



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PATRÍCIA VIEIRA GUIMARÃES

**Síntese e Caracterização do Composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$
Sintetizado via Moagem em Altas Energias**

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá

2017



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PATRÍCIA VIEIRA GUIMARÃES

**Síntese e Caracterização do Composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$
Sintetizado via Moagem em Altas Energias**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharela em Física.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá
2017

Agradecimentos

Aos meus pais e avós, que sempre me apoiaram e me incentivaram a nunca desistir mesmo diante de diversas dificuldades.

À minha irmã Ana Paula, pela ajuda no texto e pelo carinho.

A todos os meus professores da graduação, especialmente ao meu orientador Dr. Gustavo Sanguino Dias, pela paciência e conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Aos melhores companheiros de apartamento, Wilson Guimarães e Bruna Guimarães, com quem eu pude compartilhar momentos únicos.

Ao Eduardo Azzolini Volnistem e Daniel Matos Silva por terem me ajudado na preparação das amostras e nas medidas realizadas durante o trabalho.

Ao pessoal do laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais da Universidade Estadual de Maringá.

Às minhas amigas de curso, Ana Maria, Amábile Uana e Lorrainy Kelly, por todo o conhecimento trocado durante o curso e pela amizade.

A todos os novos e velhos amigos, por me apoiarem e estarem presentes em vários momentos de diversão, em especial à Jaqueline Lima, Karoline Leonardo, Márcia Karoline, Renan Santana, Gustavo Baptistone, Bruna Duarte, Emilly Alves e Ingrid Liel.

Aos meus amigos dos grupos Lou, Maibom e Belas.

Resumo

Os materiais classificados como multifuncionais magnetoelétricos são aqueles em que há a coexistência dos ordenamentos magnético e elétrico na mesma temperatura e apresentam um acoplamento cruzado entre os dois ordenamentos. Dentre os poucos materiais magnetoelétricos ditos monofásicos, o único que apresenta tais ordenamentos à temperatura ambiente é a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$). Neste trabalho estudou-se o processo de sinterização de monólitos de $BiFeO_3$ modificados com íons de manganês para a obtenção de corpos cerâmicos monofásicos e investigou-se a influência da substituição iônica em suas propriedades elétricas e magnéticas.

A substituição iônica promoveu a redução da quantidade de fases indesejadas no composto $BiFeO_3$, mostrando a eficácia da substituição iônica para a obtenção de um composto monofásico. Nas propriedades elétricas, os compostos com a substituição iônica se mostraram mais resistivos do que o composto puro, sendo que para a concentração de 5% de manganês a resistividade foi cerca de quatro vezes maior do que para o composto puro. Já na caracterização magnética o composto puro apresentou um comportamento não linear, isso é atribuído às fases secundárias observadas no difratograma de raios X, já as amostras com substituição iônica apresentaram um comportamento antiferromagnético e houveram poucas mudanças com relação a magnetização remanescente e campo coercitivo.

Sumário

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica	2
2.1. Estruturas Cristalinas	2
2.2. Propriedades Magnéticas	3
2.2.1. Diamagnetismo.....	4
2.2.2. Paramagnetismo.....	4
2.2.3. Ferromagnetismo	5
2.2.4. Antiferromagnetismo	6
2.2.5. Ferrimagnetismo	7
2.3. Ferroeletricidade	7
2.3. Multiferroicidade.....	8
2.3. O Composto BiFeO₃	9
3. Técnicas e Métodos Experimentais	13
3.1. Moagem em Altas Energias	13
3.1.1. Velocidade de Moagem.....	14
3.1.2. Tempo de Moagem	14
3.1.3. Razão Massa Esfera : Massa Amostra	15
3.2. Sinterização Rápida	15
3.3. Difractometria de raios X (DRX)	16
3.4. Resistividade Elétrica DC	17
3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).....	19
4. Procedimentos Experimentais.....	20
4.1. Moagem de Altas Energias	20
4.2. Conformação dos pós e Sinterização Rápida	21
4.3. Difractometria de raios X	21
3.4. Resistividade Elétrica DC em Função do Tempo	21
3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante	22
5. Resultados e Discussões	23
5.1. Difractograma de raio X	23
5.2. Resistividade DC	25
2.3. Magnetometria de Amostra Vibrante	27
6. Conclusão.....	31
Referências	32

1. Introdução

Atualmente nos deparamos com vários equipamentos de alta tecnologia e desempenho. Todo esse desenvolvimento tecnológico visto hoje se dá por conta da descoberta de novos materiais, capazes de atender as necessidades da sociedade. Dentre esses materiais se destacam os magnetoelétricos, que são materiais multiferroicos que apresentam um acoplamento nos ordenamentos magnéticos e elétricos [1].

Os materiais magnetoelétricos são assim chamados por apresentarem ordenamento elétrico e ordenamento magnético, sendo possível manipular as propriedades elétricas através de um campo magnético e a magnetização através de um campo elétrico [2]. Na tecnologia esses materiais podem ser aplicados em dispositivos de memória não-voláteis, moduladores, conversores de frequência, entre outros [1]. Apesar da grande funcionalidade, pouco se estudou sobre esses materiais durante as décadas de 70 e 80, devido à dificuldade de se obter compostos monofásicos que apresentassem essas propriedades. Porém, o desenvolvimento teórico e tecnológico da ciência dos materiais fez com que esses estudos fossem retomados, possibilitando a descoberta de novos materiais [3].

Dentre os materiais magnetoelétricos estudados nas últimas décadas, destaca-se o $BiFeO_3$, um composto do tipo perovskita ABO_3 que apresenta altas temperaturas de transição elétrica e magnética. Sendo assim um dos poucos materiais magnetoelétricos conhecidos à temperatura ambiente, o que o torna bastante importante nas aplicações tecnológicas. Esse composto vem sendo estudado há mais de 40 anos e sua síntese tem se mostrado um desafio de estudo e, principalmente, para aplicações tecnológicas [4].

Neste trabalho sintetizamos o composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ via moagem em altas energias aliada à sinterização rápida, seguida de choque térmico. Desta forma pode-se investigar a influência nas propriedades elétricas e magnéticas do composto $BiFeO_3$, em virtude da substituição dos íons de bismuto por íons de manganês.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo, será apresentada uma introdução dos conceitos básicos necessários para o entendimento do estudo desenvolvido nesse trabalho de conclusão de curso. Serão abordados tópicos sobre estrutura cristalina, propriedades magnéticas e elétricas dos materiais e as propriedades do composto $BiFeO_3$.

2.1. Estruturas Cristalinas

Os materiais cristalinos são assim conhecidos por apresentarem uma certa ordenação nas suas estruturas atômicas [5], os átomos ou moléculas de um cristal estão arranjados em uma rede tridimensional de forma periódica. A estrutura de um cristal pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos denominado base, ligados a cada ponto da rede, e essa combinação se repete para a formação da estrutura cristalina [6].

Os cristais apresentam arranjos na qual a energia livre por unidade de volume é minimizada, ou seja,

- A neutralidade elétrica é preservada;
- O caráter direcional das ligações covalentes é satisfeito;
- As repulsões íon-íon são minimizadas
- Os átomos se agrupam da forma mais compacta possível; [7]

A rede de Bravais é um conceito bastante importante para a descrição dos sólidos cristalinos, pois especifica os arranjos periódicos possíveis nos quais as unidades fundamentais (cela unitária) podem se apresentar, fornecendo assim a geometria da estrutura [5]. Qualquer ponto dessa rede pode ser localizado por um vetor do tipo,

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

Sendo, n_1, n_2, n_3 números inteiros e $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ [8] são chamados vetores primitivos e são conhecidos por gerar a rede. Na rede de Bravais, tanto o arranjo, quanto a orientação, parecem igual de qualquer ponto da rede [5] e obedecem várias operações de simetria, como a rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede.

Em três dimensões, os pontos da rede podem estar arranjados de 14 maneiras diferentes (Figura 2.1) e esses 14 tipos são agrupados em sete sistemas cristalinos de acordo com sete tipos de cela unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Utiliza-se três parâmetros de rede (a , b , c) e três ângulos (α , β , γ) para descrever os diferentes tamanhos e formas das redes.

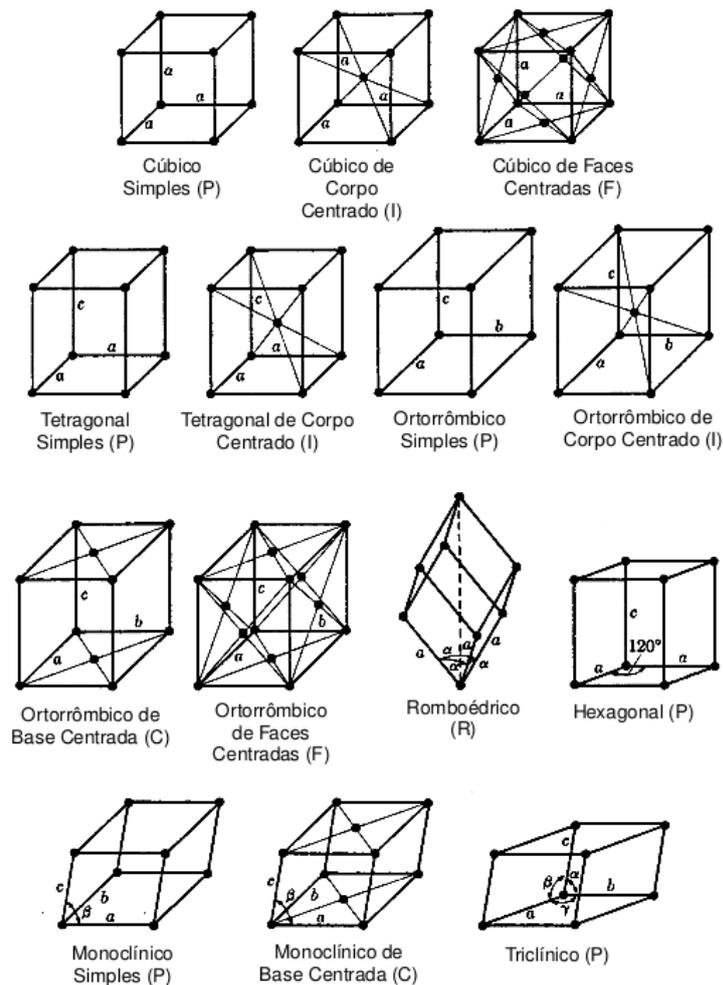


Figura 2.1: As 14 redes de Bravais em três dimensões. Adaptado da referência [7].

