

Universidade Estadual de Maringá



Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Anuar José Mincache

**Estudos de Propriedades Ferroicas e
Multiferroicas em Cerâmicas Baseadas no
 BiFeO_3**

Maringá

Fevereiro de 2018

Universidade Estadual de Maringá



Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Programa de Pós-graduação em Física

Anuar José Mincache

**Estudos de Propriedades Ferroicas e
Multiferroicas em Cerâmicas Baseadas no
 BiFeO_3**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Fernando Cótica, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor.

Maringá
Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

M663e Mincache, Anuar José
Estudos de propriedades ferroicas e
multiferroicas em cerâmicas baseadas no BiFeO₃ /
Anuar José Mincache. -- Maringá, 2018.
138 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Departamento de Física, Centro de Ciências
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Cerâmicas. 2. BiFeO₃. 3. Magnetoelétrico não-
linear - Acoplamento. I. Cótica, Luiz Fernando,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá.
Departamento de Física. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.412

Mariza Nogami
CRB 9/1569

ANUAR JOSÉ MINCACHE

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES FERROICAS E MULTIFERROICAS EM CERÂMICAS
BASEADAS NO BiFeO_3**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 28 de fevereiro 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas
Universidade Estadual do Centro-Oeste e
Programa de Pós-Graduação em Física/UEM

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho a minha amada e
bela esposa.

Agradecimentos

A Deus, por sua paciência, suas leis, seu amor e esperança, por criar planetas e galáxias tão grandes e ainda assim se importar conosco, seres tão pequenos e em evolução.

Ao meu orientador Dr. Luiz Fernando Cótica, pelo seu companheirismo e comprometimento comigo e seus orientandos. Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pela sua integridade profissional e moral. Ao professor Dr. Breno Ferraz pela disposição e vontade, e aos professores da Universidade de Santo Antonio do Texas–EUA, Dr. Bhalla e Dra. Ruyan pela honra de fazer parte de um grupo de cientistas tão respeitados e pessoalmente tão íntegros. Aos doutorandos Rafael da Silva (Dexter), Odair Gonçalves de Oliveira e Eduardo Volnistem por seus respectivos conhecimentos e também aos colegas de laboratório que trabalham duramente fazendo seu melhor. Agradeço também a pós-graduação e o departamento de física por todos os trabalhos prestados a mim e por todos que trilharam este mesmo caminho.

Quero agradecer as instituições de fomento à pesquisa, CAPES, CNPq e a Fundação Araucária, como também ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá.

Aos meus irmãos Alan, Deividy e minha cunhada-irmã Adriana, vou ainda mais longe porque tenho vocês ao meu lado.

Aos meus pais, Nelson e Silene pelos sacrifícios em prol dos filhos: vocês fizeram a diferença e me tornaram menos pequeno.

E por fim e certamente a pessoa que esta ao meu lado em todos os momentos... tendo fé, paciência e esperança, minha amada esposa Angélica, que sem sombra de dúvida é o anjo em carne e osso que veio para terra, que me orienta e está sempre em meus pensamentos...

“Não é o ângulo reto que me atrai, nem a linha reta, dura, inflexível, criada pelo homem. O que me atrai é a curva livre e sensual, a curva que encontro nas montanhas do meu país, no curso sinuoso dos seus rios, nas ondas do mar, no corpo da mulher amada. De curvas é feito todo o universo, o universo curvo de Einstein”.

As Curvas do Tempo
Oscar Niemeyer

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas cerâmicas de composição $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ com $x = 0,025, x = 0,05, x = 0,075, x = 0,10, x = 0,15, x = 0,20, y = 0,005, y = 0,015$ e $y = 0,020$. Os resultados dos refinamentos estruturais mostraram que a maioria das amostras cristalizaram na simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$. Em relação à microestrutura, obteve-se grãos na forma de cubos e paralelepípedos e em alguns casos com poros devido a sinterização. Medidas dielétricas foram realizadas para se estudar o comportamento das propriedades dielétricas das amostras em função da frequência da tensão aplicada e da temperatura. Pode-se observar efeitos de relaxação na cerâmica com Nd15%. Quando se faz substituição com cobalto no sítio do ferro o sistema parece ficar mais estável, isto é, comportamentos menos condutivos. Para as medidas magnéticas, observaram-se comportamentos antiferromagnéticos para as amostras contendo apenas a substituição por neodímio e para as medidas contendo apenas cobalto e simultaneamente os dois elementos, houve curvas de magnetização características de um estado ferromagnético fraco. Para as medidas do efeito magnetoelétrico, observou-se que os coeficientes magnetoelétricos são de segunda ordem. Para as medidas dielétricas e impedância elétrica sob ação de um campo magnético externo, existe uma variação da resposta dielétrica real, da tangente de perda e da impedância elétrica. Em todos os sistemas, a medida que se aumentou a intensidade do campo magnético DC ocorreu um ganho nos valores tanto da variação da constante dielétrica, assim como a variação da impedância elétrica, em outras palavras quanto maior a intensidade do campo magnético, maior é sua resposta. Também houveram variações significativas com a mudança da frequência do campo magnético AC.

Palavras chave: Cerâmicas, BiFeO_3 , Efeito magnetoelétrico não-linear.

Abstract

In this work, ceramics of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ compositions were synthesized with $x = 0,025, x = 0,05, x = 0,075, x = 0,10, x = 0,15, x = 0,20, y = 0,005, y = 0,015$ and $y = 0,020$. The structural refinement results showed that most of the samples crystallized in a rhombohedral symmetry with space group $R3c$. In relation to the microstructure, grains were obtained in the form of cubes and parallelepipeds and in some cases with pores due to sintering. Dielectric measurements were performed to study the behavior of the dielectric properties as a function of the frequency of the applied voltage and the temperature. It was possible to observe relaxation effects on ceramic with Nd15%. When cobalt substitution is substituted at the iron site the system seems to be more stable, i. e., becomes less conducive. For the magnetic measurements, antiferromagnetic behaviors were observed for the samples containing only the neodymium substitution and, for the measurements containing only cobalt and simultaneously both the elements, there were characteristic magnetization curves of a weak ferromagnetic state. For measurements of the magnetoelectric effect, it was observed that the magnetoelectric coefficients are of second order. For measures and electric impedance under the action of an external magnetic field, there is a variation of the real dielectric response, the loss tangent and the electrical impedance. In all systems, as the DC magnetic field strength increased a gain in both the values of the dielectric constant variation, as well as the variation of the electrical impedance. In other words, the greater the intensity of the magnetic field, the greater your response. There were also significant variations with of the magnetic field AC.

Key words: Ceramics, BiFeO_3 , non-linear magnetoelectric effect.

Lista de Figuras

1.1	Estrutura $R3c$ do BiFeO_3	7
1.2	Cicloide da estrutura antiferromagnética de BiFeO_3 . Adaptado da referência [1].	8
2.1	(a) Orientação dos momentos magnéticos e (b) curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado de um material no estado paramagnético.	12
2.2	(a) Alinhamento dos momentos de dipolo magnético, (b) magnetização em função do campo externo aplicado, onde observa-se a presença da histerese magnética, característica de materiais ferromagnéticos.	13
2.3	(a) Alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético e (b) magnetização em função do campo magnético externo para materiais antiferromagnéticos.	14
2.4	(a) Alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura evidenciando a temperatura crítica para um material ferrimagnético.	14
2.5	Interação de supertroca.	15
2.6	Quatro tipos de ordenamentos antiferromagnéticos.	16
2.7	Spins inclinados no ferromagnetismo fraco.	17
2.8	Diagrama esquemático do circuito equivalente utilizado para medidas de propriedades dielétricas de materiais.	20
2.9	Representação de um dipolo elétrico sob a influência de um campo elétrico.	22
2.10	Parâmetros de ordem e acoplamento entre eles em um material multiferróico.	24
3.1	Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante	27
3.2	Varição da constante dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie.	28
3.3	Gráfico $\mathbf{P} \times \mathbf{E}$ para um material paraelétrico.	29
3.4	Ciclo de histerese $\mathbf{P} \times \mathbf{E}$ de um material ferroelétrico.	30
3.5	Diagrama de Cole-Cole (impedância Z'' versus Z').	30
3.6	Circuito esquemático utilizado para a medida magnetoelétrica.	32

3.7	Esquema utilizado para medida magnetodielétrica e magnetoeletroimpedância, substituindo o amplificador <i>lock-in</i> pela ponte RLC.	37
3.8	Curvas esquemáticas que ilustram a constante de acoplamento magnetodielétrico $g(q)$ (linha contínua), calculada supondo <i>spin</i> e fonôn, juntamente com as funções de correlação <i>spin-spin</i> para a ordem ferromagnética (linha pontilhada) e ordem antiferromagnética (linha tracejada). Adaptado da Ref. [2].	41
4.1	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd2,5%.	49
4.2	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%.	49
4.3	Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Nd7,5%.	50
4.4	Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Nd10%.	50
4.5	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd15%.	51
4.6	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%.	51
4.7	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Co1%.	53
4.8	Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Co1,5%.	54
4.9	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Co2%.	54
4.10	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co1%.	55
4.11	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co1%.	56
4.12	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co1%.	56
4.13	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co1,5%.	58
4.14	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co1,5%.	58
4.15	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co1,5%.	59
4.16	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co2%.	60
4.17	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co2%.	61
4.18	Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co2%.	61
4.19	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fratura das amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.	64
4.20	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.	66
4.21	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.	67

4.22	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.	68
4.23	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.	70
4.24	Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	73
4.25	Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	75
4.26	Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	76
4.27	Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	77
4.28	Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	79
4.29	Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%.	80
4.30	Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Co1%, Co1,5% e Co2%.	81
4.31	Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.	82
4.32	Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.	83
4.33	Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.	84
4.34	Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.	86
4.35	Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Co1%, Co1,5% e Co2% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.	88
4.36	Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.	89
4.37	Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.	90

4.38	Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.	91
4.39	Variação da constante dielétrica para o sistema Nd2,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (b) 3345 Oe, (c) 5610 Oe, (d) 8030, respectivamente.	93
4.40	Medidas de variação da tangente de perda para o sistema Nd2,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe, (d) 8030 Oe, respectivamente.	93
4.41	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	94
4.42	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	95
4.43	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd7,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	96
4.44	Medida de variação da tangente para o sistema com Nd7,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	96
4.45	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	97
4.46	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	97
4.47	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd15% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	98
4.48	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd15% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	98
4.49	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	99
4.50	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	99

4.51	Variação da constante dielétrica para o sistema com Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	100
4.52	Medida de variação da tangente de perda para sistema com Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	100
4.53	Variação da constante dielétrica para o sistema com Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	101
4.54	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	101
4.55	Variação da constante dielétrica para o sistema com Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	102
4.56	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	102
4.57	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	103
4.58	Medida de variação da tangents de perda para o sistema com Nd5%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	103
4.59	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	104
4.60	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	104
4.61	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	105
4.62	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	105
4.63	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	106

4.64	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd5%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	106
4.65	Medida da variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	107
4.66	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	107
4.67	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	108
4.68	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	108
4.69	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	109
4.70	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd5%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	109
4.71	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	110
4.72	Medida de variação da tangente para o sistema com Nd10%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	110
4.73	Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	111
4.74	Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.	111
4.75	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd2,5%.	114
4.76	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%.	114
4.77	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd7,5%.	115

4.78	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%.	115
4.79	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd15%.	116
4.80	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%.	116
4.81	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co1%.	117
4.82	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co1,5%.	118
4.83	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co2%.	118
4.84	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co1%.	119
4.85	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co1%.	119
4.86	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co1%.	120
4.87	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co1,5%.	121
4.88	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co1,5%.	121
4.89	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co1,5%.	122
4.90	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co2%.	122
4.91	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co2%.	123
4.92	Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co2%.	123

Lista de Tabelas

4.1	Tipo de sinterização.	46
4.2	Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para todas as amostras com substituição de neodímio.	52
4.3	Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Co1%, Co1,5% e Co2%.	55
4.4	Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.	57
4.5	Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.	59
4.6	Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.	62

Lista de Abreviaturas e Siglas

DC	Campo Magnético continuo
AC	Campo Magnético alternado
$R3c$	Simetria romboédrica e grupo espacial
ME	Magnetoelétrico
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiv
1 Introdução	2
1.1 Objetivos	5
1.1.1 Roteiro da Tese	5
1.2 Breve revisão sobre o BiFeO_3	6
1.2.1 Substituições nos sítios A e B na perovskita BiFeO_3	6
2 Fundamentos teóricos	9
2.1 Propriedades magnéticas da matéria	9
2.2 Conceitos de Magnetismo	10
2.3 Classificação dos materiais magnéticos	11
2.3.1 Paramagnetismo	11
2.3.2 Ferromagnetismo	12
2.3.3 Antiferromagnetismo	13
2.3.4 Ferrimagnetismo	14
2.4 Interação de Supertroca	15
2.5 Propriedades dielétricas da matéria	17
2.5.1 Dielétrico	17
2.6 Capacitores	20
2.7 Dipolo elétrico	21
2.8 Fenômeno da magnetoeletricidade	23

3	Ordenamentos ferroicos e multiferroicos	25
3.1	Medidas magnéticas	25
3.2	Medidas ferroelétricas	27
3.3	Medidas de espectroscopia de impedância	30
3.4	Medidas magnetoelétricas	32
3.4.1	Acoplamento magnetoelétrico	33
3.4.2	Mecanismos para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo .	34
3.4.3	Acoplamento magnetoelétrico intrínseco	34
3.4.4	Acoplamento magnetoelétrico não-linear	35
3.5	Medidas magnetodielétricas	37
3.6	Comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético .	41
4	Métodos, técnicas, resultados e discussões	44
4.1	Processamento das cerâmicas	44
4.2	Difratometria de raios X	48
4.2.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	48
4.2.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	52
4.2.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	55
4.2.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	57
4.2.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	60
4.3	Caracterização microestrutural (MEV)	63
4.3.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	64
4.3.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	66
4.3.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	67
4.3.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	68
4.3.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	69
4.4	Caracterização Dielétrica	70
4.4.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	71
4.4.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	74
4.4.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	75
4.4.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	76
4.4.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	78
4.5	Caracterização Magnética	79
4.5.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	80
4.5.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	81
4.5.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	81
4.5.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	82
4.5.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	83
4.6	Caracterização Magnetoelétrica	84

4.6.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	85
4.6.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	87
4.6.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	88
4.6.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	89
4.6.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	90
4.7	Caracterização Magnetodielétrica	92
4.7.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	92
4.7.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	99
4.7.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	102
4.7.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	105
4.7.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	108
4.8	Comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético .	113
4.8.1	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	113
4.8.2	$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	117
4.8.3	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	118
4.8.4	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	120
4.8.5	$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	122
5	Conclusão	125
A	Produções bibliográficas	127
A.1	Artigos completos publicados em periódicos	127
A.2	Artigos aceitos em periódicos	127
A.3	Resumos publicados em anais de eventos	127
A.4	Doutorado sanduíche	128
A.5	Prêmios	128
	Referências Bibliográficas	131

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho estudou-se três fenômenos que combinam as propriedades magnéticas e elétricas, sendo: O efeito magnetoelétrico, magnetodielétrico e comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético externo. Alguns pontos históricos e sua origem são colocados para entender um pouco do que vem sendo pesquisado até os dias atuais. Mas antes de entrarmos diretamente no que significa cada fenômeno, iniciaremos falando um pouco desses materiais e sua representatividade em vários segmentos da ciência e tecnologia.

