no. 6-7, pp. 738–743, 1924.
- [35] R. Gotardo, “Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos.” 2018. Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física. , UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [36] R. A. M. Gotardo, “Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos.” 2011. Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física), Maringá, Brazil.
- [37] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*, vol. Terceira edição. Pearson.
- [38] P. V. Guimarães, “Síntese e Caracterização do Composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ Sintetizado via Moagem em Altas Energias.” 2017. Monografia (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [39] A. Sazanovich, *Magnetoelectric properties of ferromagnets/ferroelectrics layered heterostructures*. PhD thesis, Institute of Physics Polish Academy of Sciences, 2014.

- [40] E. A. Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto $BiFeO_3$,” 2005. Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [41] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006.
- [42] E. M. Giroto and I. A. Santos, “Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente,” *Química Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, 2002.
- [43] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, pp. 4504–1, 2008.
- [44] S. Foner, “The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer,” *Journal of applied physics*, vol. 79, no. 8, pp. 4740–4745, 1996.
- [45] L. G. D. da Silveira, “Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferróicas por meio de espectroscopia dielétrica.” 2015. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [46] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response,” *nature*, vol. 267, no. 5613, p. 673, 1977.
- [47] L. Silveira, G. Dias, L. Cótica, J. Eiras, D. Garcia, J. Sampaio, F. Yokaichiya, and I. Santos, “Charge carriers and small-polaron migration as the origin of intrinsic dielectric anomalies in multiferroic $t\text{b}\text{m}\text{n}\text{o}_3$ polycrystals,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 47, p. 475401, 2013.
- [48] M. Kumar and K. Yadav, “Rapid liquid phase sintered mn doped bi fe o 3 ceramics with enhanced polarization and weak magnetization,” *Applied physics letters*, vol. 91, no. 24, p. 242901, 2007.
- [49] J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, and M. P. Harmer, “Effect of powder purity and second phases on the dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 12, pp. C–303, 1986.
- [50] R. Mishra, D. K. Pradhan, R. Choudhary, and A. Banerjee, “Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior in bifeo3,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 4, p. 045218, 2008.
- [51] K. Chakrabarti, K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, S. De, G. Sinha, and J. Lahtinen, “Enhanced magnetic and dielectric properties of eu and co co-doped bifeo3 nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 4, p. 042401, 2012.
- [52] R. Mazumder and A. Sen, “Effect of pb-doping on dielectric properties of bifeo3 ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, no. 1-2, pp. 577–580, 2009.

- [53] S. Basu, S. Hossain, D. Chakravorty, and M. Pal, “Enhanced magnetic properties in hydrothermally synthesized mn-doped bifeo3 nanoparticles,” *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 4, pp. 976–980, 2011.
- [54] P. Kharel, S. Talebi, B. Ramachandran, A. Dixit, V. Naik, M. Sahana, C. Sudakar, R. Naik, M. Rao, and G. Lawes, “Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped bifeo3 thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 3, p. 036001, 2008.