2.2. Propriedades Magnéticas

O magnetismo é um fenômeno bastante importante no nosso dia a dia e está diretamente ligado com os dispositivos tecnológicos modernos que utilizamos, como geradores e transformadores de energia elétrica, televisões, rádios, telefones, entre outros. A

seguir serão abordados de forma sucinta alguns conceitos necessários para o entendimento deste trabalho.

As propriedades magnéticas de um material estão relacionadas com a estrutura eletrônica dos átomos [9] que originam o momento magnético de duas formas. O movimento do elétron ao redor do núcleo do átomo, conhecido como momento orbital, gera um campo magnético muito pequeno apresentando um momento magnético ao longo do seu eixo, além desse movimento o elétron também gira em torno do seu próprio eixo, originando outro momento magnético, o momento magnético de *spin* [10].

O momento magnético resultante de um átomo será a soma dos momentos magnéticos de *spin* e do momento magnético orbital. Em materiais em que os átomos têm todas as camadas eletrônicas preenchidas, ocorre o cancelamento total dos momentos magnéticos orbital e de *spin*, esses materiais não podem ser permanentemente magnetizados [10].

Os materiais podem ser classificados em ordens de acordo com a resposta da magnetização devido à aplicação de um campo magnético externo, sendo as principais ordens o Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo e Ferrimagnético [11].

2.2.1. Diamagnetismo

O Diamagnetismo é o tipo mais fraco de interação magnética e tem como efeito minimizar o módulo do campo no interior do material. Sem a presença de um campo magnético externo os átomos de um material diamagnético não possuem momento de dipolo magnético intrínseco, resultando em um momento angular total nulo [11]. Já na presença de um campo magnético externo, são induzidos dipolos que são alinhados à uma direção oposta ao campo, causando uma fraca magnetização. Essa magnetização fraca do diamagnetismo não é permanente, ou seja, só existe quando um campo externo está sendo aplicado [10].

2.2.2. Paramagnetismo

Devido ao cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spin* e orbital dos elétrons em alguns materiais, os átomos possuem um momento de dipolo permanente [10]. Em materiais paramagnéticos, na ausência de um campo magnético externo, esses dipolos estão orientados de forma aleatória e a magnetização é nula. A aplicação de um campo magnético H fará com que os dipolos magnéticos se alinhem da direção do campo, resultando

em uma magnetização. Os momentos magnéticos desses materiais interagem fracamente entre si, portanto, quando retirado o campo magnético externo os dipolos voltam a ter orientações aleatórias e magnetização nula [11].

2.2.3. Ferromagnetismo

Em um material ferromagnético os átomos possuem um momento de dipolo magnético permanente, esses dipolos magnéticos são alinhados paralelamente e interagem entre si, causando uma magnetização não nula sem a necessidade de um campo externo [2]. Esse alinhamento é organizado em pequenas regiões denominadas domínios, onde todos os dipolos magnéticos estarão alinhados na mesma direção, essa direção pode variar de um domínio para outro e a soma vetorial da magnetização de todos os domínios nos dá a magnitude do momento magnético para o sólido [10]. Devido essa aleatoriedade dos domínios, é possível encontrar materiais ferromagnéticos no estado desmagnetizado [2].

Ao submeter o material ferromagnético desmagnetizado à um campo magnético externo, os domínios serão todos orientados na direção do campo aplicado, convertendo um sistema de muitos domínios em um composto com um único domínio e uma única direção, resultando em uma magnetização [2]. Essa magnetização atinge um valor de saturação quando todos os domínios estão na mesma direção do campo aplicado, ao retirar o campo externo, parte dos domínios permanecem alinhados, o que resulta em uma magnetização remanescente, como mostra a Figura 2.2, que representa a curva de histerese de um material ferromagnético. Para levar o material do estado magnetizado para o estado de magnetização nula é necessário a aplicação de um campo magnético externo no sentido oposto, suficientemente intenso, denominado campo coercitivo [10]. Se a intensidade do campo continuar a crescer a magnetização atinge seu valor de saturação no sentido oposto.

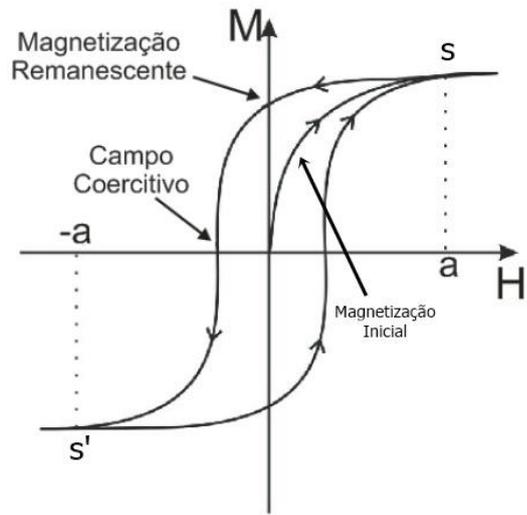


Figura 2.2: Curva de histerese de um material ferromagnético. Magnetização de saturação em S e magnetização de saturação oposta em S' . Adaptado da referência [2].

A uma certa temperatura crítica, chamada temperatura de Curie, os dipolos magnéticos perdem o alinhamento fazendo com que o material perca a magnetização resultante, acima desta temperatura os momentos de dipolo deixam de interagir e são governados pela agitação térmica e o material se torna paramagnético.

2.2.4. Antiferromagnetismo

Em materiais antiferromagnéticos os átomos também apresentam um momento de dipolo magnético permanente, mas esses dipolos estão alinhados de forma antiparalela, como mostra a Figura 2.3, e isso resulta em uma magnetização global nula [12].

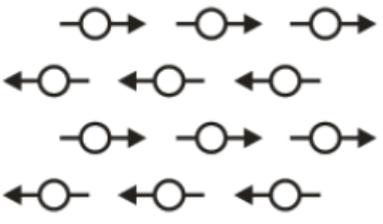


Figura 2.3: Alinhamento antiparalelo dos dipolos magnéticos em um material antiferromagnético.

Para a magnetização de um material antiferromagnético é necessário a aplicação de um campo magnético externo bastante intenso, esse campo fará com que parte dos dipolos magnéticos se alinhem na direção do campo, superando a interação antiferromagnética. O

alinhamento completo desses dipolos, bem como a saturação da magnetização é bastante difícil devido a necessidade de campos magnéticos extremamente intensos [2].

2.2.5. Ferrimagnetismo

Materiais ferrimagnéticos podem ser descritos por duas subredes (Figura 2.4) ordenadas antiparalelamente mas com intensidade de momentos magnéticos distintas, o que resulta em uma magnetização diferente de zero [2]. Esses materiais apresentam uma magnetização espontânea à temperatura ambiente e acima da temperatura de Curie, essa magnetização desaparece e o material se torna paramagnético [13].

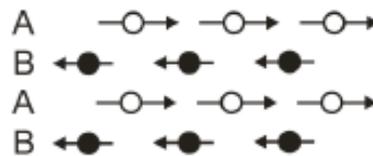


Figura 2.4: Representação do alinhamento dos momentos de dipolos magnéticos, na qual A representa uma sub rede com certa intensidade de momento magnético e B representa outra subrede com intensidade de momento magnético distinta de A.

2.3. Ferroeletricidade

Na ferroeletricidade, os materiais apresentam uma polarização espontânea e ocorre quando não há simetria das cargas elétricas na cela unitária. Esses materiais são divididos em domínios elétricos que apresentam uma estrutura de dipolos elétricos que são alinhados com uma direção preferencial, mas, entre si cada domínio ferroelétrico tem uma polarização ordenada aleatoriamente com relação aos demais domínios, o que resulta numa polarização nula no material [2]. Essa aleatoriedade acontece para que a energia interna do sistema seja minimizada. Apesar dessa variação dos domínios ferroelétricos, é possível orientá-los em uma direção preferencial com a aplicação de um campo elétrico externo [2].

A aplicação de um campo elétrico externo, faz com que os domínios ferroelétricos sejam alinhados na direção do campo, polarizando o material. Essa polarização tem um valor de saturação (P_s) quando todos os domínios estão na mesma direção, ao remover o campo externo a polarização decai até atingir o seu valor de polarização remanescente (P_r) a campo nulo, essa polarização remanescente acontece porque parte dos domínios continuam alinhados na mesma direção. Ao aplicar um campo externo contrário a direção de polarização

do material, ocorre a inversão da polarização, essa inversão ocorre a partir de um valor de campo conhecido como campo coercitivo (E_c) [2]. A Figura 2.5 mostra a curva de histerese ferroelétrica, que indica os valores de saturação, saturação remanescente e campo coercitivo de um material ferroelétrico.

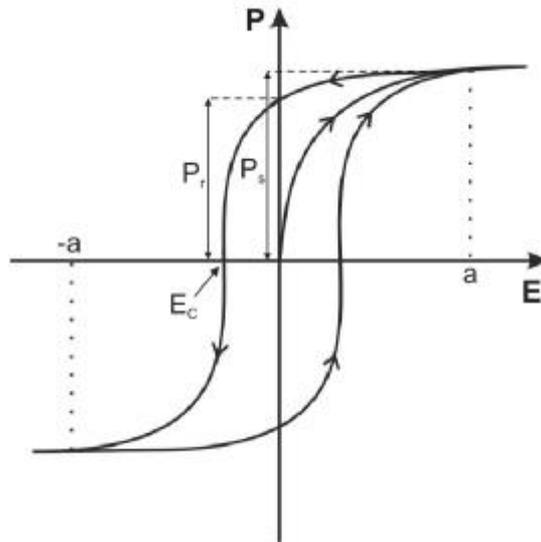


Figura 2.5: Curva de histerese ferroelétrica, sendo P_s o valor de saturação da polarização, P_r é o valor da saturação remanescente da polarização a campo nulo, e E_c é o valor onde começa a ocorrer a inversão da polarização. Adaptada da referência [14].