A demanda crescente por dispositivos eletrônicos com alto desempenho e com maior versatilidade tem sido alvo de estudos e desenvolvimento de novos materiais que possam integrar duas ou mais propriedades físicas de alto interesse tecnológico. Materiais que possuem essas características passaram a ser chamados de materiais multifuncionais ou materiais ativos/inteligentes [3]. A inovação tecnológica presente nos dias atuais, e tal desenvolvimento exige desses materiais maiores multi-funcionalidades em menor volume [4, 5]. A busca pela miniaturização desses dispositivos assim como a necessidade de elementos de armazenamento de dados mais densos e rápidos levou a um aumento significativo no interesse pelos materiais multiferroicos, já que com estes materiais um único dispositivo pode realizar mais de uma tarefa.

Para uma melhor compreensão, uma breve explicação das propriedades decorrente que apareceram nas sessões posteriores será abordada neste capítulo, tendo a primeira como a impedância elétrica. Esta vem sendo realizada a muito tempo para caracterizar o com-

portamento dielétrico de materiais e também muito útil para descrever a condutividade elétrica de materiais e misturas de materiais cerâmicos.

Outro é o estudo da impedância elétrica em função do campo magnético externo, este por sua vez teve seu início de pesquisa em 1935 [6]. Porém, como os estudiosos da época não obtiveram uma explicação teórica clara e um modelo confiável, este estudo foi deixado de lado por algumas décadas, vindo a ser retomado anos mais tarde. Só em 1994 foi anunciada a descoberta dessa propriedade [7, 8]. A impedância elétrica sob ação de um campo magnético externo pode ser entendida como a variação da impedância elétrica complexa de uma amostra ferromagnética quando submetida a um campo magnético DC. A mudança na impedância está intimamente ligada à variação da permeabilidade magnética para diferentes campos e frequências da corrente.

O estudo magnetodielétrico, também conhecido como magnetocapacitância, possui um forte acoplamento entre graus de liberdades magnético e elétrico, ou seja, o fenômeno ocorre causando uma variação na constante dielétrica induzido por um campo magnético. Materiais com propriedades magnéticas e ferroelétricas na mesma fase são particularmente interessantes por apresentarem possibilidades de aplicações das duas propriedades simultaneamente. Neste contexto, materiais multiferroicos magnetoelétricos têm sido de grande interesse, pois apresentam diferentes ordenamentos ferroicos, como ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade [9–11].

O acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas abre um novo grau de liberdade no desenho de dispositivos, o que levou há um aumento nas pesquisas no campo dos materiais multiferroicos. Tais aplicações incluem a habilidade de armazenar e ler dados magneticamente devido à aplicação de um campo elétrico [9], a criação de memórias de quatro estados (polarização *up* e *down* e magnetização *up* e *down*) [12], uma nova geração de sensores magnéticos [13] constituindo-se uma nova revolução em termos de dispositivos de armazenamento de informação. Os materiais magnetoelétricos iniciou por volta da década de 60, no entanto, somente nos últimos 15 anos, para se ter uma ideia o termo magnetoelétrico na *Web Of Science* em 2004 já havia 1041 citações. Logo as pesquisas nessa área se intensificaram devido às perspectivas de novas composições e

arranjos de materiais que apresentam potencialidade de aplicações [14, 15].

O material de estudo base para este trabalho é a perovskita ferrita de bismuto ou BiFeO_3 considerada um material com acoplamento elétrico e magnético denominado magnetoelétrico, isto é, um multiferroico muito estudado por inúmeros pesquisadores. Muito se estuda sobre a origem de suas propriedades e recentemente uma nova teoria sobre a origem da ferroeletricidade vem sendo adotada: que a ferroeletricidade não vem do Fe^{+3} como nas perovskitas ferroelétricas comuns, mas do Bi^{+3} que induz um deslocamento do centro de carga devido a um par de elétrons quimicamente inativos na camada $6s^2$ [16, 17]. Este par de elétrons desloca o átomo de Bi que, por sua vez desloca os átomos de Fe, deslocando o centro de carga e gerando a polarização. O que é particular no BiFeO_3 são as temperaturas de transição elétrica e magnética, pois estão acima da temperatura ambiente ($T_C = 1110 \text{ K}$, $T_N = 650 \text{ K}$). Esse fato o torna um ótimo candidato para desenvolvimento de aplicações. Um dos grandes desafios com este composto é a instabilidade do átomo de Bi no processo térmico, isto é, na sinterização do material, e a criação de impurezas que aumentam a condutividade, mascarando o fenômeno da ferroeletricidade [18, 19]. Outro problema é o ordenamento magnético, o qual é antiferromagnético tipo G com um acoplamento cicloidal de spins ao longo da rede, que inibe o composto de ter alguma magnetização remanescente e, portanto, de apresentar o efeito magnetoelétrico linear [20, 21].

Na tentativa de gerar uma magnetização efetiva ou quebrar o acoplamento cicloidal neste composto alguns experimentos têm sido realizados. Talvez o mais destacado dos últimos anos seja a substituição de íons de Bi^{+3} por átomos de terras raras diamagnéticas R^{+2} ou R^{+3} [22–26]. Esta substituição induz uma magnetização remanescente e conserva o ordenamento ferroelétrico, possibilitando o efeito magnetoelétrico linear. Esta magnetização não nula é atribuída a quebra do ordenamento cicloidal de *spins* que, afinal, é o que impede este sistema de apresentar efeito magnetoelétrico.

Neste trabalho estudou-se corpos cerâmicos do composto com adição de neodímio e cobalto nos sítios do bismuto e ferro respectivamente. Nanopartículas com proporções estequiométricas de acordo com os compostos desejados foram processadas. Com um dos

focos de aplicação destes materiais, serão estudados os acoplamentos magnetoelétrico, magnetodielétrico e impedância elétrica em função do campo magnético. Os estudos serão conduzidos variando-se a temperatura, a frequência, as intensidades dos campos e a concentração dos compostos. A partir de medidas da permissividade dielétrica e de impedância elétrica na presença de campos magnéticos AC e DC e da medida direta do efeito magnetoelétrico. Pretende-se otimizar os materiais para a aplicação dos mesmos como exemplo prático os sensores de campo magnético e armazenamento de memórias. Ainda, visando estudos fundamentais, pretende se explicar a origem dos efeitos observados.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal, estudar os graus de liberdade entre a eletricidade e o magnetismo, chamados de acoplamento magnetoelétrico não-linear, magnetodielétrico e medida de impedância elétrica em função de um campo magnético externo. O material de estudo base é o BiFeO_3 , sendo que o sistema processado foi $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)$ com $x = 0,025$, $x = 0,05$, $x = 0,075$, $x = 0,10$, $x = 0,15$, $x = 0,20$, $y = 0,005$, $y = 0,015$ e $y = 0,020$.

1.1.1 Roteiro da Tese

A tese esta subdividida em cinco capítulos. No Capítulo 1 será apresentada a introdução e uma breve revisão bibliográfica sobre a ferrita de bismuto e elementos utilizados. No capítulo 2, é apresentado os fundamentos teóricos das propriedades elétricas e magnéticas. No capítulo 3 é apresentado os fundamentos teóricos das propriedades ferroicas e multiferroicas. No capítulo 4, apresenta-se os métodos, técnicas, resultados, discussões, metodologia de preparação das amostras. E finalmente no capítulo 5, as conclusões. O primeiro passo deste trabalho é sintetizar o material que depois de prontas terão o formato de pequenos discos. O composto base é o BiFeO_3 , com substituições de bismuto por neodímio e ferro por cobalto. No total dezoito cerâmicas com diferentes estequiometrias foram processadas. Sendo seis substituições somente por neodímio, três substituições ape-

nas por cobalto e nove substituições simultâneas tanto com neodímio assim como para o cobalto. Depois de todas as cerâmicas prontas, iniciaram-se as caracterizações estrutural, elétricas e magnéticas. A sequência das caracterizações foram: difração de raio x, microscopia eletrônica de varredura, caracterização dielétrica, medidas de magnetometria de amostra vibrante, medidas de coeficiente magnetoelétrico não-linear, magnetodielétrico e impedância elétrica sob ação de um campo magnético externo.

1.2 Breve revisão sobre o BiFeO_3

1.2.1 Substituições nos sítios A e B na perovskita BiFeO_3

A ferrita de bismuto, BiFeO_3 , é conhecida a algumas décadas como um material que possui ordenamentos magnético e ferroelétrico simultaneamente em uma larga faixa de temperatura. Contudo, pesquisas preliminares concluíram que este composto não era promissor para aplicações em dispositivos por causa de sua baixa polarização espontânea e baixa magnetização em temperatura ambiente [27]. Entretanto, devido a novos experimentos que demonstraram uma série de possibilidades por causa da descoberta de novas propriedades magnéticas e elétricas em compostos baseados no BiFeO_3 voltaram a ser estudados com mais cuidado. A ferrita de bismuto, em temperatura ambiente, apresenta uma estrutura perovskita romboédrica distorcida, pertencente ao grupo espacial $R3c$ [28]. Sua estrutura cristalina é disposta de forma que os íons Bi^{3+} são posicionados formando planos com um conjunto de octaedros FeO_6^{6+} entre estes planos. O íon Fe^{3+} está situado no interior dos octaedros e é responsável pelo magnetismo. A figura 1.1 representa uma célula unitária de BiFeO_3 .

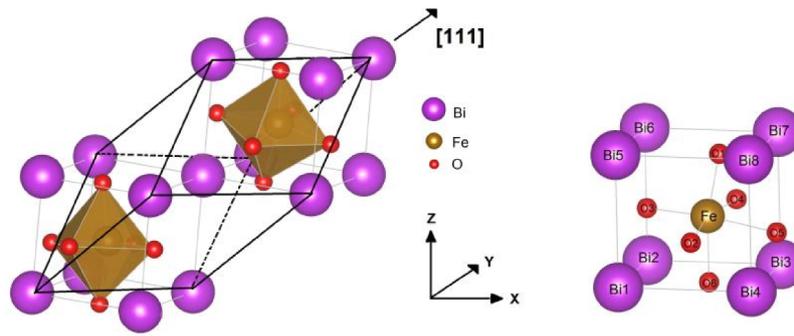


Figura 1.1: Estrutura $R3c$ do BiFeO_3 .

Um dos problemas do BiFeO_3 , mostrado por diversos autores, é a baixa resistividade da amostra à temperatura ambiente quando na forma de corpos cerâmicos [29]. Tornando difícil a observação do ciclo de histerese, pois a alta condutividade mascara as propriedades ferroelétricas do sistema [29]. Alguns autores apresentam como alternativas a essa condutividade a substituição parcial do íon Bi^{3+} por alguns cátions de terra raras, como: La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , para reduzir a condução e eliminar as vacâncias de oxigênio que degradam as propriedades ferroelétricas [29,30]. Seguindo esses estudos mencionados anteriormente, neste trabalho processou-se o sistema BiFeO_3 , substituindo parcialmente os átomos de bismuto por átomos de neodímio com intuito de diminuir a condutividade desse composto, buscando uma melhor resposta ferroelétrica do sistema. Em um segundo estágio substituímos átomos de ferro por átomos de cobalto, com o objetivo de aumentar a magnetização e o acoplamento magnetoelétrico.

Como será mostrado na sessão adiante, o BiFeO_3 , tem um ordenamento antiferromagnético do tipo G, isto é, cada spin do seu ferro Fe^{3+} é cercado por seis spins antiparalelos de átomos de ferros que estão em sua vizinhança. Seus spins apresentam um momento magnético fraco por não serem colineares, resultado do acoplamento magnetoelétrico. Na ferrita de bismuto, mesmo existindo um momento magnético local, este por sua vez tem estrutura de partes superiores denominada cicloide de spins colossal de sub-redes antiferromagnético ordenada como mostra a figura 1.2. O período de repetição desta cicloide é da ordem de 62 – 64 nm [1].

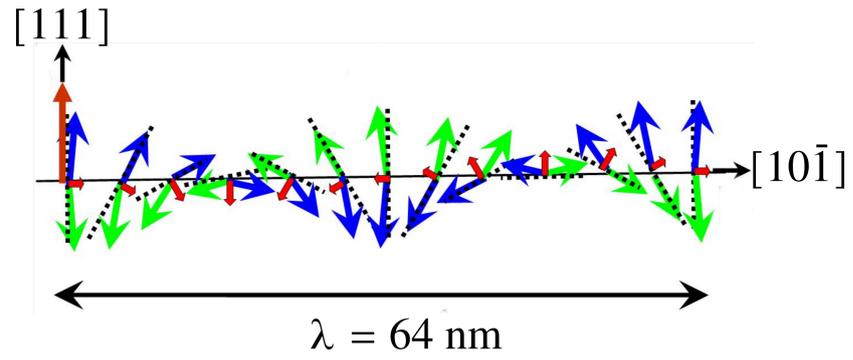


Figura 1.2: Cicloide da estrutura antiferromagnética de BiFeO₃. Adaptado da referência [1].

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Propriedades magnéticas da matéria

O magnetismo é um fenômeno através do qual certos materiais manifestam suas forças atrativas ou repulsivas ou ainda influenciam outros materiais.

Este fenômeno é conhecido desde a antiguidade. O primeiro estudo científico de magnetismo foi feito por W. Gilbert, que publicou o livro *De Magnete* em 1600. O próximo avanço significativo aconteceu em 1825 quando H. C. Oersted relatou que os campos magnéticos são produzidos por meio de corrente elétrica. Esta descoberta abriu o caminho para as primeiras aplicações do magnetismo [31]. No entanto, seu entendimento só se deu no século XX com o desenvolvimento da mecânica quântica.

Nas últimas décadas as cerâmicas magnéticas foram largamente estabelecidas como materiais elétricos e eletrônicos para engenharia e estudos das ciências dos materiais. A maioria desses materiais contem ferro em sua composição e são conhecidos como ferritas [31, 32]. As cerâmicas magnéticas são aplicadas em todas as áreas da ciência e tecnologia, e em alguns casos, é o único material que não se pode substituir. As ferritas se tornaram um material de referência. Os avanços associados a novos materiais magnéticos, como terras raras intermetálicas tem colaborado para novos compostos e melhorando as propriedades das ferritas [33].

2.2 Conceitos de Magnetismo

Os estudos das propriedades magnéticas de um material consistem em determinar seu comportamento sob um campo externo aplicado. Sendo assim é conveniente definirmos primeiramente algumas grandezas fundamentais. Quando um campo magnético \mathbf{H} é aplicado sobre um material, a resposta deste será determinada por sua indução magnética \mathbf{B} , que equivale a densidade de fluxo magnético em seu interior. A relação entre \mathbf{B} e \mathbf{H} dependerá da natureza do material. Em alguns materiais e no vácuo, \mathbf{B} é uma função linear de \mathbf{H} , mas em geral, essa dependência pode ser bem mais complexa. Com isso temos uma equação (2.1) que relaciona \mathbf{B} e \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.1)$$

na qual μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e \mathbf{M} é a magnetização do meio. A magnetização é definida como a densidade volumétrica de momentos magnéticos:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad (2.2)$$

\mathbf{M} é uma propriedade do material, que depende dos momentos magnéticos individuais de átomos, íons ou moléculas, e de como esses momentos interagem.

As propriedades de um material não são definidas apenas pela magnetização, ou pela indução magnética, mas também pela forma com a qual essas grandezas variam com um campo magnético aplicado. A razão entre \mathbf{M} e \mathbf{H} é chamada de susceptibilidade magnética:

$$\chi_m = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (2.3)$$

χ_m é a susceptibilidade magnética.

A susceptibilidade indica o quanto o material é sensível quando aplica-se um campo

magnético. A razão entre \mathbf{B} e \mathbf{H} é chamada de permeabilidade magnética:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \quad (2.4)$$

μ indica o quanto o material é permeável ao campo magnético. Um material que concentre grande quantidade de densidade de fluxo magnético em seu interior terá uma alta permeabilidade. Utilizando as equações (2.1), (2.3) e (2.4), temos a relação entre a susceptibilidade e a permeabilidade:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi_m \quad (2.5)$$

Na qual χ_m é a susceptibilidade magnética.

2.3 Classificação dos materiais magnéticos

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados em:

- Paramagnético: χ_m é baixa e positiva
- Ferromagnéticos: χ_m é alta e positiva
- Antiferromagnéticos: χ_m é relativamente alta e positiva

A seguir analisaremos, de forma sucinta, os comportamentos inerentes a algumas das classes magnéticas citadas anteriormente.

2.3.1 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos apresentam em seus átomos momentos magnéticos desorientados sem momentos magnéticos resultantes, ou seja, cada molécula ou átomo possui sua própria magnetização resultante. Como os momentos magnéticos dos átomos de um material paramagnético não interagem entre si e também não apresentam direção preferencial de alinhamento, como consequência, observa-se uma magnetização resultante nula.

Quando um campo magnético é aplicado, existe uma tendência dos momentos magnéticos a se alinharem com o campo, provocando o aumento da susceptibilidade magnética [32].

Na figura 2.1 temos o comportamento característico de um material paramagnético. Na ilustração 2.1a, observamos os momentos magnéticos de uma rede cristalina de átomos paramagnéticos tentando se alinhar na mesma direção do campo magnético externo. Na figura 2.1b observamos a curva característica de um material paramagnético e sua magnetização em função do campo magnético aplicado.

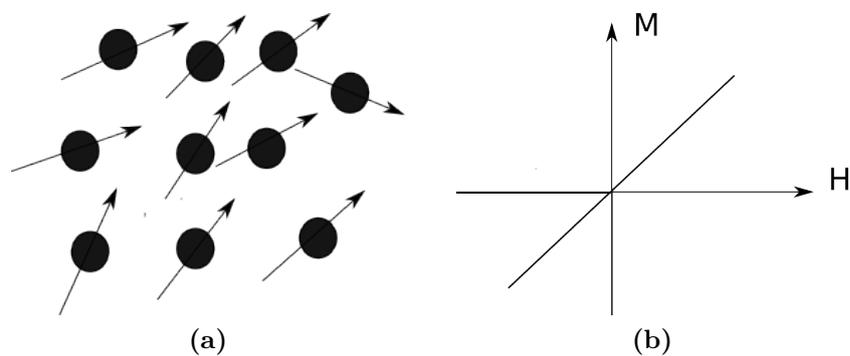


Figura 2.1: (a) Orientação dos momentos magnéticos e (b) curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado de um material no estado paramagnético.

2.3.2 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos podem manter uma magnetização resultante na ausência de um campo externo aplicado. Quando esses materiais, estão com seus momentos de dipolo sem uma direção preferencial de alinhamento, possuem uma magnetização resultante nula. Contudo, quando é aplicado um campo magnético externo, seus dipolos tendem a se orientar na mesma direção do campo. Quando isso ocorre a magnetização do material aumenta até um limite de saturação. Depois de atingido o limite de saturação, se o campo externo for removido, a magnetização retorna ao ponto de magnetização remanescente M_r .

O processo de magnetização de um material ferromagnético consiste em converter um sistema de muitos domínios em um composto de apenas um único domínio, magnetizado em uma única direção. Quando submetido a um campo magnético externo, os domínios magnéticos são orientados na direção do campo aplicado, até o limite da magnetização de

saturação. Quando o campo externo é removido, grande parte dos domínios permanecem alinhados, resultando em uma magnetização remanescente [32].

A figura 2.2a ilustra o comportamento de saturação do alinhamento dos dipolos magnéticos quando um campo magnético externo é aplicado. Na figura 2.2b, podemos observar o comportamento característico da magnetização em um material ferromagnético após a aplicação de um campo magnético externo. Além da magnetização remanescente M_r , citada anteriormente os campos coercitivos H_c , campo necessário para levar o material do estado magnetizado ao estado desmagnetizado, também estão ilustrados na mesma figura. A presença de M_r e H_c gera a histerese magnética, como observado na figura 2.2b.

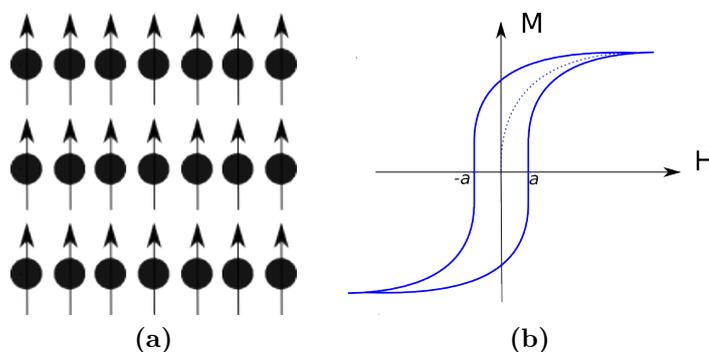


Figura 2.2: (a) Alinhamento dos momentos de dipolo magnético, (b) magnetização em função do campo externo aplicado, onde observa-se a presença da histerese magnética, característica de materiais ferromagnéticos.

2.3.3 Antiferromagnetismo

Os átomos em materiais antiferromagnético, assim como os ferromagnéticos, possuem momento magnético resultante diferente de zero, com todos seus momentos alinhados na direção dos campos magnético aplicado, mas com sentidos antiparalelos. Analisando a rede magnética de um cristal antiferromagnético, sabe-se que esta pode ser dividida em duas sub-redes, redes A e B da figura 2.3b, as quais estão alinhadas de forma antiparalela, resultando em uma magnetização total nula.

Para conseguir um alinhamento completo dos momentos magnéticos de uma amostra antiferromagnético, é necessário campos magnéticos extremamente intensos. Por conta dessa necessidade campo magnético alto, a magnetização de saturação raramente é alcan-

çada em um material antiferromagnético.

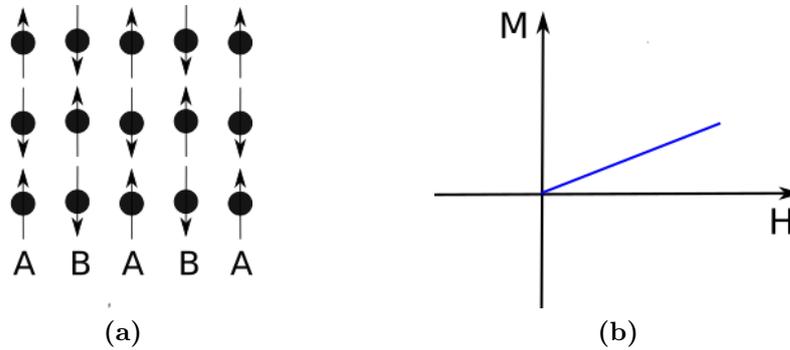


Figura 2.3: (a) Alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético e (b) magnetização em função do campo magnético externo para materiais antiferromagnéticos.

2.3.4 Ferrimagnetismo

Os materiais ferrimagnéticos possuem um alinhamento de sua rede magnética semelhante aos materiais antiferromagnético, porém, suas sub-redes apresentam diferentes intensidades de momento de dipolo, como pode ser observado na figura 2.4b, na qual os átomos preenchidos possuem uma magnetização resultante menos intensa do que os átomos não preenchidos. Os materiais ferrimagnéticos exibem uma magnetização espontânea em temperatura ambiente, assim como os ferromagnéticos e, assim como estes, consistem de domínios magnéticos auto-saturados, exibindo assim o fenômeno de magnetização de saturação e histerese magnética. Sua magnetização espontânea desaparece acima de uma temperatura crítica, ou seja, temperatura a partir da qual o mesmo torna-se paramagnético [32], como pode ser observado na figura 2.2a.

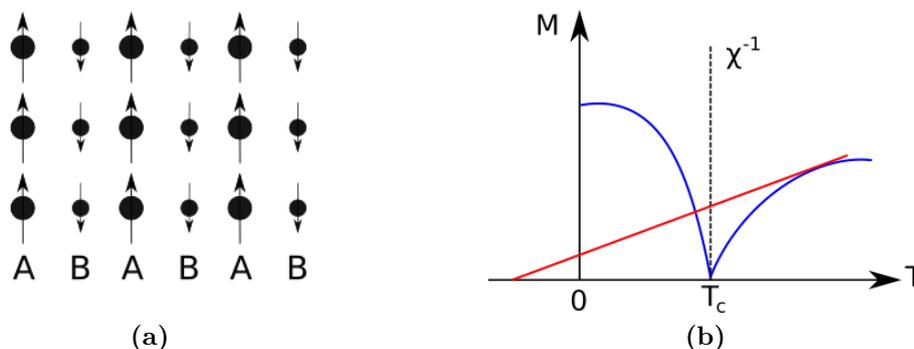


Figura 2.4: (a) Alinhamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura evidenciando a temperatura crítica para um material ferrimagnético.

2.4 Interação de Supertroca

Existe um processo de interação entre óxidos chamado de supertroca por um mecanismo de troca indireta [34]. Nesses elementos como os íons de metais com carga positiva e que também possuem momentos magnéticos, estão muito longe entre si para que forças de troca diretas aconteçam. Com isso ocorre o processo indireto, isto é, a troca se dá por meio de íons vizinhos. A partir da figura 2.5(a) tem-se um exemplo de um par de íons Mn^{2+} que são trazidos de uma determinada distância para próximo de um íon O^{2-} . Em um primeiro instante os momentos dos dois átomos não estão alinhados. A partir do momento que íon de Mn com o *spin up* diminuir a distância do íon de O^{2-} , tendo este um elétron com *spin up* e outro com o *spin down* chegando em momento magnético nulo, e com isso o deslocamento do *spin up* do íon de oxigênio como mostra a figura 2.5(b), em outras palavras tem-se a repulsão entre os *spins* por serem paralelos. Por outro lado, se íon de manganês vem se aproximando pelo lado direito, obrigatoriamente ele deve possuir um *spin down* quando estiver se aproximando do *spin up* do oxigênio, resultando em um alinhamento antiferromagnético [35].

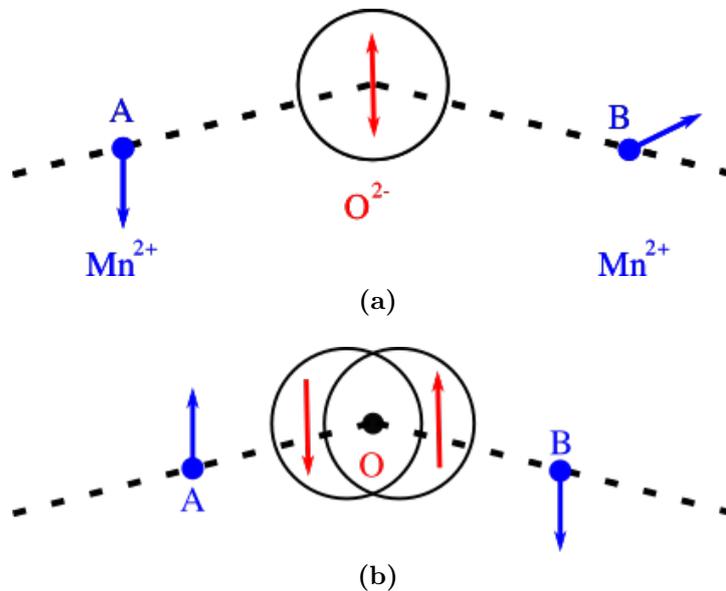


Figura 2.5: Interação de supertroca.

Existem algumas possibilidades de interações de supertroca, na qual os spins podem se arranjar na rede fornecendo assim uma mesma quantidade de *spins up* e *down* ou podendo ocorrer um alinhamento ferromagnético. Os *spins* se organizam na rede em respostas a

dependência da posição dos elétrons nos orbitais e das suas simetrias.