2.3. Multiferroicidade

Um material é denominado multiferroico quando apresenta duas ou mais ordens ferroicas, dentre essas ordens temos a ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. Existe um grande interesse no estudo e produção desses materiais pelas diversas aplicações tecnológicas, como a criação de dispositivos moduladores de amplitude, polarização e fase de ondas óticas, amplificadores e conversores de frequência, entre outros [2, 15].

Na Figura 2.6 é ilustrado um diagrama do controle do parâmetro de ordem em materiais multiferroicos. Sendo os parâmetros de ordem ferroico a polarização \mathbf{P} que é controlada por um campo elétrico \mathbf{E} , a magnetização \mathbf{M} que é controlada por um campo magnético \mathbf{H} e a deformação relativa $\boldsymbol{\varepsilon}$ que é controlada por uma tensão mecânica $\boldsymbol{\sigma}$. Em

materiais multiferroicos ocorre coexistência e, em alguns casos, o acoplamento das diferentes ordens ferroicas presentes [2] [15].

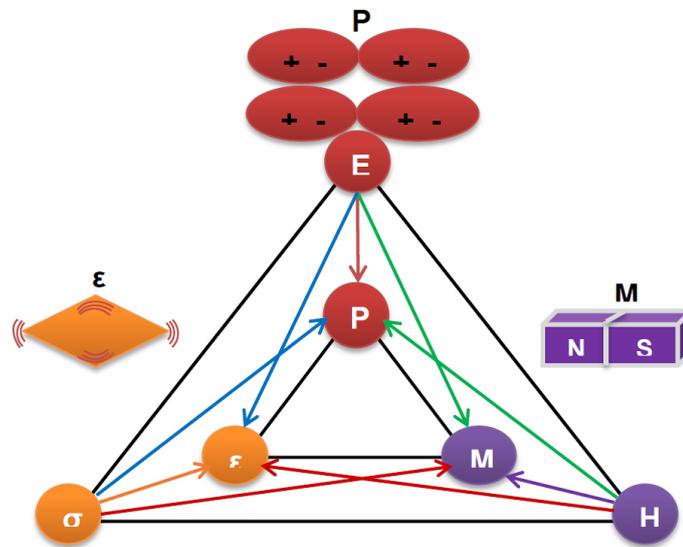


Figura 2.6: Diagrama do controle do parâmetro de ordem em materiais multiferroicos, sendo **P** a polarização, **E** o campo elétrico, **M** a magnetização, **H** o campo magnético, ϵ é a deformação relativa e σ é a tensão mecânica. Adaptado de [15].

Quando existe um acoplamento das propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, o material é chamado de magnetoelétrico [2]. Por conta desse acoplamento, a polarização ferroelétrica pode ser alterada pela ação de um campo magnético externo e, analogamente a magnetização pode ser alterada mediante a aplicação de um campo elétrico externo [16].

2.3. O Composto $BiFeO_3$

Estudado por mais de 40 anos o composto $BiFeO_3$ possui grande interesse para aplicações tecnológicas, pois é um material multiferroico que apresenta ordenamento magnético e ferroelétrico à temperatura ambiente, sua temperatura de transição de fase antiferromagnética-paramagnética está em torno de 370 °C e a transição ferroelétrica-paraelétrica em 820 °C. [1, 2], tornando-o um dos poucos materiais magnetoelétricos à temperatura ambiente e despertando enorme interesse da comunidade científica e tecnológica.

O composto $BiFeO_3$ tem a estrutura tipo perovskita ABO_3 com simetria romboédrica distorcida (Figura 2.5), seu grupo espacial é o $R3c$ e não possui centrossimetria, tornando possível deslocamentos relativos ao longo do plano (111) [4, 15].

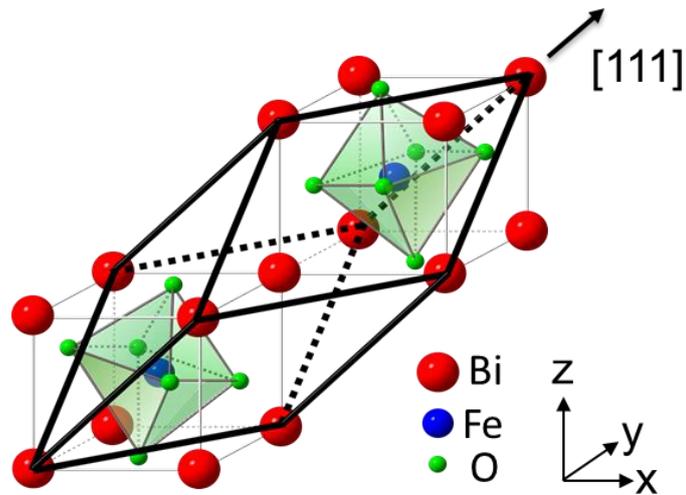


Figura 2.5: Esquema de estrutura das células unitárias do $BiFeO_3$. Os cátions são deslocados ao longo da direção $[111]$ e os octaedros de oxigênio giram com sentido contrário em torno da linha central de $[111]$. Adaptado de [17].

A ferrita de bismuto apresenta uma ordem magnética antiferromagnética tipo-G local de curto alcance e seu acoplamento magnetoelétrico com a polarização causa um pequeno momento magnético resultante, mas existe uma superestrutura de longo alcance que se sobrepõe ao momento magnético local, essa superestrutura consiste em uma cicloide de spins que se repete a cada 62 – 64 nm, como mostra a Figura 2.6, conduzindo a uma magnetização macroscópica resultante nula [2].

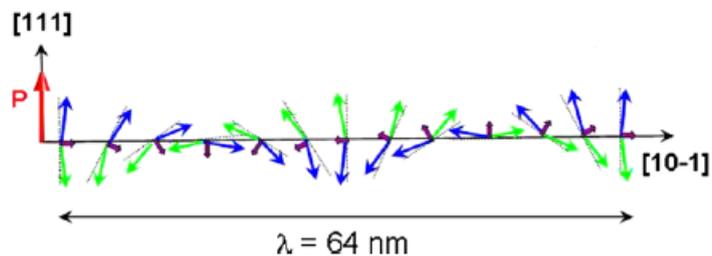


Figura 2.6: Ordenamento cicloidal dos spins na superestrutura do composto $BiFeO_3$. Adaptado de [2].

A obtenção do composto $BiFeO_3$ monofásico é bastante difícil, podendo ocorrer fases espúrias, devido à instabilidade dos átomos de bismuto, a não estequiometria e a evaporação do Bi_2O_3 [1]. Frequentemente aparecem fases bastante ricas em bismuto $Bi_{25}FeO_{39}$ ou com

déficit de bismuto $Bi_2Fe_4O_9$. Essas fases secundárias podem fazer a amostra se apresentar condutiva demais para medir as propriedades ferroelétricas [13].

Ao longo dos anos foram realizados diversos estudos e experimentos a fim de resolver o problema de fases espúrias no composto, como a utilização de métodos químicos como reações de sol-gel [18], método de Pechini [16], moagens de alta energia [19], dentre outras, porém, todas seguidas de sinterização convencional, na qual a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento de aproximadamente $5^\circ\text{C}/\text{min}$, nesse processo de sinterização é comum ocorrer a formação de fases secundárias devido à instabilidade do átomo de *Bi* [14]. Com a sinterização rápida seguida de choque térmico, em que a taxa de aquecimento é cerca de $20^\circ\text{C}/\text{s}$ é possível alcançar a temperatura na qual $BiFeO_3$ é estável passando rapidamente pelas temperaturas em que formam as fases indesejadas, e então obter um composto sem fases secundárias. O diagrama de fases do sistema binário Bi_2O_3/Fe_2O_3 é apresentado na Figura 2.7 onde é possível observar que a fase $Bi_{25}FeO_{39}$ se formam a uma temperatura mais baixa que a fase $BiFeO_3$, em torno de 723°C .

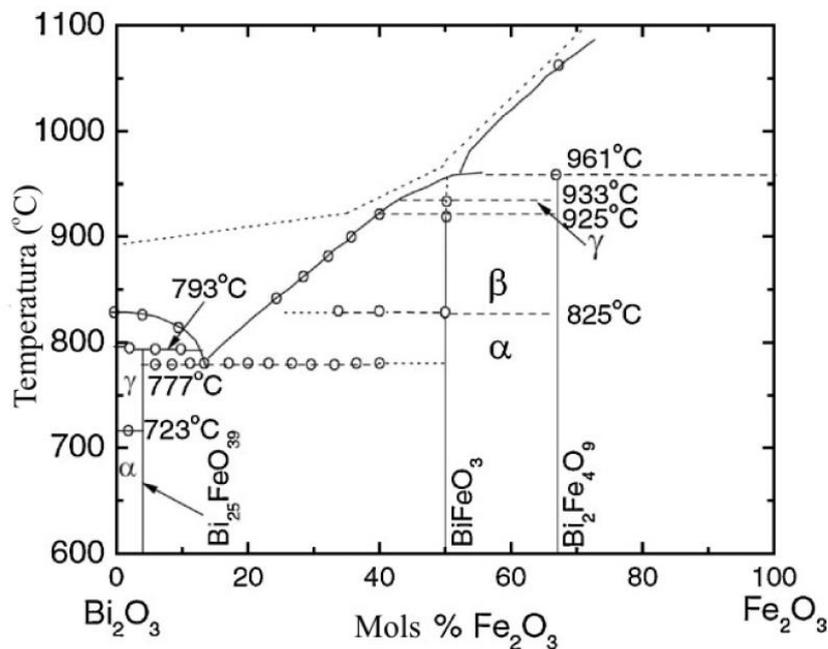


Figura 2.7: Diagrama de fases do sistema binário Bi_2O_3/Fe_2O_3 . Adaptado de [2].

Apesar do grande interesse no $BiFeO_3$, para aplicações tecnológicas essas aplicações encontram-se limitadas, durante o seu processo de síntese é comum ocorrer a falta de oxigênio e para compensar ocorre a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e isso faz com que ocorra uma redução da resistividade, consequentemente não é possível orientar os momentos de

dipolo, pois, ao aplicar um campo elétrico intenso ao invés de ocorrer o ordenamento o material passa a conduzir a partir do surgimento de uma corrente elétrica [3]. Estudos mostram várias estratégias para melhorar o momento de dipolo elétrico, como a utilização de substituição de íons divalentes, trivalentes e terras raras, essas substituições vão reduzir a quantidade de fases secundárias e impedir que o Fe^{3+} se reduza para Fe^{2+} , fazendo com que as amostras se mostrem mais resistivas [3].

3. Técnicas e Métodos Experimentais

Existem diversas técnicas experimentais para a síntese e caracterização do BiFeO_3 , considerando as dificuldades de se obter o composto uma vez que a formação de fases indesejadas é um fato constante durante o processo de síntese do mesmo, a técnica escolhida e utilizada para a produção foi a de moagem em altas energias com os parâmetros que influenciam na estrutura e microestrutura das amostras processadas já otimizados e a sinterização rápida seguido de choque térmico [1, 2, 14]. Para a análise estrutural e verificação das fases encontradas no material utilizou-se a difratometria de raio X. Também foram realizadas análises de condutividade elétrica das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{FeO}_3$ e análises da resposta magnética das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{FeO}_3$ via magnetometria de amostra vibrante.

3.1. Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias é uma técnica de processamento utilizada desde 1966 e permite a produção de materiais no estado sólido a partir da mistura de pós precursores. Esses pós são submetidos a repetitivos processos de deformação, solda a frio e fratura dentro de um vaso de moagem de alta dureza com esferas do mesmo material do vaso, que é posto em movimento altamente energético [1, 2, 20].

Este movimento faz com que as esferas colidem pressionando certa quantidade de pó (Figura 3.1), assim, as partículas dos pós são sistematicamente laminadas com a força do choque, mas, como inicialmente as partículas ainda são frágeis, estas se soldam formando aglomerados. Neste estágio o composto apresenta uma morfologia de várias camadas de combinações dos constituintes iniciais. No próximo estágio de moagem, o tamanho das partículas tende a diminuir, pois acontecem mais fraturas do que solda. Num determinado momento a ocorrência de soldas, que aumentam o tamanho das partículas, e de fratura, que diminuí o tamanho das mesmas, tendem a se equilibrar e as partículas atingem um tamanho limite. Essas pequenas partículas são resistentes as fraturas e se unem formando aglomerados homogêneos constituídos por todos os componentes iniciais e com um tamanho intermediário de partícula [1, 2, 20].

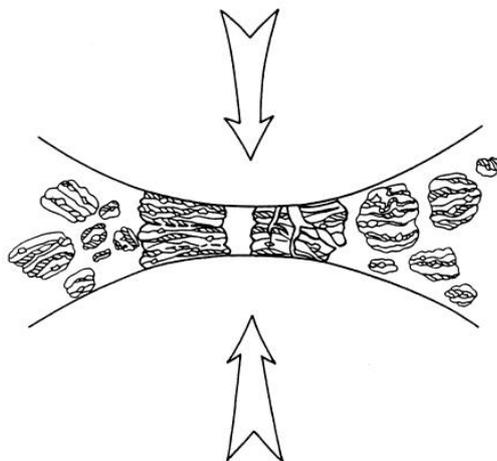


Figura 3.1: Representação do processo de moagem na qual observa-se o choque entre duas esferas pressionando os pós entre as mesmas. Adaptado de [20].

Alguns parâmetros influenciam diretamente na formação do composto desejado e eles devem ser otimizados. Esses parâmetros são temperatura, velocidade de moagem, tempo de moagem, tamanho da esfera e razão entre a massa da amostra e massa de esfera. A seguir discutiremos de forma breve alguns deles.

3.1.1. Velocidade de Moagem

A velocidade de moagem é bastante importante no processo de Moagem de Altas Energias, pois quanto maior a velocidade de rotação do vaso de moagem maior será a energia transferida para os pós precursores. Com o aumento de energia eleva-se a temperatura do sistema contribuindo para a homogeneidade, porém, o aumento de temperatura acelera o processo de transformação, o que pode provocar o aparecimento de fases indesejáveis no material. E ainda uma velocidade muito alta pode contaminar o material devido ao desgaste das esferas e do vaso de moagem [1, 2].

3.1.2. Tempo de Moagem

A otimização do tempo de moagem é de extrema importância e está diretamente ligada com os pós precursores utilizados e devem ser levados em consideração a velocidade de moagem, razão entre a massa dos pós e massa das esferas e temperatura de moagem. O tempo de moagem deve ser suficiente para que as partículas atinjam seu tamanho de

saturação, ou seja, não diminua mais de tamanho, sem que ocorra a aglomeração das partículas e a contaminação da mesma devido ao excesso de tempo de moagem [1].

3.1.3. Razão Massa Esfera : Massa Amostra

A razão entre a massa das esferas e a massa da amostra está relacionada com a quantidade de energia transferida às partículas e ajuda na determinação do tempo necessário para a moagem. Quando essa razão é muito pequena, uma quantidade menor de energia será transferida para o sistema e então se faz necessário o aumento do tempo de moagem, porém, essa razão também não pode ser muito alta, pois a transferência de uma quantidade muito grande de energia pode levar a formação de fases indesejáveis e a contaminação da amostra [2].

3.2. Sinterização Rápida

A finalidade da sinterização é aglomerar as partículas formando uma massa coerente, transformando um compacto poroso em um material denso e resistente. Esse processo faz com que ocorra uma redução na área específica total e do volume aparente total, aumento da resistência mecânica e aumento da condutividade térmica [14, 21]. Na sinterização as pequenas partículas do material se ligam entre si por difusão no estado sólido que ocorre a temperaturas elevadas e é caracterizado em sua fase final pelo crescimento dos grãos e o surgimento de poros fechados e isolados. [14]

Na sinterização ocorre algumas mudanças nas propriedades microestruturais do material, essas mudanças são divididas em três etapas que estão ilustradas na Figura 3.2. Na primeira etapa o sistema de partículas forma pescoços entre si, na próxima etapa esses pescoços começam a aumentar de tamanho e ocorre a diminuição dos poros presentes no material, mas os poros ainda estão ligados. Na terceira e última etapa, esses poros não se comunicam e pode também ocorrer um aumento no tamanho dos grãos.

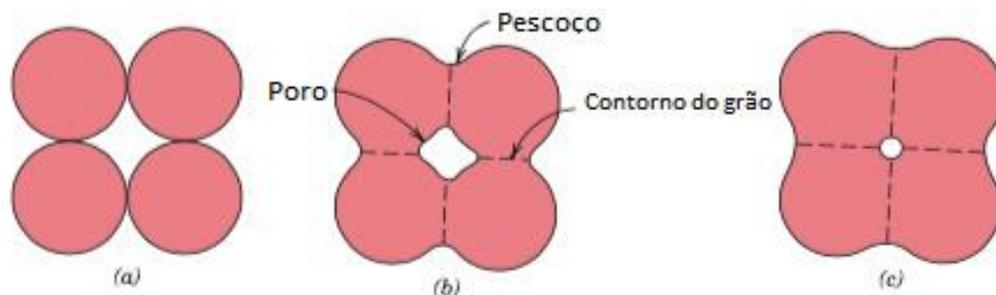


Figura 3.2: Representação do processo sinterização. (a) Partículas antes do início da sinterização. (b) Formação de pescoços na etapa intermediária. (c) Partículas unidas após a finalização do processo. Adaptado de [1].

Existem diversas técnicas de sinterização, na sinterização rápida seguida de choque térmico a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento bastante alta (dezenas de graus Celsius por segundo) até a temperatura de sinterização, logo após a amostra é resfriada à temperatura ambiente. No caso do $BiFeO_3$ essa técnica garante a não formação de fases secundárias, bastante comum no processo de sinterização convencional, na qual as taxas de aquecimento são bem inferiores, favorecendo a formação de fases em temperaturas mais baixas [14].

3.3. Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é bastante utilizada no estudo de fases cristalinas e caracterização de estruturas, devido à sua simplicidade e rapidez. Com essa técnica é possível analisar a formação de fases em materiais e obter suas informações estruturais, como domínio estrutural, parâmetro de rede, defeitos, simetria e orientação dos cristais [15].

A difração de raio X em cristais acontece pelo fato de que a estrutura dos cristais é formada por átomos ordenados de forma periódica. Quando um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda λ na mesma ordem das dimensões atômicas da rede cristalina incide sobre um cristal, essas ondas são espalhadas em todas as direções, havendo interferências construtivas e destrutivas.

Para que a interferência construtiva ocorra, é necessário que a diferença de caminho óptico entre os feixes espalhados no material seja um múltiplo do comprimento de onda do raio X ($n\lambda$), o que nos leva a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

sendo, θ é o ângulo formado pelo feixe incidente e os planos cristalinos e d é a distância entre um plano e outro.

Com um difratômetro (Figura 3.4) é possível submeter um material policristalino a incidência de raios X monocromáticos variando o ângulo de incidência durante a medida, esse feixe que é colimado incide no material e então é difratado e colimado novamente até incidir sobre um detector que apresenta o mesmo ângulo θ do feixe de incidência, portanto, o ângulo de difração é 2θ . A partir disso, obtêm-se os difratogramas que apresentam a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ , sendo possível fazer a identificação do material analisado por meio de comparação com um banco de dados de difratogramas, como por exemplo o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) [1].