De acordo com figura 2.5, pode se observar que um alinhamento antiferromagnético resulta quando se tem dois íons magnéticos com seus orbitais incompletos se ligam a um íon não magnético. Por outro lado, em algumas situações pode ocorrer um alinhamento ferromagnético devido as interações de supertroca. Isso acontece quando uma ligação entre um íon não magnético está ocupando uma posição e o outro íon magnético não está ocupando sua posição [34]. O diagrama a seguir figura 2.6 mostra os possíveis casos de ordenamento ferromagnético entre (a)–(d).

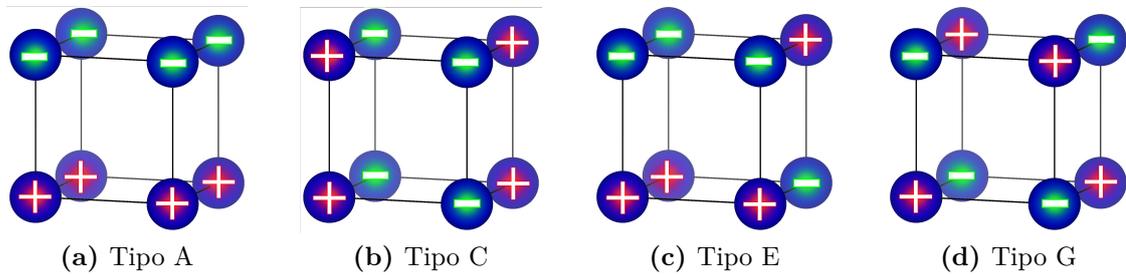


Figura 2.6: Quatro tipos de ordenamentos antiferromagnéticos.

Existem uma quantidade razoável de configurações relacionado a momentos magnéticos, quando um determinado material pode carregar mais de um tipo de ordenamento magnético, como é caso da frustração magnética [34]. Um outro fato que deve ser levado em consideração é o tamanho da partícula do material, este pode resultar em um superparamagnético [34]. Neste trabalho em especial o tipo de configuração está mais voltado ao ordenamento antiferromagnético do tipo G.

Neste trabalho a perovskita estudada possui ordenamento antiferromagnético do tipo G organizado em uma rede cubica como mostra a figura 2.6(d). Neste tipo de formação é fácil de encontrar interações de supertroca entre os primeiros vizinhos magnéticos se alinhando assim antiparalelamente. Um exemplo de antiferromagnetismo do tipo A é dado pela manganita LaMnO_3 que corresponde a figura 2.6(a). As interações magnéticas dentro plano (100) são ferromagnéticas, por outro lado a interação de supertroca são provenientes de fora do plano entre os íons resultando no antiferromagnetismo [34]. A intensidade de força do acoplamento antiparalelo depende da interação entre os íons metálicos e quando o ângulo é de 180° entre a ligação Mn–O–Mn. Podem ocorrer ligeiros desvios

nos acoplamentos antiferromagnético. Existem algumas matérias que em suas sub-redes são parcialmente antiparalelos, e sim um pouco inclinado, como mostra a figura 2.7.

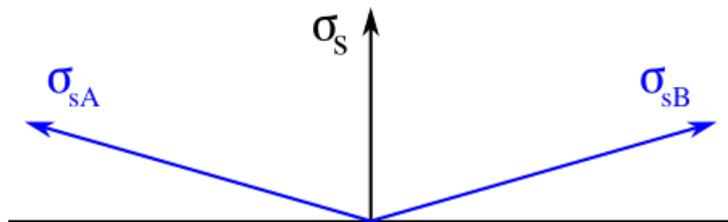


Figura 2.7: Spins inclinados no ferromagnetismo fraco.

Com isso tem se uma pequena magnetização é uma certa direção. Esses materiais possuem uma histerese magnética, no entanto não mostra saturação. Quando estas matérias são submetidas a altas intensidade de campo magnéticos a resposta da suscetibilidade se dá na resposta de um material antiferromagnético. Logo essas propriedades são chamadas de ferromagnetismo ou ferromagnetismo fraco [34, 35].

2.5 Propriedades dielétricas da matéria

2.5.1 Dielétrico

Nessa seção discutiremos o fenômeno que ocorre nos materiais que não conduzem cargas elétricas, estes são chamados de isolantes ou dielétricos. Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização, quando sujeitas à ação de um campo elétrico. Para isso precisamos fazer uma breve revisão dos fenômenos que ocorrem tanto em relação a eletricidade como no magnetismo.

Com as descobertas das leis de força entre cargas de Coulomb, a lei de condutividade elétrica de Ohm, a lei de indução magnética e elétrica de Faraday e Ampère, Maxwell [36]. Maxwell unificou a eletricidade e o magnetismo baseado em 20 equações que posteriormente foram agrupadas em 4 por Oliver Heaviside.

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{lei de Ampère – Maxwell}) \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{lei de Faraday}) \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{lei de Gauss}) \quad (2.9)$$

\mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} e \mathbf{B} são os vetores campo elétrico, densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, campo magnético, densidade de fluxo magnético ou indução magnética, respectivamente. \mathbf{J} é o vetor densidade de corrente elétrica, e ρ a densidade de carga elétrica.

Assim, as equações de Maxwell descrevem o comportamento dos campos eletromagnéticos, e suas interações com os materiais, resultando em todos os fenômenos eletromagnéticos. O parâmetro \mathbf{B} se relaciona com o \mathbf{H} (Eq.(2.4)), e os parâmetros \mathbf{D} com \mathbf{E} , \mathbf{J} com \mathbf{E} , através das relações:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (\text{lei de Ohm}) \quad (2.11)$$

ε e σ são, respectivamente, a permeabilidade e a condutividade do material. A teoria microscópica mostra as propriedades físicas dos materiais por meio de sua estrutura atômica, a qual é representada por esses dois parâmetros: ε e σ mais o parâmetro μ da Eq.(2.4).

A natureza desses parâmetros está diretamente associada com efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos, o qual é principalmente devido à magnetização, polarização e condução elétrica.

Usualmente os valores relativos de μ e ε , são expressos por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.13)$$

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ e $\varepsilon_0 \equiv 1/\mu_0 c^2 = 8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ [37] são respectivamente as permissividade e permeabilidade do espaço livre. μ_r e ε_r são chamados permeabilidade relativa e permissividade relativa ou simplesmente constante dielétrica, respectivamente.

O primeiro passo para discutir as propriedades de meios dielétricos submetidos a campos elétricos variáveis no tempo é generalizar a constante dielétrica, que se torna uma grandeza complexa dada pela equação

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.14)$$

ε' é chamado simplesmente de constante dielétrica, e ε'' é conhecida como fator de perdas dielétricas, representando pela tangente de perda, conforme a expressão abaixo:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.15)$$

que pode ser caracterizado como a dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos, utilizando o método dos circuitos equivalentes como mostrado na figura 2.8.

O campo elétrico será aplicado sobre um capacitor de placas paralelas separadas por uma distância d , e com área em formato de disco conforme a figura 2.8

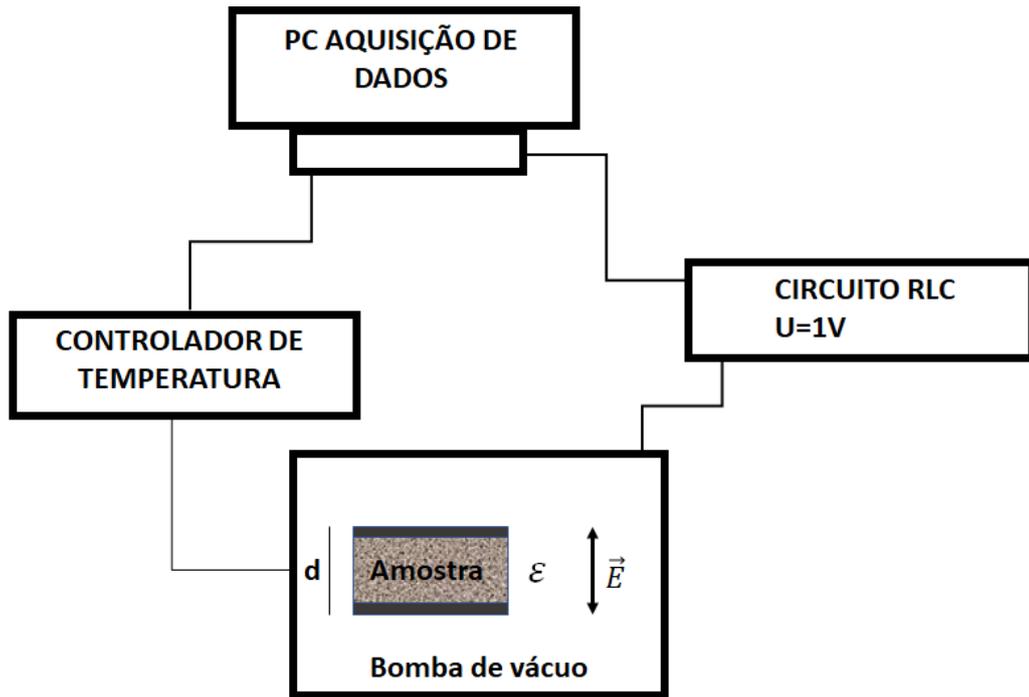


Figura 2.8: Diagrama esquemático do circuito equivalente utilizado para medidas de propriedades dielétricas de materiais.

2.6 Capacitores

Em um capacitor de placas planas preenchido pelo vácuo, a densidade de fluxo é dada por

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.16)$$

sendo ε_0 a permissividade do vácuo, e \mathbf{E} o campo elétrico aplicado. Porém, com a presença de um material dielétrico entre as placas, a densidade de fluxo elétrico \mathbf{D} é agora dada por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.17)$$

Para a maioria das substâncias, se considerarmos campos elétricos de intensidade relativamente baixa, a relação entre a polarização e o campo elétrico será dada por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (2.18)$$

Combinando as equações (2.17) e (2.18) temos:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.19)$$

em que

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \quad (2.20)$$

é a permissividade elétrica¹ e a constante adimensional χ_e é denominada susceptibilidade elétrica. Em geral, é um tensor de segunda ordem. Este fornece a informação de quão polarizável é o material.

É importante ressaltar que as grandezas ε_0 e χ_e são tratadas como escalares admitindo-se a homogeneidade e linearidade do material e também campos elétricos pouco intensos. Se alguma dessas condições não for cumprida, ε_0 e χ_e devem ser tratadas como tensores e passam a depender da direção e da intensidade do campo elétrico que é aplicado [38].

2.7 Dipolo elétrico

Dipolo elétrico é uma entidade de grande importância no estudo de meios dielétricos. Consideramos um material dielétrico aquele que permite a passagem de um campo elétrico ou de um fluxo elétrico, mas não de partículas. Estas cargas, positivas e negativas, não se deslocam para a superfície do material, como em um condutor, mas sofrem um rearranjo. Ao invés disso, o campo elétrico produzirá um momento de dipolo. Podemos observar esse fenômeno na figura 2.9 [39]. Cada dipolo elétrico apresenta o vetor momento de dipolo \mathbf{p} dado por:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{d}$$

em que q é a intensidade de uma carga elétrica positiva, ou negativa, e \mathbf{d} é a distância vetorial entre os centróides das cargas [40]. Um dipolo se formará se os centros geométricos das cargas elétricas positivas e negativas não coincidirem. O vetor momento de dipolo

¹ $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1 + \chi_e$ é chamada de *constante dielétrica* ou permissividade elétrica relativa [38].

elétrico está sempre orientado no sentido do campo elétrico.

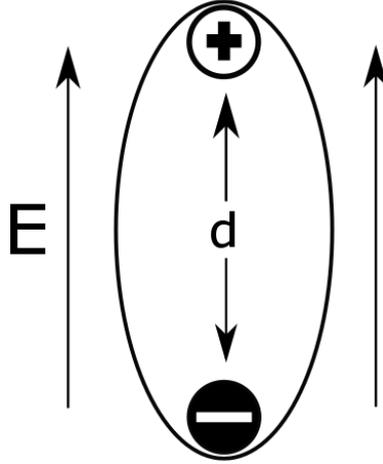


Figura 2.9: Representação de um dipolo elétrico sob a influência de um campo elétrico.

O campo elétrico produzido por um dipolo está profundamente ligado ao seu momento de dipolo \mathbf{p} através da expressão [41]:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[3 \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}}{r^3} \right] \quad (2.21)$$

A equação (2.21) mostra que o campo de um dipolo cai muito rapidamente quando r cresce devido a termos de r^5 e, ainda, que o campo dipolar é máximo se é paralelo ao eixo do dipolo. A equação (2.21) pode ser escrita de uma forma mais compacta usando-se notação tensorial, segue que [42]:

$$\mathbf{E} = -\mathbf{T} \cdot \mathbf{p} \quad (2.22)$$

Sendo o tensor \mathbf{T} conhecido como tensor interação dipolo-dipolo dado por:

$$\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left[\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{r}}{r^2} \right] \quad (2.23)$$

\mathbf{I} é a matriz identidade 3×3 . A equação (2.23) será importante quando se tratar de meios dielétricos polares. O conceito de dielétrico polar ou apolar relaciona se com a constituição microscópica do material e como ele reage a campos elétricos aplicados externamente. No primeiro caso as moléculas que compõem o material possuem $\mathbf{p} \neq 0$ porém, macroscopicamente não há campo efetivo quando da aplicação de um campo externo [43]. No

segundo caso se as moléculas forem apolares $\mathbf{p} = 0$ e aplicando se um campo elétrico, haverá uma deformação, da mesma surgindo assim um momento de dipolo induzido que será alinhado com o campo externo [43].

2.8 Fenômeno da magnetoeletricidade

O acoplamento entre as ordens ferroicas ferroelétrica e magnética resultam no efeito *magnetoelétrico*. Os estados de ordenamentos são definidos pela presença de uma polarização \mathbf{p} uma magnetização \mathbf{M} e a deformação espontânea χ . A estabilidade de um estado de orientação é regida pela energia livre de Gibbs G , que pode ser escrita como:

$$dG = SdT - \chi_{ij}dX_{ij} - p_i dE_i - M_i dH_i \quad (2.24)$$

onde S é a entropia; T a temperatura; χ_{ij} a deformação mecânica; X_{ij} a tensão mecânica; p_i a polarização elétrica; E_i o campo elétrico; M_i a magnetização; H_i é o campo magnético. Os índices i e j referem-se às coordenadas cartesianas, sendo i e $j = 1, 2, 3$. Nesse caso consideremos aqui a temperatura constante [28].