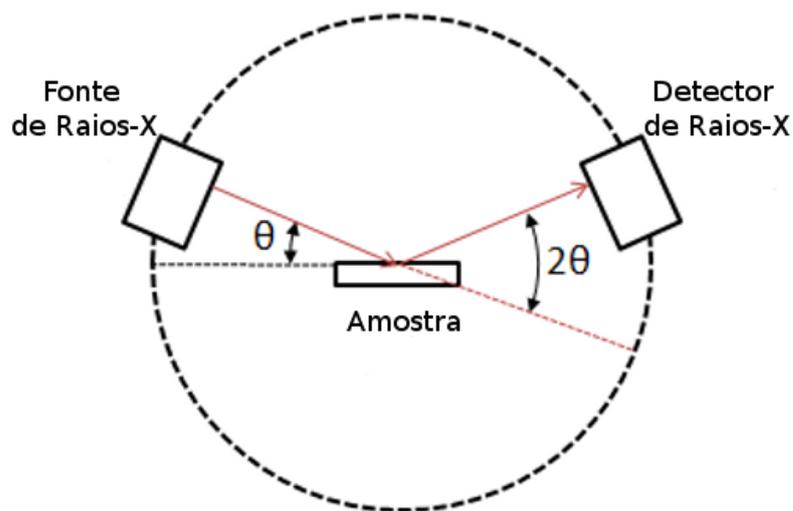


Figura 3.4: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X. Sendo θ o ângulo de incidência e 2θ o ângulo de difração. Adaptado de [22].

3.4. Resistividade Elétrica DC

A resistividade elétrica (ρ) é uma propriedade intrínseca da matéria e não depende das dimensões do corpo estudado e está relacionada a oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Em materiais isotrópicos as propriedades elétricas são as mesmas em qualquer direção analisada [23].

A medida de resistividade elétrica em função do tempo pode ser obtida diretamente quando se conhece com precisão as dimensões do material, basta medir a diferença de

potencial aplicada sobre a amostra e a corrente que flui através da amostra devido à diferença de potencial. Utilizando os dados obtidos e as dimensões da área e espessura, pode-se calcular a resistividade do material a partir da equação:

$$\rho = \frac{AV}{Li}$$

Sendo ρ a resistividade, A a área da seção transversal da amostra, V é a tensão aplicada, L é a espessura do material e i é a corrente medida no circuito. Fazendo a medida durante um determinado tempo t é possível construir uma curva da resistividade pelo tempo [1].

A maneira mais comum para fazer a medida de resistividade elétrica é o método de duas pontas (ou de dois terminais). Se utiliza um multímetro para monitorar a tensão V , outro para medir a corrente i e uma fonte dc para produzir o fluxo de corrente. Um esquema do arranjo experimental está representado na Figura 3.5.

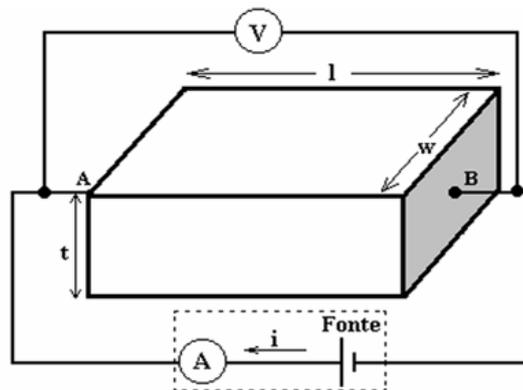


Figura 3.5: Arranjo experimental usado na realização das medidas de resistividade por meio do método de duas pontas. No retângulo pontilhado temos a representação de um circuito composto por um amperímetro e uma fonte, V é um voltímetro com leitura em ohms, w e l são as dimensões da amostra utilizadas no cálculo da resistividade. Adaptado de [23].

Quando se trata de materiais de altas resistência elétrica encontra-se alguns problemas associados às medidas de resistividade, como blindagem e interferência, ruídos e efeitos de superfície, não homogeneidade, entre outros, então é recomendado a utilização de um eletrômetro. As medidas são realizadas em um local isolado e seco dentro de uma “gaiola de Faraday”, para evitar que qualquer tipo de interferência na medida [23].

3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

A técnica de magnetometria de amostra vibrante é a mais utilizada nos laboratórios de pesquisa para a medida de magnetização, por conta de seu baixo custo e simplicidade de funcionamento além de trazer bons resultados nas medidas e possuir uma sensibilidade de 10^{-5} emu [24].

Nesse equipamento, ilustrado na Figura 3.6, a amostra é colocada na ponta de uma haste fixa e a outra extremidade da haste é fixada a um dispositivo que a faz vibrar, como exemplo um auto falante, em uma frequência f bem definida. Em seguida o material é submetido a um campo magnético constante e uniforme perpendicular a direção de vibração e, assim, um momento de dipolo magnético é induzido na amostra [4, 25]. O movimento vibracional de uma amostra magnética leva a uma variação de fluxo magnético nas bobinas captadoras, e então pode-se determinar a tensão E induzida nas bobinas utilizando a equação

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft)$$

Sendo, σ é o momento magnético, G é a função da geometria das bobinas captadoras, A é a amplitude de vibração da amostra e f é a frequência de vibração da haste.

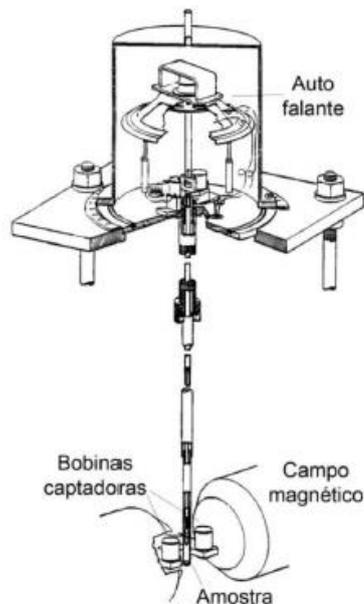


Figura 3.6: Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante. Adaptado de [26].

Sendo assim, ao colocar a amostra para vibrar em uma frequência f por um tempo t é possível medir a tensão induzida E nas bobinas de detecção, sabendo a função da geometria dessas bobinas e calculando a amplitude de vibração é possível obter o momento magnético σ por unidade de massa dessa amostra.

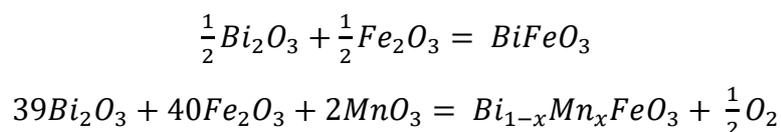
4. Procedimentos Experimentais

No capítulo a seguir serão descritos os procedimentos experimentais para a obtenção e caracterização dos corpos cerâmicos de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$.

4.1. Moagem de Altas Energias

Para o processamento dos pós-cerâmicos de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ foi utilizado a moagem de altas energias, com seus parâmetros tempo de moagem, velocidade de moagem e razão entre a massa da amostra e a massa de esferas, já otimizados. Essa otimização se baseia nos trabalhos desenvolvidos no GDMM (Grupo de Desenvolvimento de Materiais Multifuncionais) da Universidade Estadual de Maringá [1, 2].

Os pós precursores utilizados foram o óxido de bismuto (Bi_2O_3 Vetec, pureza analítica de 99,8%), óxido de manganês (MnO_2 Vetec, pureza analítica de 90%) e o óxido de ferro (Fe_2O_3 Alfa Aesar, pureza analítica de 99,5%). As massas dos pós precursores foram aferidas em uma balança analítica de acordo com as equações estequiométricas:



E as porcentagens de manganês utilizados foi de 2,5 % e 5%, também foi processado uma amostra de $BiFeO_3$ pura, para que se possa fazer as análises por comparação.

Foi utilizado um moinho planetário *Retsch PM 100* e o vaso de moagem e as esferas foram de aço endurecido VC – 131. O tempo de moagem foi de 12 horas com pausa de 10 minutos a cada uma hora devido ao aquecimento do sistema, a velocidade de moagem foi de 400 RPM e a razão entre a massa das esferas e a massa da amostra foi de 20:1.

4.2. Conformação dos pós e Sinterização Rápida

Após o processo de moagem os pós foram compactados em forma de disco, por meio de uma prensa uniaxial a frio. Depois de compactadas as amostras passaram pela sinterização rápida.

Para a sinterização utilizou-se um forno resistivo adaptado para a sinterização rápida, no qual a temperatura e taxa de aquecimento podem ser controladas e acompanhadas pela leitura do termopar. As amostras foram aquecidas até sua temperatura de sinterização (875°C) em poucos segundos e então são mantidas nessa temperatura por 1 minuto, em seguida são colocadas sobre uma superfície à temperatura ambiente, sofrendo assim um choque térmico sendo resfriada rapidamente. A temperatura de sinterização e o tempo foram baseados em trabalhos que envolvem a sinterização rápida [1, 2].

4.3. Difratomia de raios X

Para a identificação das fases obtidas no material foi utilizado a difratometria de raios X por meio de um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação $Cu K_{\alpha}$. As medidas foram feitas com uma velocidade de $1^{\circ}/min$ de 10° até 130° .

3.4. Resistividade Elétrica DC em Função do Tempo

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas utilizando um eletrômetro Keithley 6514 no GDDM (Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais) da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se uma câmara de isolamento acústica e eletromagnética e um gerador de funções da marca Tektronix, modelo AFG1022 em modo DC fornecendo tensão de 1 V. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e utilizando eletrodo de prata, o intervalo de tempo entre os pontos foi de 10 s e foram feitas até se observar a estabilização da curva de resistividade.

3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante

Para as medidas magnéticas foi utilizado um magnetometro VSM no laboratório do GDDM (Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais) da Universidade Estadual de Maringá. Foram realizadas as medidas em aproximadamente 0,05g de amostra em pós. O campo magnético aplicado teve intensidade máxima de 15 kOe.

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais do processamento de corpos cerâmicos e a caracterização dos mesmos, utilizando as técnicas descritas no capítulo 3.

5.1. Difratoograma de raio X

Os difratogramas da Figura 5.1 são referentes às amostras de $BiFeO_3$ puro e com as substituições de manganês em 2,5% e 5% ($Bi_{0,975}Mn_{0,025}FeO_3$ e $Bi_{0,95}Mn_{0,05}FeO_3$). A partir da análise desses difratogramas, se observa a formação do composto $BiFeO_3$ identificado pela ficha 01-086-1518 JCPDS, com simetria romboedral e pertencente ao grupo espacial $R3c$, o que está de acordo com os resultados encontrados na literatura.