Os coeficientes χ_{ij} , p_i e M_i , podem ser escritos como uma soma de termos que correspondem suas ordem ferróicas ou em termos que induzem a campo elétrico, magnético e sua tensão mecânica, conforme mostram as equações abaixo [28].

$$\chi_{ij} = \chi_{ij} + s_{ijkl}X_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k \quad (2.25)$$

$$p_i = p_{ij} + X_{ij}^E E_j + d_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ij}H_l \quad (2.26)$$

$$M_i = M_{ij} + X_{ij}^M H_j + Q_{ijk}X_{jk} + \alpha_{ji}E_l \quad (2.27)$$

Em relação as equações acima descreveremos os seguintes parâmetros χ_{ij} , p_i e M_i como: tensão, polarização elétrica e magnetização espontânea, respectivamente; s_{ijkl} , X_{ij}^E e X_{ij}^M são os tensores das constantes elásticas, susceptibilidade elétrica e magnética, respectivamente; d_{kij} , d_{ijk} e Q_{ijk} são as constantes piezoelétricas e piezomagnéticas; α_{ji} e α_{ij}

são os coeficientes magnetoelétricos. Substituindo na equação (2.24) os coeficientes escritos como na equação (2.24), e combinando os termos, podemos escrever a variação da energia G , entre dois estados de orientação diferentes, G^1 e G^2 , ou $\Delta G = G^1 - G^2$, como:

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta\chi_{ij}X_{ij} + \Delta p_i E_i + \Delta M_i H_i + \frac{1}{2}\Delta s_{ijkl}X_{ij}X_{kl} + \frac{1}{2}\Delta X_{ij}^E E_i E_j \\ & + \frac{1}{2}\Delta X_{ij}^M H_i H_j + 2\Delta d_{ijk}E_i X_{jk} + 2\Delta dQ_{ijk}H_i X_{jk} + 2\Delta d\alpha_{ij}H_i E_j \end{aligned} \quad (2.28)$$

Observando a equação (2.28) percebemos a possibilidade de uma variedade de ordenamentos ferrícos distintos. Entre eles como dito anteriormente, os materiais podem apresentar, os ordenamentos elétricos e magnéticos. A figura 2.10 representa um diagrama dos estados de ordenamento possíveis, em conjunto com as possibilidades de interação entre eles. Entre os estados multiferrícos possíveis, pode ser observado o acoplamento magnetoelétrico, ferroeletricidade e magnetismo estão presentes e acopladas em um mesmo intervalo de temperatura [9, 30].

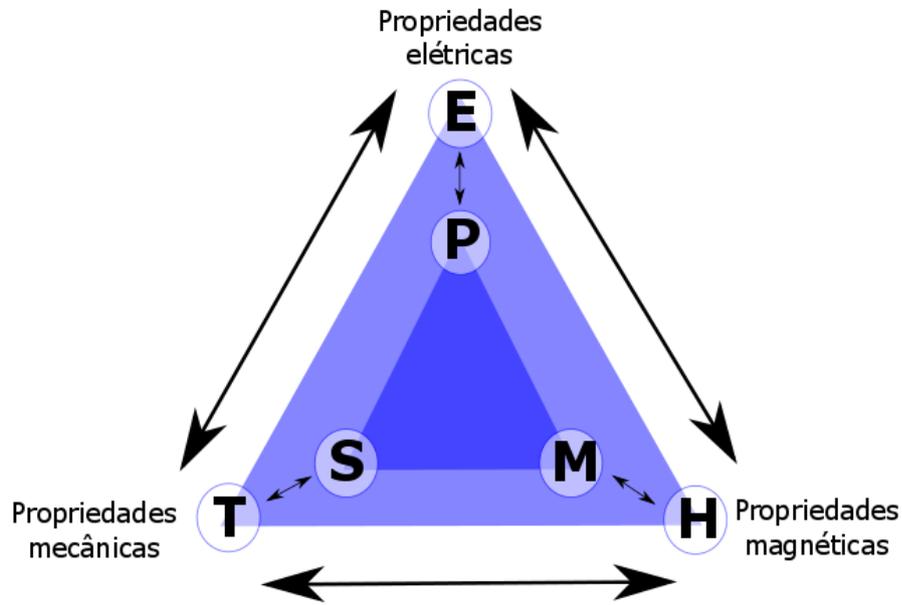


Figura 2.10: Parâmetros de ordem e acoplamento entre eles em um material multiferríco.

Capítulo 3

Ordenamentos ferroicos e multiferroicos

Defini-se ferroicos como compostos que apresentam fase de ordenamento espontâneo e em alguns casos inversíveis. Os compostos ferroicos podem ter suas propriedades de ordenamento classificadas em quatro ordens fundamentais: antiferromagnetismo, ferroelectricidade, ferroelasticidade e ferrotoroicidade.

Após introduzirmos as ordens ferroicas básicas, iniciaremos nosso estudo sobre multiferroicos como relatado na introdução desse trabalho. A expressão multiferroicos foi introduzida por Hans Schmid em 1994 para especificar uma classe restrita de materiais que tinham duas ou mais propriedades ferroicas correlacionadas. Os compostos multiferroicos podem ser formados pela coexistência e combinação das ordens ferroicas básicas, contudo, é comum encontrarmos a expressão multiferroicos como materiais multifuncionais que apresentam propriedades ferroelétricas e magnéticas como é o caso do material em estudo.

3.1 Medidas magnéticas

Um das técnicas utilizadas neste trabalho foi a medida de magnetização, conhecida como magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* - VSM). Esta técnica fornece o quão um material magnético é sensível ao campo magnético aplicado.

A medida é feita da seguinte forma, uma haste cumprida e rígida vibra continuamente diante do campo magnético DC [44] conforme a figura 3.1. A equação que descreve a medida é dada por

$$E = \sigma G A \pi f \cos(2\pi ft), \quad (3.1)$$

Na qual σ é o momento magnético, G é função da geometria das bobinas de detecção, A é a amplitude de vibração da amostra e f é a frequência de vibração da haste. Sendo, assim para obter os resultados da magnetização é necessário ter uma frequência f por um determinado tempo t . A massa do material também é levada em consideração, logo a medida tem uma unidade de massa também.

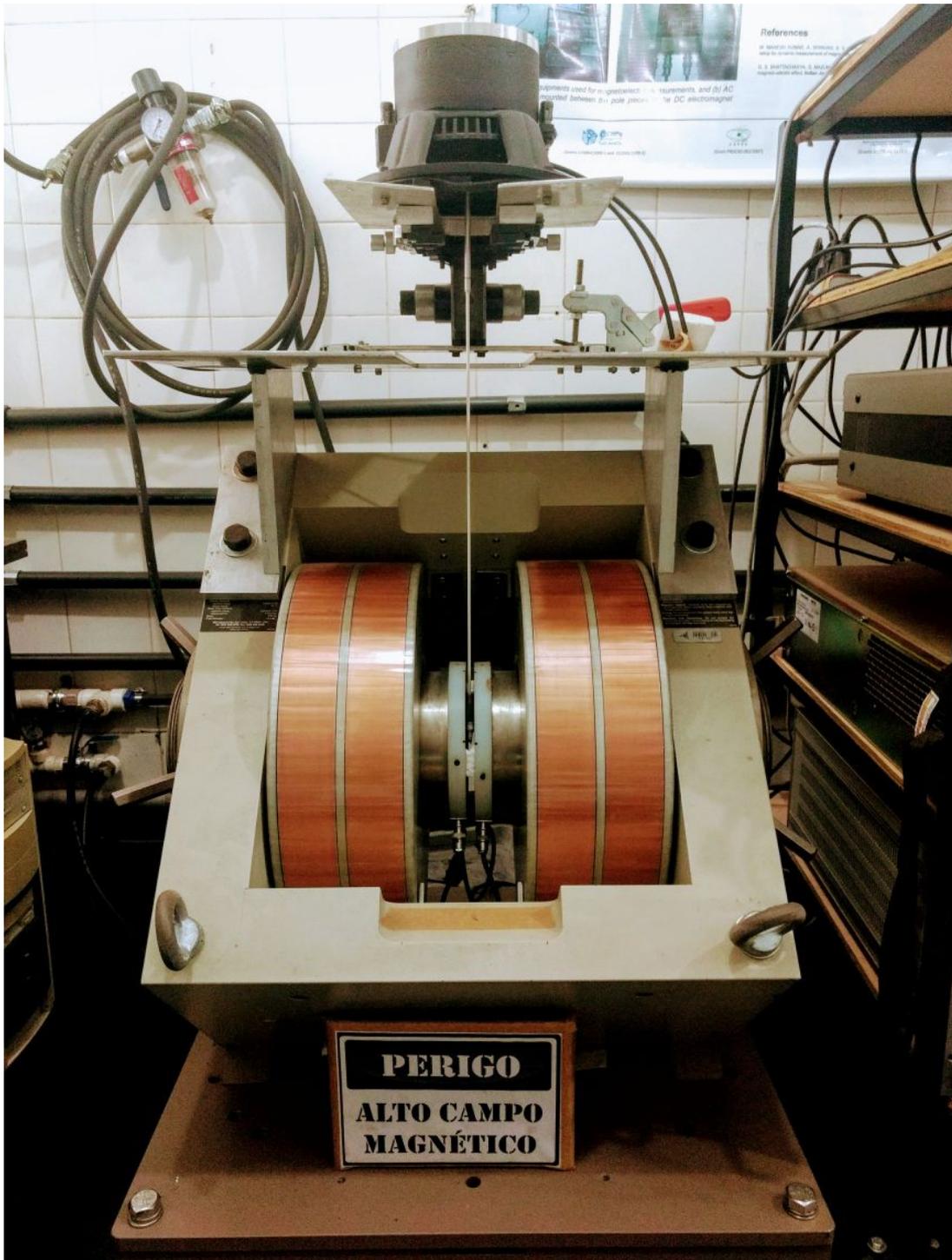


Figura 3.1: Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante

3.2 Medidas ferroelétricas

O fenômeno da ferroeletricidade é apresentado por alguns materiais, que possuem em seu centro de carga, cargas de sinais opostos, chamados de dipolos, este separadas por

uma distância. Esses dipolos por sua vez podem ser direcionados por meio de um campo elétrico, processo chamado de polarização [45]. Sabe-se que nos materiais ferroelétricos as constantes dielétricas mudam drasticamente com altas ou baixas temperaturas, como mostra a figura 3.2 [46].

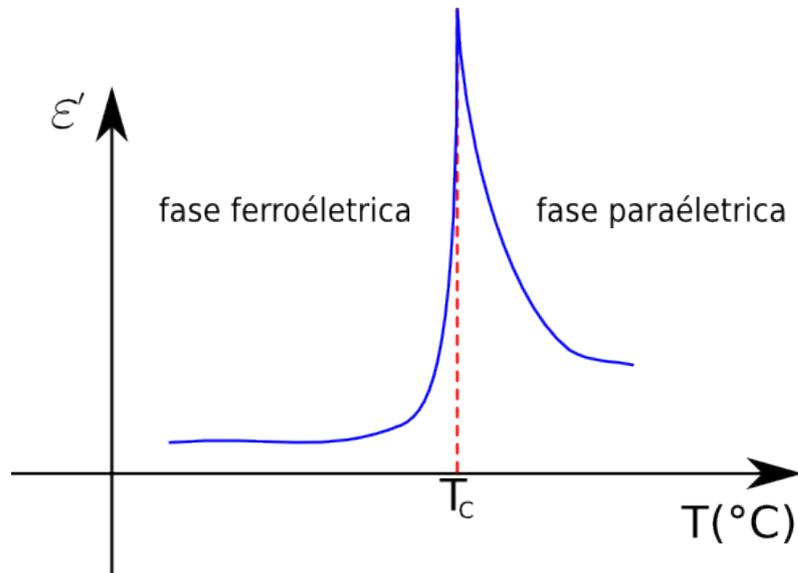


Figura 3.2: Variação da constante dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie.

Conforme muda-se a temperatura, deve-se também levar em consideração seus pontos máximos e mínimos que a cerâmica suporta. O primeiro caso é a temperatura de Curie, T_C , que diz que este é seu ponto máximo. Por outro lado, quando se tem a temperatura mínima, esta é chamado de lei de Curie Weiss, que é dado pela equação (3.2), em que A é a constante do material e θ_C a temperatura próximo do ponto de Curie. Depois da temperatura de Curie T_C cerâmicas ferroelétricas passam a ser paraelétricas como segue a figura 3.3 [47].

$$\epsilon' = \frac{A}{T_C - \theta_C}, \quad (3.2)$$

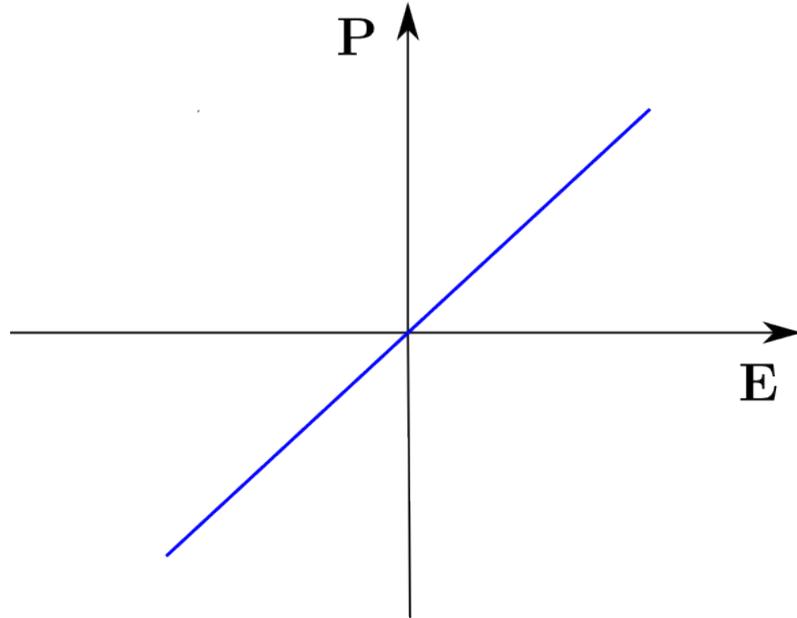


Figura 3.3: Gráfico $\mathbf{P} \times \mathbf{E}$ para um material paraelétrico.