Na amostra sem a substituição iônica, apesar da utilização da sinterização rápida e da otimização dos parâmetros de moagem, se observa a formação de diversas fases secundárias, que estão identificadas na Figura 5.2. Nas amostras com a substituição iônica observa-se que a formação de fases secundárias é bem menor, sendo alguns picos referentes a Fe_2O_3 e MnO_2 que são os pós precursores utilizados no processamento da amostra. Esses excessos podem ser devido a não homogeneização completa da amostra durante o processo de moagem de altas energias. A substituição iônica ajudou a obter um composto com menos fases indesejadas, mostrando a eficácia do método.

Observa-se também que para a substituição de 5% os átomos de Mn podem estar incorporados ao composto $BiFeO_3$ pois não aparecem picos referentes ao óxido de manganês.

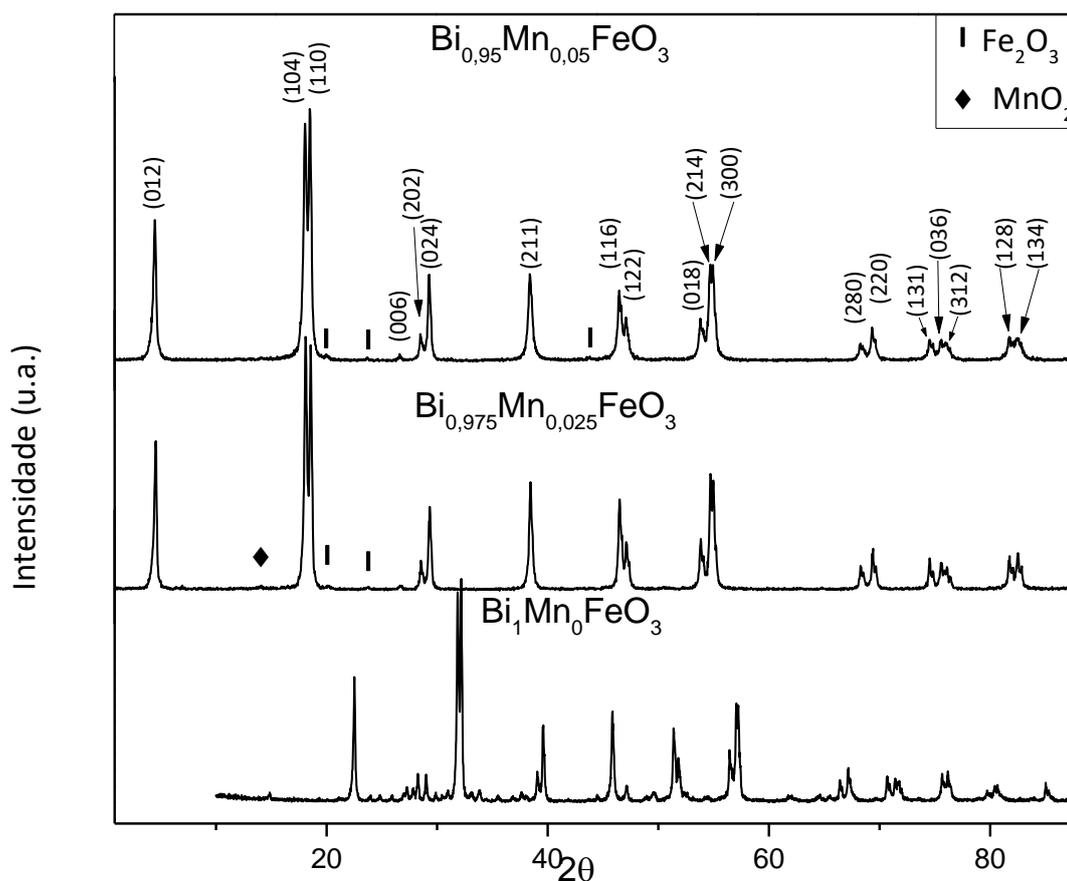


Figura 5.1: Difractogramas dos compostos $Bi_1Mn_0FeO_3$, $Bi_{0,975}Mn_{0,025}FeO_3$ e $Bi_{1-0,95}Mn_{0,05}FeO_3$ submetidos a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875°C.

A Figura 5.2 apresenta com mais detalhes o difratograma da amostra de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$; $x = 0$, sem a substituição de íons de manganês. Observa-se a formação das fases Fe_2O_3 identificado pela ficha 00-039-1346 JCPDS, Bi_2O_3 ficha 01-077-0374 JCPDS e $Bi_2Fe_4O_9$ ficha 01-072-1832 JCPDS e $Bi_{25}FeO_{40}$ ficha 01-078-1543 JCPDS. Os óxidos identificados no DRX são o óxido de bismuto (Bi_2O_3) que é o pó precursor utilizado para a preparação da amostra e o óxido de ferro na forma maghemita (γFe_2O_3), que já não é o mesmo óxido utilizado como precursor, isso acontece pelo fato dos óxidos de ferro ter mais de uma forma de organização e, portanto, durante o processo de síntese, ocorreu a formação da maghemita. O $Bi_2Fe_4O_9$ e o $Bi_{25}FeO_{40}$ são fases bastante reportadas na literatura durante o processo de obtenção do composto $BiFeO_3$ [4].

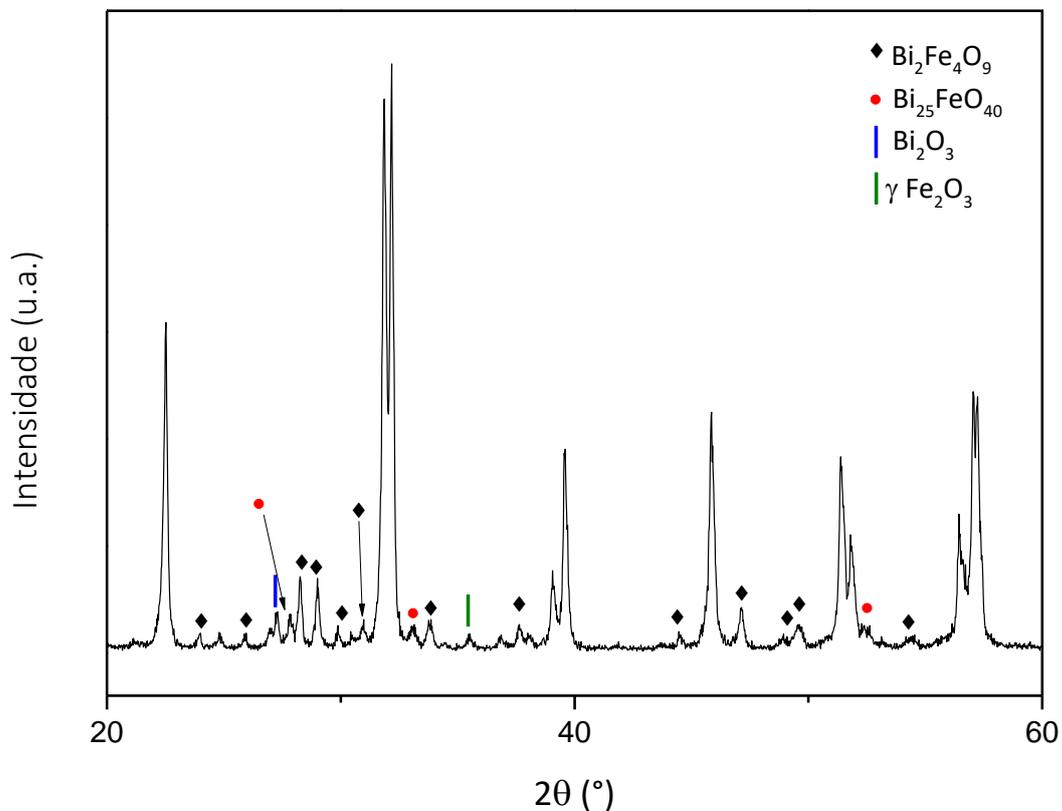


Figura 5.2: Difratograma do composto $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$; $x = 0$ submetido a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875 °C.

O composto $Bi_2Fe_4O_9$ do tipo *Mulita* tem simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pbam*, é um composto paramagnético [27] e tem temperatura de sinterização maior do que a temperatura de formação do $BiFeO_3$. $Bi_{25}FeO_{40}$ é um composto do tipo *Selenita* apresenta simetria cúbica de corpo centrado e pertence ao grupo espacial *I23* e também é paramagnético [28]. Outra fase identificada no difratograma é a maghemita (γFe_2O_3) que tem simetria tetragonal e pertence ao grupo espacial *P4132*.

5.2. Resistividade DC

Nas medidas de resistividade elétrica DC é possível observar grande diferença entre os resultados como mostra a Figura 5.3. O comportamento da resistividade com relação ao tempo é por conta de estarmos tratando de um circuito RC e então o capacitor é carregado, a

medida de resistividade deve ser aferida quando acontecer o carregamento completo e a curva de resistividade se estabilizar.

Observa-se que a substituição iônica fez com que a amostra apresentasse uma resistividade maior, sendo 495 MΩm para a substituição de 5% de manganês, 191 MΩm para a amostra com 2,5% de manganês e 137 MΩm para o composto sem a substituição iônica. Com a substituição dos íons de bismuto por íons de manganês não ocorre a diminuição do Fe_3^+ para o Fe_2^+ , pois a compensação da vacância de oxigênio é retirada dos íons de manganês, fazendo as amostras com substituição iônica apresentarem maior resistividade.