Sob ação de um campo elétrico E , uma cerâmica é considerada ferroelétrica, quando existir uma polarização elétrica P resultando assim uma histerese elétrica. Sabe-se que cerâmicas que possuem estas histereses tem a resposta que correspondente a figura 3.4 que por sua vez parece com a histerese magnética M . A figura 3.4 mostra uma polarização remanescente (P_r), uma polarização de saturação (P_s) e também um campo elétrico chamado de coercitivo (E_c).

De acordo com as teorias propostas, existe a polarização remanescente, isto é, são os domínios que retornam ao seu lugar de origem se um campo elétrico for direcionado de forma contraria e com uma determinada energia dada ao sistema [47, 48].

Logo, quando se inverte o campo elétrico, a polarização tende a zero até começar a trocar de sentido e saturar novamente, só que agora de forma oposta, fechando assim a histerese elétrica.

De acordo com os estudos, o melhor resultado de um material ferroelétrico é uma histerese simétrica [49]. Inúmeros fatores devem ser levado em consideração para que uma cerâmica tenha uma boa ferroeletricidade, como sua espessura, densificação, poros, tratamentos térmicos etc. Por outro lado, existe também as histereses assimétricas, ou seja, não demonstram comportamento ferroelétrico, que pode ser causado principalmente pela condutividade do material [19].

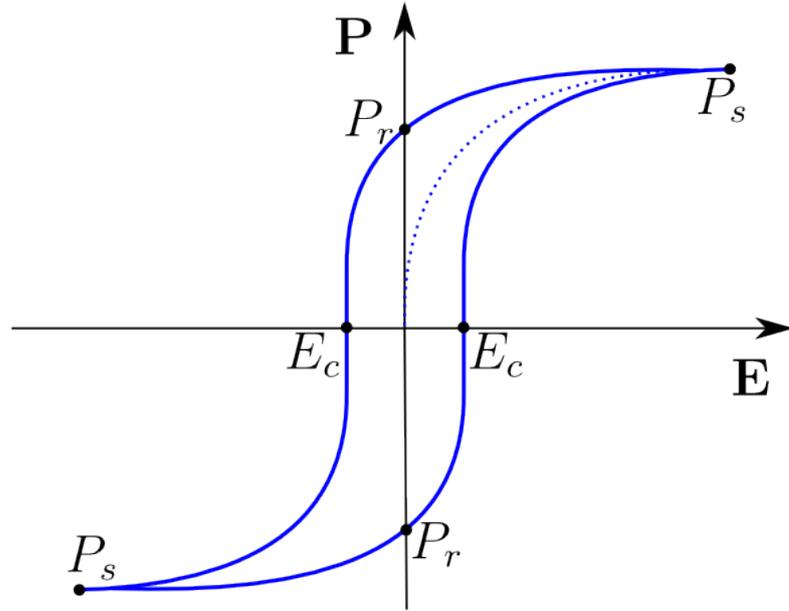


Figura 3.4: Ciclo de histerese $\mathbf{P} \times \mathbf{E}$ de um material ferroelétrico.

3.3 Medidas de espectroscopia de impedância

A Espectroscopia de impedância consiste em um método para avaliar a resposta dielétrica de um material submetido a tensões ou correntes alternadas. Através da análise de impedância, é possível resolver as contribuições e a influência referente à polarização dos diferentes fenômenos da condução elétrica que acontecem na amostra em estudo. A resposta da amostra normalmente é expressa por meio de elementos capacitivos e resistivos atribuídos ao tamanho e contornos de grão ou aos defeitos presentes entre amostra e eletrodo [43]. Um modelo de gráfico desse tipo é representado por Cole-Cole da figura 3.5

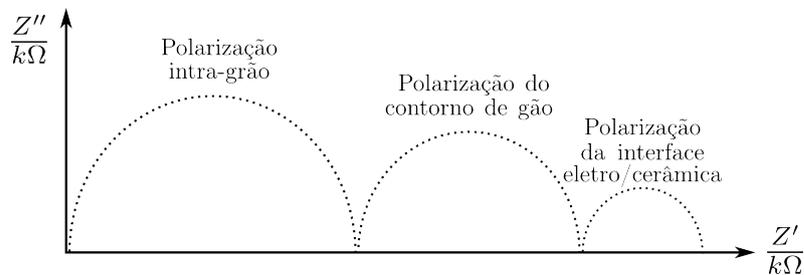


Figura 3.5: Diagrama de Cole-Cole (impedância Z'' versus Z').

Um material dielétrico sob a ação de um campo elétrico alternado pode ser tratado como uma impedância complexa onde são estudadas basicamente as seguintes grandezas:

- Impedância complexa

$$Z(\omega) = Z' - jZ''(\omega), \quad (3.3)$$

em que Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (3.4)$$

- Admitância

$$Y = Z^{-1} = Y' + jY'' \quad (3.5)$$

- Função Modulus

$$M = j\omega CZ = M' + jM'', \quad (3.6)$$

sendo

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{h}, \quad (3.7)$$

a capacitância geométrica do material, de área A , espessura h e ε_0 permissividade elétrica

$$\varepsilon_0 = M^{-1} = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (3.8)$$

A principal vantagem de se tratar os dielétricos como impedâncias complexas é a possibilidade de se analisar os resultados obtidos por meio de circuitos equivalentes. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural [46].

Na literatura existem vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye [47] é o mais simples e descreve um material

com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye os pesquisadores Cole-Cole [50], Cole-Davidson [48] propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais, que não serão abordadas nesse trabalho por não ser o tema principal.

3.4 Medidas magnetoelétricas

As medidas magnetoelétricas foram realizadas com auxílio de um eletroímã, fonte de corrente DC, fonte de corrente AC, gaussímetro, *lock-in* e um computador utilizado para aquisição dos dados. Na figura 3.6 segue o esquema utilizado para as medidas.

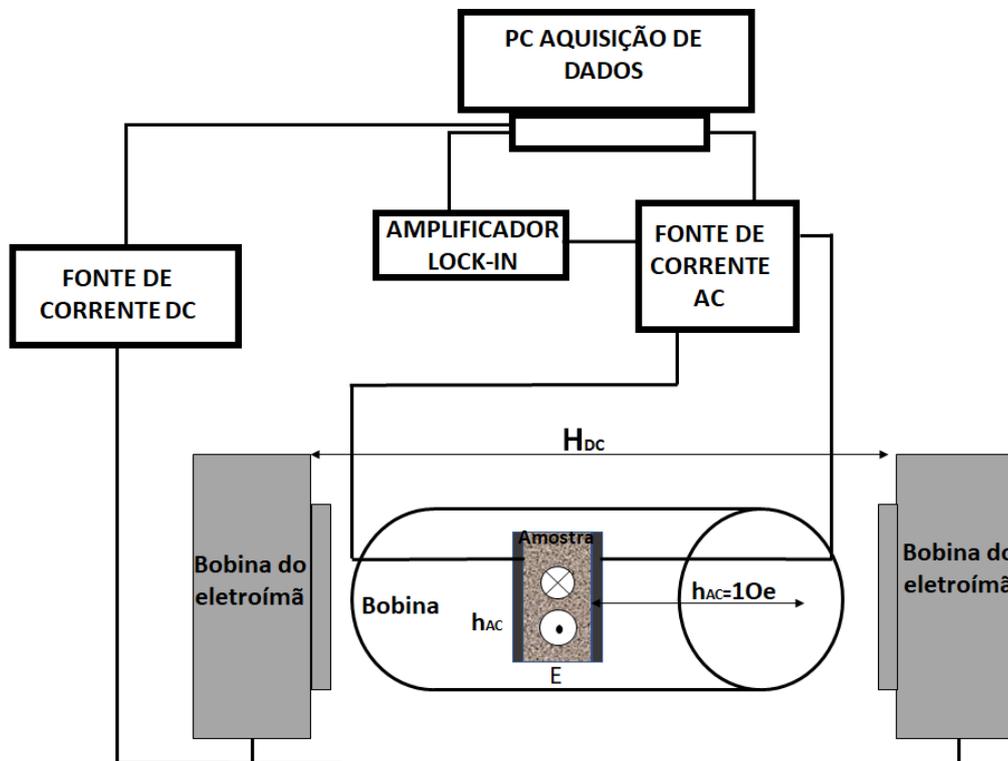


Figura 3.6: Circuito esquemático utilizado para a medida magnetoelétrica.

As primeiras evidências concretas de propriedades magnetoelétricas surgiram com Landau e Lifshitz em 1957 [51]. Um acoplamento entre um campo elétrico e magnético em um meio poderia causar, por exemplo, uma magnetização proporcional a um campo elétrico, sendo que esse fenômeno só poderia ocorrer para certas simetrias cristalinas. Dzyaloshinskii, em 1959 [52], compreendeu o fenômeno descrito por Landau e Lifshitz como um termo

linear na energia livre de Gibbs.

$$G(P, M, T) = \alpha_{ij} P_i M_j \quad (3.9)$$

Na equação (3.9) P_i é a polarização, M_j a magnetização e α_{ij} foi chamado de coeficiente magnetoelétrico linear.

3.4.1 Acoplamento magnetoelétrico

Em materiais multiferroicos, as interações dos parâmetros de ordem magnética e elétrica produzem o efeito magnetoelétrico. Nestes materiais é possível induzir magnetização por meio da aplicação de campos elétricos e/ou induzir polarização elétrica pela aplicação de campos magnéticos.

Considerando o acoplamento direto, é possível descrevê-lo por meio da teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Gibbs, \mathbf{G} , do sistema em termos do campo magnético aplicado \mathbf{H} e do campo elétrico aplicado \mathbf{E} . A expansão da energia livre é mostrada na equação abaixo.

$$\begin{aligned} \Delta G = P_s E_i + M_s H_i + \frac{1}{2} \chi^{E_{ij}} E_i E_j + \frac{1}{2} \chi^{M_{ij}} H_i H_j \\ + 2d_{ijk} E_i X_{jk} + 2Q_{ijk} H_i X_{jk} + 2\alpha_{ij} H_i E_j \end{aligned} \quad (3.10)$$

O efeito magnetoelétrico pode ser facilmente estabelecido em termos de \mathbf{P} ou de \mathbf{M} . Considerando-se \mathbf{H} e \mathbf{E} como as variáveis independentes, a energia livre pode ser escrita como $dG = PdE + MdH$. Tomando o diferencial de \mathbf{G} em relação a \mathbf{E} e \mathbf{H} obtemos:

$$\mathbf{P}(E, H, X) = \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial E_i} = P_s + \frac{1}{2} \chi^{E_{ij}} E_j + 2d_{ijk} X_{jk} + 2\alpha_{ij} H_j \quad (3.11)$$

$$\mathbf{M}(E, H, X) = \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial H_i} = P_m + \frac{1}{2} \chi^{M_{ij}} H_j + 2Q_{ijk} X_{jk} + 2\alpha_{ij} E_j \quad (3.12)$$

As equações (3.11) e (3.12) são as equações básicas para o efeito magnetoelétrico li-

near e quadrático. As grandezas P_s e M_s representam a polarização e a magnetização espontâneas respectivamente. O termo α nas equação acima representa o acoplamento intrínseco entre estados de polarização e magnetização, que pode ser gerado por assimetrias cristalinas que favorecem o aparecimento de dipolos elétricos e magnéticos simultâneos, a variação do estado magnético gera variações no estado elétrico dos materiais.

3.4.2 Mecanismos para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo

Com relação à ferroeletricidade, existem várias fontes microscópicas que geram este tipo de propriedade e de acordo com isso, classificam alguns materiais multiferroicos. Estes multiferroicos se subdividem em algumas classes, porém não entraremos em discussão aqui por não ser o foco da investigação deste trabalho.

Veremos agora alguns casos de aparecimento dessas propriedades de interesse relacionados aos multiferroicos e seus mecanismos para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo.

O termo α nas equações representa o acoplamento magnetoelétrico intrínseco entre estados de polarização e magnetização, que pode ser gerado por assimetrias cristalinas como mencionado anteriormente, que favorecem o aparecimento de dipolos elétricos e magnéticos simultâneos, onde a variação do estado magnético gera variações no estado elétrico dos materiais. Já os termos $2d_{ijk}X_{jk}$ e $2Q_{ijk}X_{jk}$ nas equações (3.11) e (3.12) podem gerar a possibilidade de existência de um acoplamento indireto entre a polarização e magnetização, e o meio escolhido para o acoplamento for um acoplamento mecânico entre piezoelectricidade e piezomagnetismo (ou magnetostricção), este sistema resultará num acoplamento extrínseco [53, 54].

3.4.3 Acoplamento magnetoelétrico intrínseco

Em 1968 alguns autores [55] propuseram que o coeficiente magnetoelétrico α_{ij} de um material fosse restrito pela sua susceptibilidade elétrica e magnética respectivamente, $\chi^{E_{ij}}$

e $\chi^{M_{ij}}$, sendo governada pela relação

$$\alpha_{ij} < \chi^{E_{ij}} < \chi^{M_{ij}}. \quad (3.13)$$

Com essa relação, materiais magnetoelétricos em que o ordenamento ferroelétrico e o ordenamento ferromagnético coexistam, são, portanto, candidatos a exibir o acoplamento com real possibilidade de aplicações em dispositivos tecnológicos.

3.4.4 Acoplamento magnetoelétrico não-linear

Como visto na sessão anterior na qual o efeito magnetoelétrico linear, descreve o acoplamento entre eletricidade polarização P_s e a magnetização M_s . Entretanto, existe também o acoplamento magnetoelétrico não-linear, considerado acoplamento indireto, na qual as ordens superiores entre os parâmetros elétricos e magnéticos são permitidas devido à efeitos de deformação, isto é, que a eletrostrição e a magnetostrrição resultam em um acoplamento indireto de ordem superior entre os graus de liberdade elétrico e magnético [56, 57].