Na literatura é reportado valores da ordem de kΩ.m à temperatura ambiente para o $BiFeO_3$ sinterizado via *Spark-Plasma* sem tratamento térmico [1] e na ordem de MΩ.m após o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio também para a sinterização via *Spark-Plasma* [29], esse tratamento térmico em atmosfera de oxigênio compensa as vacâncias de oxigênio, tornando a amostra mais resistiva [29]. Os resultados obtidos nesse trabalho foram da ordem de MΩ.m como os apresentados no trabalho de R. Mazunder [29], mas ainda apresentam uma baixa resistividade comparada com o método de sinterização via *Spark-Plasma* seguida de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

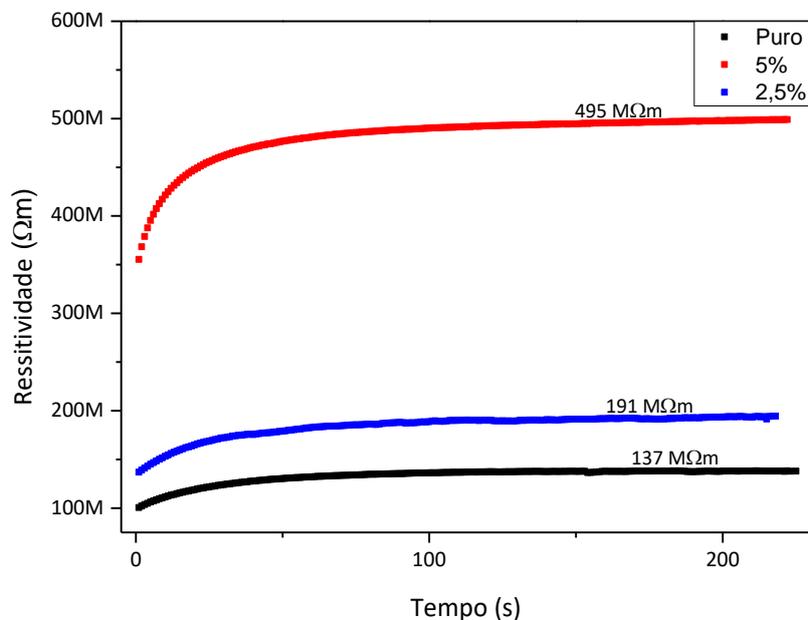


Figura5.3: Resistividades DC em função do tempo dos compostos $BiFeO_3$, $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ e $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ submetidos a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875°C.

2.3. Magnetometria de Amostra Vibrante

A partir da análise a curva de histerese magnética obtida para a amostra de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$; $x = 0$ observa-se que o comportamento obtido difere do encontrado na literatura, que nos traz que o composto $BiFeO_3$ é antiferromagnético, sendo assim, a curva de histerese magnética deveria apresentar um comportamento linear. Essa diferença pode ser por conta da formação das fases secundárias que foram identificadas nas análises de DRX.

Os compostos $Bi_2Fe_4O_9$ e $Bi_{25}FeO_{40}$ de acordo com a literatura [27, 28] são paramagnéticos, portanto o comportamento apresentado na nossa amostra não é devido a esses compostos, pois em compostos paramagnéticos a magnetização é linear. Outra fase identificada no DRX é a maghemita (γFe_2O_3), esse composto pode ser o responsável pela curva de histerese magnética da amostra analisada, uma vez que esta apresenta um comportamento ferrimagnético [30, 31], o que explica o comportamento apresentado pelo composto sem substituição iônica sintetizado neste trabalho.

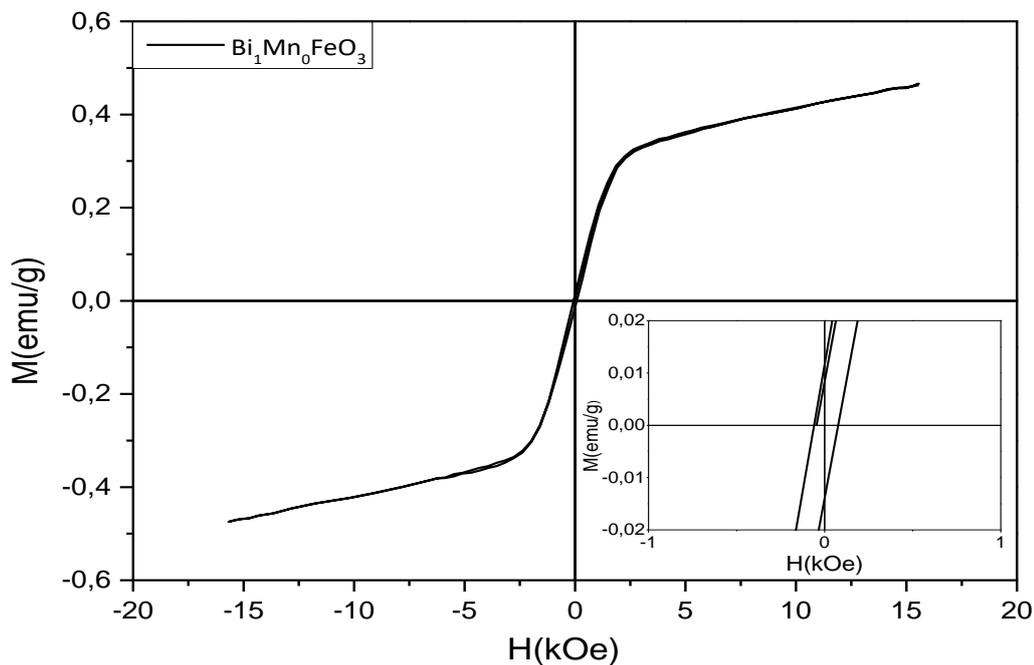


Figura 5.4: Histerese magnética, a temperatura ambiente, da amostra de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$; $x = 0$ submetidos a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875°C. Na inserção é

apresentado a ampliação da curva de histerese magnética para a determinação da magnetização remanescente e campo coercitivo.

Para as amostras com substituição iônica (Figura 5.5 e Figura 5.6) observa-se um aumento linear da magnetização, o que está de acordo com a literatura [2, 32], na qual é reportado que o composto $BiFeO_3$ apresenta um ordenamento de spins não colineares formando uma estrutura cicloidal, com spins se cancelando mutuamente, e, portanto, o composto é antiferromagnético à temperatura ambiente com magnetização macroscópica nula [2, 32].

Com relação à magnetização remanescente, M_R , das amostras com substituição iônica temos os valores de 3,5 *memu/g* para a substituição de 2,5% e 3,7 *memu/g* para a substituição de 5%, portanto observa-se o aumento da M_R com o aumento da concentração de manganês. Observa-se também que a substituição iônica faz com que o campo coercitivo, H_C , seja maior, sendo 380 e 450 *Oe* para as amostras com 2,5% e 5% respectivamente.

Outra análise feita do comportamento magnético é o valor da magnetização para campos magnéticos altos, as amostras com a substituição iônica nas porcentagens de 2,5 e 5 % apresentaram valor de 124 e 134 *memu/g* respectivamente, sendo observada pouca diferença entre eles.

Em um trabalho desenvolvido anteriormente no Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá [2], foi obtido o valor de 0,58 *memu/g* para a magnetização remanescente e 35 *Oe* para o campo coercitivo para amostras de $BiFeO_3$ obtido via moagem de altas energias e sinterização rápida seguida de choque térmico, comparando com os resultados obtidos nesse trabalho observa-se que a substituição iônica com íons de manganês faz com que ocorra um aumento na magnetização remanescente e no campo coercitivo, esse aumento pode ser explicado pelo aumento do ângulo de inclinação entre os spins responsáveis pelo ordenamento magnético .

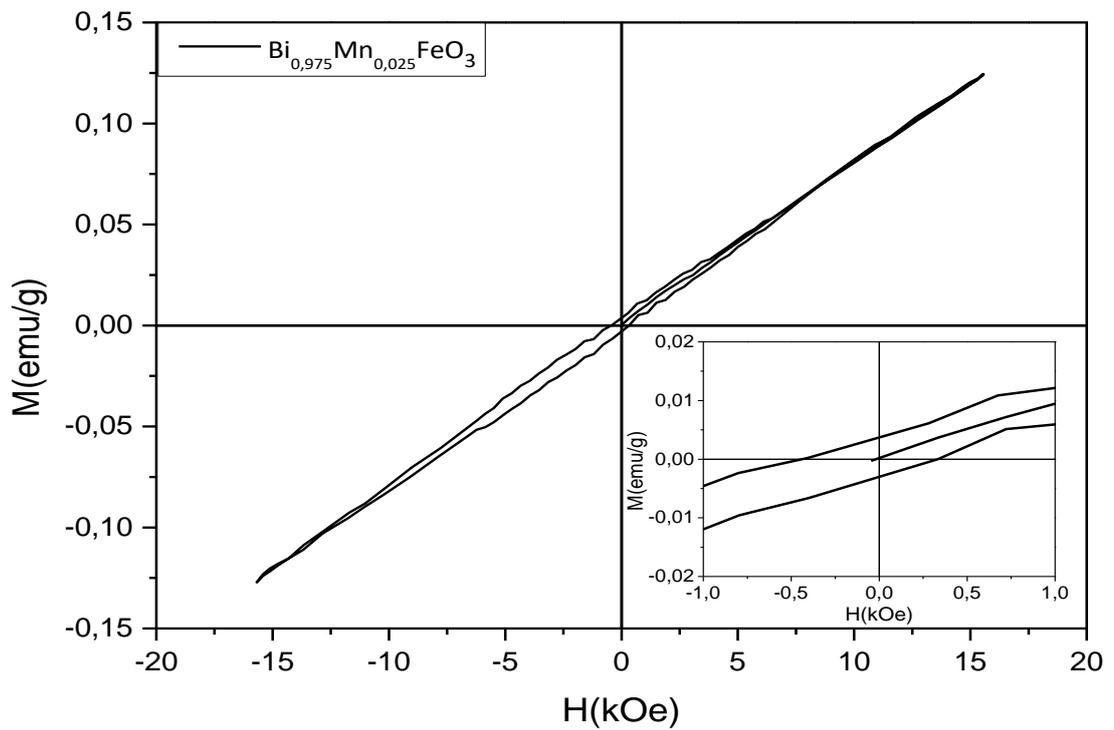


Figura 5.5: Histerese magnética, à temperatura ambiente, da amostra de $\text{Bi}_{0,975}\text{Mn}_{0,025}\text{FeO}_3$ submetidos a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875°C . Na inserção é apresentado a ampliação da curva de histerese magnética para a determinação da magnetização remanescente e campo coercitivo.