Em outras palavras o efeito magnetoelétrico em ordens superiores entre os parâmetros elétricos e magnéticos são permitidos devido à efeitos de deformação das amostras no momento da medida. A deformação pode ocorrer devido as interações entre o campo magnético e elétrico aplicado incluindo os coeficientes da eletrostrição¹e magnetostrrição², que estão relacionados com as deformações das derivadas dos parâmetros resultando assim no acoplamento magnetoelétrico de quarta ordem [56, 58, 59].

Reescrevendo a Equação (3.10), excluindo os termos do acoplamento magnetoelétrico linear que aplica-se ao sistema proposto neste trabalho é descrito pela teoria de Landau mediante a energia livre F do sistema em termos da magnetização \mathbf{M} e da polarização elétrica \mathbf{P} , considerando $E_i = \varepsilon_0(\chi_e)_{ij}P_j$ e $H_j = M_i/(\chi_m)_{ij}$, temos:

¹Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo elétrico aplicado.

²Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo magnético aplicado.

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 &= P_j E_i + M_i H_j - \frac{1}{2\varepsilon_0} (\chi_e^{-1})_{ij} P_i P_j - \frac{\mu_0}{2} (\chi_m^{-1})_{ij} M_i M_j \\
&\quad + \frac{1}{4} b_e P^4 + \frac{1}{4} b_m M^4 + \dots
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Assumindo que podemos expandir os termos linearmente χ_e^{-1} e χ_m^{-1} em função da tensão mecânica de X [56, 60, 61], temos:

$$\chi^{-1} = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots \tag{3.15}$$

Substituindo na Equação (3.14) e adicionando a componente da força elástica, fica igual a:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) - F_0 &= -\frac{1}{2\varepsilon_0} (a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots) P_i^2 - \frac{\mu_0}{2} (a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots) M_j^2 \\
&\quad + \frac{1}{4} b_e P^4 + \frac{1}{4} b_m M^4 + \dots + P_j E_i + M_i H_j + \frac{1}{2} C_{kl}^{-1} X_k X_l.
\end{aligned} \tag{3.16}$$

O acoplamento magnetoelétrico não-linear é induzido via eletrostrição e magnetoestrição, $u_k = Q_{e,ki} P_i^2$ e $u_l = Q_{m,lj} M_j^2$, sendo $Q_{e,ki}$ e $Q_{m,lj}$ os coeficientes eletroestritivo e magnetoestritivo, respectivamente. Esses coeficientes estão relacionados com o inverso dos tensores das susceptibilidades através da relação de Maxwell $Q_{ki} = -(1/2)(\partial\chi_i^{-1}/\partial X_k)_T$, onde a tensão mecânica X_k está relacionada com o *strain* através da constante elástica $X_k = C_{kl} u_l$ [56, 60, 61]. Minimizando a Equação (3.16), $\partial F(\mathbf{E}, \mathbf{H})/\partial X = 0$, surge um novo termo $\approx P^2 M^2$:

$$F_1 = -\frac{1}{2} \lambda_{ij} P_i^2 M_j^2, \tag{3.17}$$

onde a constante de acoplamento ME não-linear é igual a:

$$\lambda_{ij} = 2C_{kl} Q_{e,ki} Q_{m,lj}. \tag{3.18}$$

O campo elétrico local é obtido pela condição de equilíbrio $\partial(F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) + F_1)/\partial P_i = 0$, levando ao campo elétrico $E_i = \chi_{e,i}^{-1} P_i (1 - \chi_{e,i} \lambda_{ij} M_j^2)$. De forma que cada nanoregião adquire uma contribuição adicional que pode ser interpretado como a contribuição da tensão mecânica, a qual é induzida pelo campo magnético via magnetostricção [56].

3.5 Medidas magnetodielétricas

O esquema de medidas foram realizadas tanto para as medidas magnetodielétricas assim como para as medidas de impedância elétrica sob ação de um campo magnético. Contudo na próxima sessão voltaremos a falar exclusivamente sobre esta medida. As medidas foram realizadas com auxílio de uma ponte RLC, este equipamento por sua vez comparado com a medida magnetoelétrica é o único equipamento substituído pelo *lock-in*. Os demais componentes continuam sendo o eletroímã, fonte de corrente DC, fonte de corrente AC, gaussímetro e um computador utilizado para aquisição dos dados. Na figura 3.7 segue o esquema utilizado para as medidas.

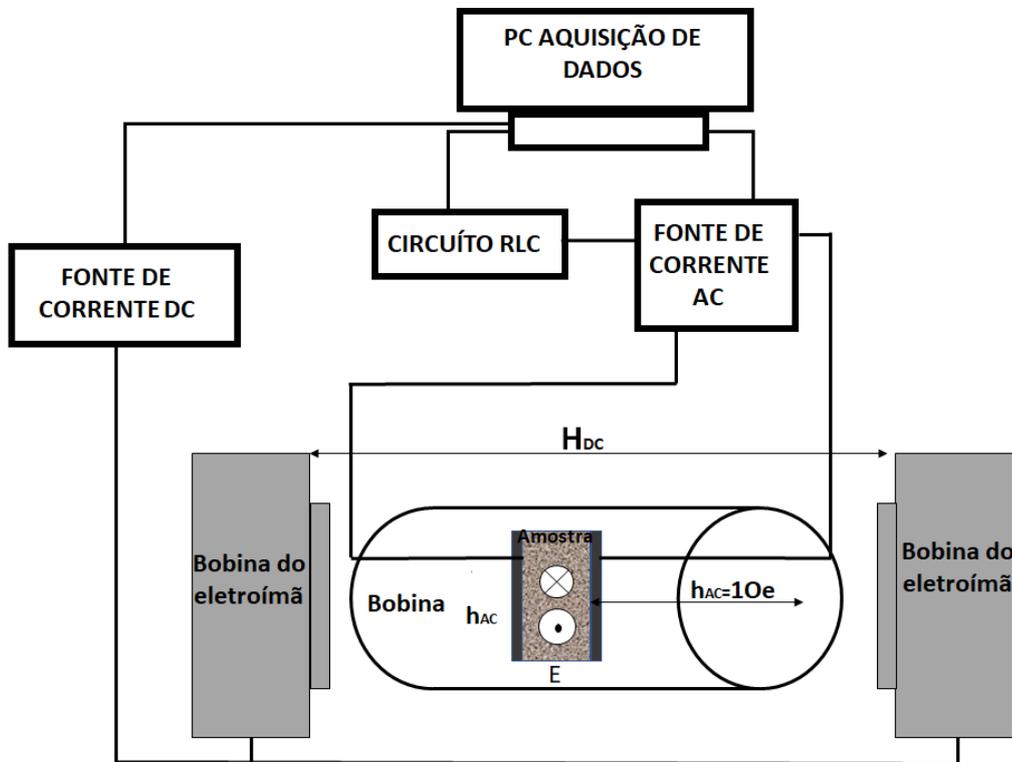


Figura 3.7: Esquema utilizado para medida magnetodielétrica e magnetoeletoimpedância, substituindo o amplificador *lock-in* pela ponte RLC.

O acoplamento magnetodielétrico foi observado experimentalmente já há algum tempo. Sabe-se que o magnetismo está associado à rotação do spin enquanto a resposta dielétrica depende de cargas elétricas, ou melhor dizendo, dos momentos de dipolos elétricos. Existem mecanismos que dão origem a magnetização e polarização para ocorrer o acoplamento entre elas. Considerar-se primeiramente as restrições de simetria no acoplamento entre os termos magnéticos e elétricos na energia livre de Gibbs G . Dado em termos da magnetização da amostra M e a polarização P e o campo elétrico externo E . Com isso a energia livre pode ser expandida em:

$$G = \left(\frac{1}{2\varepsilon_0}\right) P^2 - PE - \alpha PM + \beta PM^2 + \gamma P^2 M^2 \quad (3.19)$$

em que ε_0 é a susceptibilidade dielétrica e α , β , e γ são as constantes de acoplamento.

Nessa expressão, o termo αPM , que é muitas vezes expressa em termos de E e H , descreve o acoplamento magnetoelétrico linear. De acordo com a literatura, 13 dos 122 grupos magnéticos permitem simultaneamente polarização e magnetização diferente de zero [62]. Mesmo sabendo que existe uma quantidade de grupos com pontos magnéticos que permitem os efeitos magnetoelétricos, este acoplamento acaba sendo um pouco raro na prática. Essas dificuldades que os mecanismos possuem para se acoplar podem ser explicados de forma mais detalhada nas literaturas [16, 63]. O termo βPM^2 também é proibido por simetria, em muitos casos, este acoplamento trilinear é crucial para a compreensão de um magnetoelétrico. Como o acoplamento magnetoelétrico, foi discutido com mais calma na sessão 3.4, daremos um foco maior ao termo que dá origem unicamente para o efeito magnetodielétrico, $\gamma P^2 M^2$.

Este é o termo mais simples contendo tanto P e M , que produz um escalar para todos os sistemas, independentemente da simetria da estrutura subjacente ou estrutura magnética. Este termo tem sido utilizado para interpretar o acoplamento magnetodielétrico num certo número de sistemas, como por exemplo o BiMnO_3 [64], e é suficiente para compreender as características dielétricas observado em alguns materiais magnetodielétricos. Observando a constante dielétrica e considerando a segunda derivada da energia livre em relação à polarização representado pela equação (3.19), notaremos que este valor

vai depender da constante dielétrica ε' , para correção do acoplamento magnetodielétrico, que é proporcional ao termo γM^2 .

A equação (3.19) é adequada para a investigação de acoplamento magnetodielétrico que apresentam M diferente de zero na fase ordenada. Porém o material de estudo desse trabalho com suas adições de neodímio e cobalto é o BiFeO_3 , este por sua vez possui propriedades antiferromagnéticas, ou seja, a expressão (3.19) não é suficiente para descrever o acoplamento magnetodielétrico quando a magnetização M permanece zero na fase ordenada.

Para discutir de forma mais adequada o efeito magnetodielétrico em materiais antiferromagnético, propusemos a partir da referência [65] um modelo de polarização P uniforme e carga q para a função de correlação magnética dependente de $\langle M_q M_{-q} \rangle$. Isto leva a um termo de acoplamento magnetodielétrico na energia livre G_{MD} , como:

$$G_{MD} = \sum_q g(q) P^2 \langle M_q | M_{-q} \rangle. \quad (3.20)$$

Esta extensão para o modelo mais simples é suficiente para considerar o acoplamento magnetodielétrico em materiais com ordenamento antiferromagnético. Enquanto M é zero para um antiferromagnético, $\langle M_q M_{-q} \rangle$.

O acoplamento magnetodielétrico dependente de q , termo de acoplamento dado na equação (3.20) que contribui em proporção para $\sum_q g(q) \langle M_q | M_{-q} \rangle$ para a constante dielétrica efetiva. Especificamente, se definirmos $I(T) = \sum_q g(q) \langle M_q | M_{-q} \rangle$, em seguida, a constante dielétrica efetiva ε , levando em conta a constante dielétrica ε_0 , e o acoplamento magnetodielétrico para a constante dielétrica resultante a partir da equação (3.20) teremos:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + 2\varepsilon_0 I(T)}. \quad (3.21)$$

Embora estas expressões forneçam uma base formal para a compreensão da presença do efeito magnetodielétrico, não fornecem uma reflexão clara sobre os mecanismos físicos que dão origem a este efeito [66].

Uma possível origem para interações magnetodielétricas é o acoplamento *spin-fônon*. A resposta dielétrica de isolantes é largamente determinada pela frequência dos *fônons*. Podemos determinar a dependência de q em função do acoplamento $g(q)$, expandindo a integral de troca magnética em termos de deslocamentos atômicos. Fisicamente, o que corresponde a um acoplamento magnético entre a função de correlação e fônons. Pode-se argumentar que o acoplamento $g(q)$ pode assumir a forma $g(q) = \gamma(1 - \cos(qR))$, em que R é o vizinho mais próximo de separação [65]. Em geral, vemos que $g(q)$ desaparece em $q = 0$, e assume o seu valor máximo na zona de fronteira.

Este termo de acoplamento magnetodielétrico *spin-fônon* induzido é representado esquematicamente na figura 3.8. A linha sólida mostra $g(q) = \gamma(1 - \cos(qR))$, onde a amplitude é determinada pela resistência da ligação γ , enquanto que as linhas pontilhadas e tracejadas mostram a função de correlação *spin-spin* para ferromagnetismo (FM) e antiferromagnetismo (AFM), respectivamente. A mudança magnetodielétrica induzida na constante dielétrica estática é determinada pelo produto de $g(q)$ com $\langle M_q | M_{-q} \rangle$. Este produto vai ser muito grande quando o valor máximo em $g(q)$ coincide com o pico de correlação *spin-spin*, como ocorre para ordem antiferromagnética, e vai desaparecer se não há sobreposição, o que ocorre para ordem ferromagnética.

Isto não implica que não pode haver nenhuma mudança na constante dielétrica em uma transição ferromagnética. Na fase paramagnética, a função de correlação é constante, de modo que a equação (3.21) prevê que haverá alguma (pequena) mudança induzida magneticamente no constante dielétrica estática. Como essa mudança magnetodielétrica desaparece com o início do ferromagnetismo da constante dielétrica na fase magnética ordenada, está ainda seria diferente a partir do valor em fase paramagnética. No entanto, a possibilidade de ter uma grande sobreposição entre $g(q)$ e $\langle M_q | M_{-q} \rangle$ em antiferromagnetismo, como mostrado na figura 3.8, sugere que efeitos magnetodielétricos podem vir a ser muito maiores em materiais antiferromagnéticos do que em ferromagnéticos, um fato que parece ser observado experimentalmente em muitos sistemas [65].