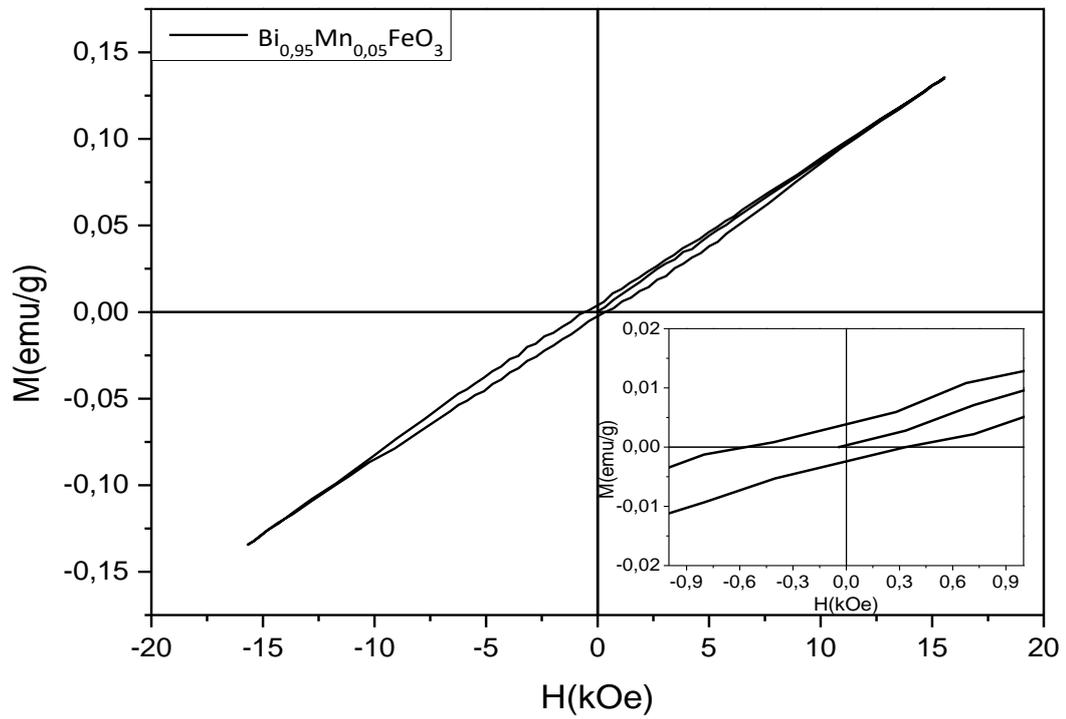


Figura 5.6: Histerese magnética, à temperatura ambiente, da amostra de $Bi_{0,975}Mn_{0,025}FeO_3$ submetidos a moagem em alta energia de 400 RPM por 12 horas e tratados termicamente por sinterização rápida na temperatura de 875°C. Na inserção é apresentado a ampliação da curva de histerese magnética para a determinação da magnetização remanescente.

6. Conclusão

Foram obtidos através de moagem de altas energias e sinterização rápida seguida de choque térmico os corpos cerâmicos das soluções sólidas de $Bi_{1-x}Mn_xFeO_3$ nas concentrações de $x = 0; 0,025$ e $0,05$ de manganês. Os pós cerâmicos obtidos foram caracterizados estruturalmente via difratometria de raio X (DRX), também foram realizadas medidas de resistividade elétrica DC em função do tempo e a caracterização magnética através da magnometria de amostra vibrante (VSM).

A caracterização estrutural utilizando DRX comprova a eficácia da rota utilizada na síntese do composto $BiFeO_3$ com simetria romboedral e pertencente ao grupo espacial $R3c$, porém, também foram identificadas fases secundárias, principalmente no composto sem a substituição iônica. Nas amostras com a substituição iônica observam-se uma menor quantidade dessas fases, isso porque a substituição iônica é uma alternativa para obter o composto monofásico.

Nas medidas de resistividade, o composto com maior concentração de manganês apresenta resistividade cerca de 4 vezes maior que o composto puro, o que está de acordo com o esperado, pois com a substituição iônica as vacâncias de oxigênio que aparecem durante o processo de síntese são compensadas com os íons de manganês, com isso não ocorre a redução do átomo Fe_3^+ para o Fe_2^+ , tornando a amostra mais resistiva. Há um grande interesse tecnológico por composto $BiFeO_3$ mais resistivo, isso porque seria possível utilizar suas propriedades ferroelétricas sem que o mesmo apresente condução de portadores de carga, ou seja, orientar os dipolos elétricos sem que o material conduza eletricidade.

A partir das análises das curvas de histerese magnéticas obtidas através de VSM conclui-se que o aparecimento da fase γFe_2O_3 fez com que o composto sem a substituição iônica apresentasse um comportamento não linear, impossibilitando a comparação das amostras com substituição iônica com relação à magnetização remanescente e campo coercitivo. As duas amostras com a substituição iônica apresentam uma resposta linear na magnetização, o que é característico de um material antiferromagnético, com relação ao campo coercitivo e magnetização remanescente houve pouca diferença entre as duas amostras, isso se deve ao fato de que o átomo responsável pela magnetização na ferrita de bismuto é o ferro e a substituição iônica aconteceu no sítio de bismuto.

Referências

- [1] E. A. Volnistem, "Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do composto BiFeO₃ nanoestruturado e sinterizado via Spark-Plasma," Trabalho de Conclusão de Curso, Maringá, 2016.
- [2] G. S. Dias, "Mecanossíntese e Caracterização de Cerâmicas de Bi(1-x)La(x)FeO₃ Obtidas por Diferentes Rotas de Sinterização," Dissertação de Mestrado, Maringá, 2010.
- [3] A. W. Aziz e N. H. M. Kaus, "Structural, Morphological, and optical properties of Mn-doped BiFeO₃ nanoparticle-bases polysaccharides," Penang - Malaysia.
- [4] A. J. Mincache, "Síntese e Estudo de Propriedades Ferroicas do Sistema Bi(1-x)Nd(x)Fe(1-y)Co(y)O₃," Dissertação de Mestrado, Maringá, 2014.
- [5] N. W. Ashcroft e D. M. N, Física do Estado Sólido, Cengage Learning, 2011.
- [6] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, LTC, 2006.
- [7] A. F. Padilha, Materiais de Engenharia, Hemus.
- [8] I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus, Introdução à Física do Estado Sólido, Livraria da Física, 2011.
- [9] J. F. D. F. Araújo, "Construção de um Magnetômetro Hall para Caracterização de Partículas Magnéticas Utilizadas em Ensaios Emunológicos," Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2009.
- [10] W. D. C. Junior e D. G. Rethwisch, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, LTC, 2013.
- [11] G. A. P. Ribeiro, "As Propriedades Magnéticas da Matéria: Um Primeiro Contato," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22 no. 3, pp. 299 - 305, 2000.
- [12] L. C. A. B. d. Pinto, "Materiais Magnéticos e suas Aplicações," Dissertação de Mestrado, Porto, 2009.
- [13] J. A. M. Cagigas, "Síntese e Caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd)," Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2009.
- [14] G. S. Dias, "Highly Resistive Fast-Sintered BiFeO₃ Ceramics," Vols. %1 de %2174, 43-49, 2016.
- [15] J. S. Sousa, "Síntese e Caracterização de Corpos Cerâmicos Altamente Densos do Composto (0,6)BiFeO₃-(0,4)PbTiO₃+30%La," Dissertação de Mestrado, 2016.
- [16] L. M. Dutra, "Síntese de Pós de BiFeO₃," Trabalho de Conclusão de Curso, Florianópolis, 2007.
- [17] "disponível: <https://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/multifunctional-characteristics-of-b-site-substituted-bifeo3-films>," em 07/12/2017.
- [18] T. Carvalho e P.B.Tavares, "Synthesis and Thermodynamic Stability of Multiferroic BiFeO₃," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3984 - 3986, 2008.
- [19] V. Freitas, H. Grande, S. d. Medeiros, I. Santos, L. Cótica e A. Coelho, "Structural, Microstructural and Magnetic Investigations in high-energy ball milled BiFeO₃ and Bi(0.95)Eu(0.05)FeO₃ powders," *Journal os Alloys and Compounds*, vol. 461, pp. 48 - 52, 2008.
- [20] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, 46, 2001.

- [21] L. V. Vlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, 1920.
- [22] “disponível em: <http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>,” 07/12/2017.
- [23] I. A. Santos e E. M. Giroto, “Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente,” vol. 25, nº No 4, 639-647, 2002.
- [24] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuchi, “Técnicas de Magnetometria,” vol. 22, nº no. 3, 2000.
- [25] M. d. S. Silva, “Estudo das Propriedades Magnéticas das Ferritas $Zn(x)Mg(1-x)Fe_2O_4$ Sintetizadas pelo Método da Reação de Combustão,” Dissertação de Mestrado, UFG - Goiânia, 2010.
- [26] S. Foner, “The Vibrating Sample Magnetometer: Experiences of a Volunteer (invited),” vol. 79, nº No. 8, 4739 - 4745, 1996.
- [27] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He e W. Chen, “Synthesis and characterization of $Bi_2Fe_4O_9$ powders,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 128, pp. 388 - 391, 2011.
- [28] R. Köferstein, T. Buttlar e S. G. Ebbinghaus, “Investigations on $Bi_2Fe_4O_9$ Powders Synthesized by Hydrothermal and Combustion-like Processes,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 217, pp. 50 - 56, 2014.
- [29] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya e A. Sen, “Spark Plasma Sintering of $BiFeO_3$,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 555 - 559, 2009.
- [30] L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris e M. C. Pereira, “Óxidos de Ferro e Suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão,” *Química Nova*, vol. 36, nº 1, pp. 123 - 130, 2013.
- [31] A. P. Dutta, A. Manivannan, M. Seehra, N. Shah e G. Huffaman, “Magnetic Properties of Nearly Defect-free Maghemite Nanocrystals,” *Physical Review*, vol. B 70, 2004.
- [32] G. Catalan e J. F. Scott, “Physics and Applications of Bismuth Ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1 - 23, 2009.
- [33] G. d. C. P. d. A. Pessoto, “Propriedades Magnéticas de Filmes nanoestruturados de $FeRh$ e FeJ/Fe ,” Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2014.
- [34] E. E. E. Velez, “Síntese e Estudo das Propriedades Estruturais, Morfológicas e Elétricas do Composto $Bi_2Fe_4O_9$ e suas Potenciais Aplicações,” Dissertação Mestrado, Santo André - SP, 2016.