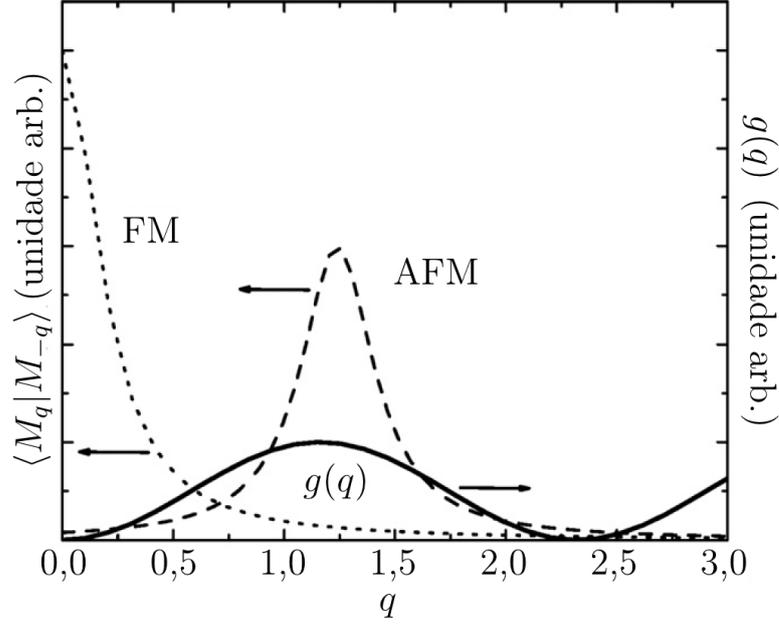


Figura 3.8: Curvas esquemáticas que ilustram a constante de acoplamento magnetodielétrico $g(q)$ (linha contínua), calculada supondo *spin* e fonôn, juntamente com as funções de correlação *spin-spin* para a ordem ferromagnética (linha pontilhada) e ordem antiferromagnética (linha tracejada). Adaptado da Ref. [2].

3.6 Comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético

O comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético, foi originalmente observado em 1935 [64]. Mas foi recentemente, a partir de 1994, que o fenômeno atraiu fortemente a atenção de pesquisadores, que enxergam nele um potencial para muitas aplicações, como o desenvolvimento de novos sensores para aplicação em diversas áreas, como a biomédica e a petrolífera [65].

De maneira simplificada pode se entender o efeito da mudança da impedância elétrica sob ação de um campo magnético como a variação da impedância $Z = R + iX$ de uma amostra quando submetida simultaneamente a uma corrente alternada e um campo magnético externo [26]. Normalmente define-se variação relativa da impedância em função de um determinado campo \mathbf{H} para comparar os resultados obtidos em diferentes sistemas e quantificar a variação de Z .

$$MI\% = \frac{Z(\mathbf{H}) - Z(\mathbf{H}_0)}{Z(\mathbf{H}_0)} \quad (3.22)$$

Onde $Z(\mathbf{H}_0)$ é a impedância o campo nulo, idealmente aquele em que a magnetização da amostra é saturada, e $Z(\mathbf{H})$ é a impedância num campo magnético qualquer.

A impedância é definida como a razão entre a voltagem V_{AC} e a corrente I_{AC} medidas entre seus eletrodos, o comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético depende da frequência da corrente alternada, que amostra está submetida. A geometria da amostra é um fator determinante também para o efeito. Nesse estudo consideraremos amostras no formato de disco.

Dependendo da escala de frequência da corrente, observa-se três comportamentos distintos [67], conforme discutiremos na sequência. Antes de introduzirmos essa discussão, iniciaremos com o parâmetro, δ_m , conhecido como profundidade de penetração ou efeito *skin*, dependente da frequência ω [68]:

$$\delta_m = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu\omega}}, \quad (3.23)$$

ρ e μ são, respectivamente, a resistividade elétrica e permeabilidade magnética do material.

Para um material ferromagnético ou antiferromagnético como é o caso da amostra em estudo, a dependência da permeabilidade magnética quando aplicado um campo externo é o principal mecanismo que controla o efeito da a impedância elétrica sob ação do campo magnético externo. Com isso, a dificuldade de explicar a resposta da impedância de uma amostra a um campo magnético externo equivale ao problema de entender a dependência de sua permeabilidade magnética com este campo magnético aplicado. De certo modo, a permeabilidade pode ser escrita como um tensor complexo que depende não apenas da frequência e do campo externo, mas também de outros parâmetros como: anisotropias magnéticas presentes, distribuição de tensões internas e externas e da microestrutura da amostra em questão. Consideramos também o efeito da temperatura, uma vez que ela exerce forte influência em todos os termos da expressão para a energia livre da amostra. Contudo, todas as medidas de impedância elétrica sob o campo magnético foram realizadas em temperatura ambiente.

Com relação aos intervalos de frequência podemos dividir a impedância em três faixas:

Para baixas frequências na faixa de kHz, o valor da profundidade de penetração é muito maior que as dimensões transversais da amostra, e a variação da impedância está associada somente ao efeito magnetoindutivo [69]. Para faixas intermediárias de frequência entre de 10 kHz e MHz, o efeito da impedância elétrica sob ação do campo magnético passa a ser causada pelo efeito *skin*. O efeito *skin* surge quando um campo magnético externo variável é aplicado a uma amostra condutora. A penetração do campo magnético no condutor induz um campo elétrico variável, que causa o aparecimento de correntes de Foucault no condutor. O campo magnético acarreta em mudanças significativas na permeabilidade magnética [70]. Para regimes de altas frequência, na ordem de GHz, além do efeito *skin*, sempre presente nestas frequências, a configuração do arranjo experimental típico favorece ao fenômeno da ressonância ferromagnética, sendo este o principal agente responsável pela variação da impedância da amostra. A impedância depende basicamente da espessura, permeabilidade e da condutividade do material.

Capítulo 4

Métodos, técnicas, resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados os métodos desde o processamento e obtenção dos corpos cerâmicos até suas respectivas técnicas de caracterizações junto com os resultados e discussões das propriedades dos compostos em relação à dependência dos parâmetros de processamento e tipos de fases constituintes utilizadas (ferroelétrica e/ou magnética). Também nesta seção, apresentaremos uma discussão geral sobre a relação entre a integridade das fases constituintes e principalmente sobre a resposta magnetoelétrica, magnetodielétrica e da impedância elétrica sob um campo magnético dos materiais estudados neste trabalho.

4.1 Processamento das cerâmicas

Para o processamento das amostras do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ foram usados os precursores Fe_2O_3 ¹ Bi_2O_3 ² Nd_2O_3 ³ e Co_2O_3 ⁴.

As massas de todos os pós precursores foram medidas em balança analítica e na sequência misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada. As composições

¹Aldrich, pureza analítica de 99,98%.

²Vetec, pureza analítica de 99,8%.

³Aldrich, pureza analítica de $\geq 99,9\%$

⁴Aldrich, pureza analítica de $\geq 70\%$.

estudadas foram: $x = 0$, $x = 0,1$, $x = 0,2$, $y = 0$, $y = 0,01$, $y = 0,015$ e $y = 0,02$. Algumas substituições simultâneas foram realizadas nos sítios do bismuto e ferro. Na sequência, os óxidos foram manualmente misturados e colocados num vaso de moagem de aço/carbono endurecido VC-131 com um volume de 125 ml, juntamente com 20 esferas de zircônio. A moagem em altas energias foi realizada num moinho planetário Retsch PM 100, em atmosfera de ar seco, realizado no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) na Universidade Estadual de Maringá (UEM)⁵. A razão massa das esferas/massa das misturas de óxidos foi de 1:20, sendo de 2g a massa dos óxidos. A rotação planetária do vaso de moagem foi mantida em 250 rotações por minuto (rpm) por uma hora. Para todas as amostras foram utilizadas as mesmas condições de moagem. Porém, as diferentes amostras foram submetidas a tratamentos térmicos distintos, isto quer dizer que para conseguir obter as fases desejadas dois métodos foram utilizados. Para quatro amostras contendo apenas a substituição por neodímio, fez-se pelo método de sinterização convencional em atmosfera livre por uma hora com suas respectivas temperaturas. Já para as outras catorze amostras foi preciso sinterizar pelo método de altas taxas de aquecimento e resfriamento rápido, chamada de *quenching* [71] que pode ser visualizada pela tabela 4.1.

As cerâmicas obtidas tiveram a estrutura, morfologia e o tamanho dos grãos analisados por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. O método utilizado para a preparação das amostras foi baseado nos dados obtidos nas dissertações [72, 73] tanto para a moagem de alta energia quanto para a sinterização das composições baseadas no BiFeO_3 .

⁵GDDM/UEM bloco H57.

Tabela 4.1: Tipo de sinterização.

Cerâmica	Tipo	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
$\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$	<i>quenching:</i>	850	2
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	<i>quenching:</i>	850	2
$\text{Bi}_{0,935}\text{Nd}_{0,065}\text{FeO}_3$	convencional:	830	60
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$	convencional:	830	60
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$	convencional:	850	60
$\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$	convencional:	850	60
$\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	890	3
$\text{BiFe}_{0,985}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	890	3
$\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	890	3
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	4
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	4
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	4
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	4
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	4
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	6
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	6
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	6
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	<i>quenching:</i>	900	6

Em mais detalhes, apresentamos a seguir as condições em que cada amostra foi obtida. Primeiramente começaremos pelo sistema que substitui parcialmente íons de bismuto por íons de neodímio. Aqui foram sintetizadas cerâmicas de seis estequiometrias diferentes:

- $\text{Bi}_{0,975}\text{Nd}_{0,025}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd2, 5%);
- $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd5%);
- $\text{Bi}_{0,935}\text{Nd}_{0,065}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd7, 5%);
- $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd10%);
- $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd15%);
- $\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{FeO}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd20%).

As duas primeiras estequiometrias, Nd2, 5% e Nd5%, foram obtidas via sinterização em altas taxas(20 graus por segundo) de aquecimento (850° por 2 minutos) e resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

As sinterizações dos corpos cerâmicos das amostras Nd7,5% e Nd10% foram realizadas de forma convencional, isto é, em atmosfera livre com temperatura mantida em 830° por 60 minutos.

Para as amostras Nd15% e Nd20%, as sinterizações dos corpos cerâmicos foram realizadas em atmosfera livre, com temperatura de 850° por 60 minutos.

Na segunda parte de nosso estudo realizou-se a substituição parcial de íons de ferro por íons de cobalto. Foram obtidas cerâmicas com três estequiometrias diferentes:

- $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Co1%);
- $\text{BiFe}_{0,985}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Co1,5%);
- $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Co2%).

As três amostras, Co1%, Co1,5% e Co2%, foram obtidas via sinterizações em altas taxas de aquecimento (890°C por 3 minutos) e resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

Na terceira parte de nosso estudo realizou-se as duas substituições apresentadas anteriormente ao mesmo tempo. Aqui foram analisadas nove estequiometrias:

- $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd5%Co1%);
- $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd10%Co1%);
- $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd20%Co1%);
- $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd5%Co1,5%);
- $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd10%Co1,5%);
- $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd20%Co1,5%);
- $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd5%Co2%);
- $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd10%Co2%);
- $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (chamaremos esta amostra de Nd20%Co2%).

As amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1%, Nd20%Co1%, Nd5%Co1,5% e Nd10%Co1,5% foram obtidas via sinterizações em altas taxas de aquecimento (900°C por 4 minutos) e resfriamento rápido até a temperatura ambiente. As amostras Nd20%Co1,5%, Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% foram obtidas via sinterizações em altas taxas de aquecimento (900°C por 6 minutos) e resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

4.2 Difratomia de raios X

As cerâmicas obtidas foram pulverizadas e tiveram as fases e estrutura analisadas por difratometria de raios X. As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação de Cu K α localizado no laboratório do GDDM/UEM. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 2°/min, de 10° até 130°, em modo contínuo, todas realizadas à temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos foram utilizados na identificação de fases formadas durante o processo de sinterização e cálculo da densidade teórica dos corpos cerâmicos produzidos. Na sequência apresentamos de forma mais detalhada os estudos realizados via difração de raios X.

4.2.1 Bi_{1-x}Nd_xFeO₃

Inicialmente os difratogramas das amostras Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% foram examinados utilizando um programa para a identificação das fases. A partir desta análise inicial, os difratogramas de raios X foram submetidos a refinamentos estruturais pelo método de Le Bail utilizando-se o *software* Fullprof e como modelo estrutural uma célula unitária com simetria romboedra e grupo espacial *R3c*. As figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram que a partir do modelo estrutural utilizado nos refinamentos é possível estabelecer um ajuste teórico (linha azul) sobrepondo os dados experimentais (pontos vermelhos).

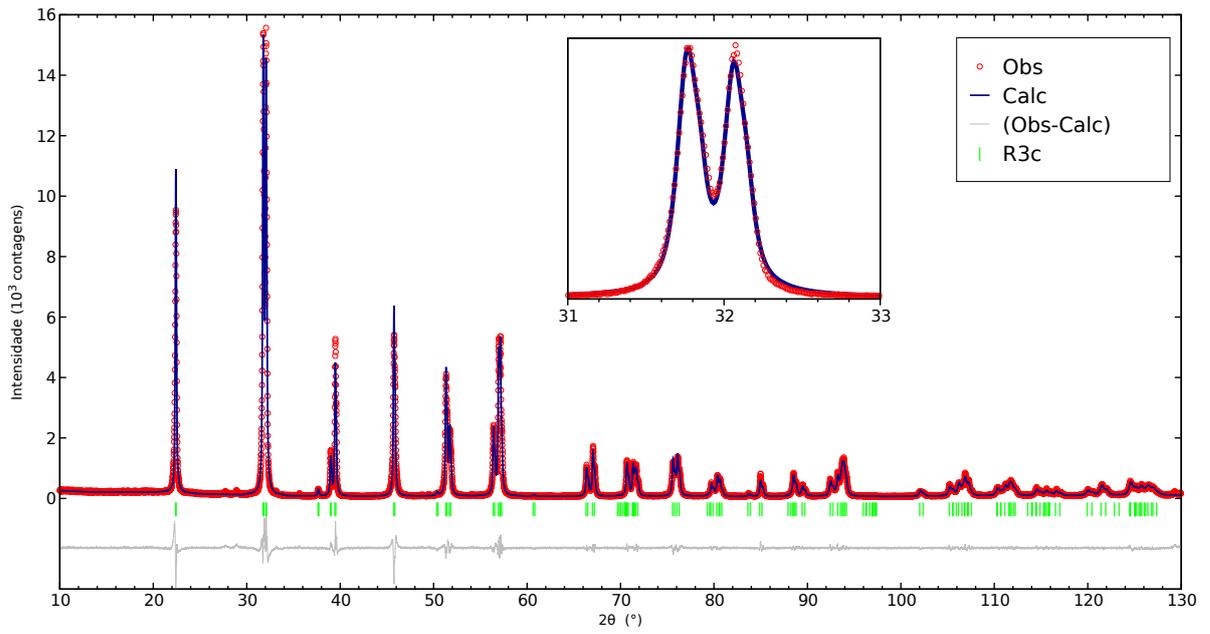


Figura 4.1: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd2, 5%.

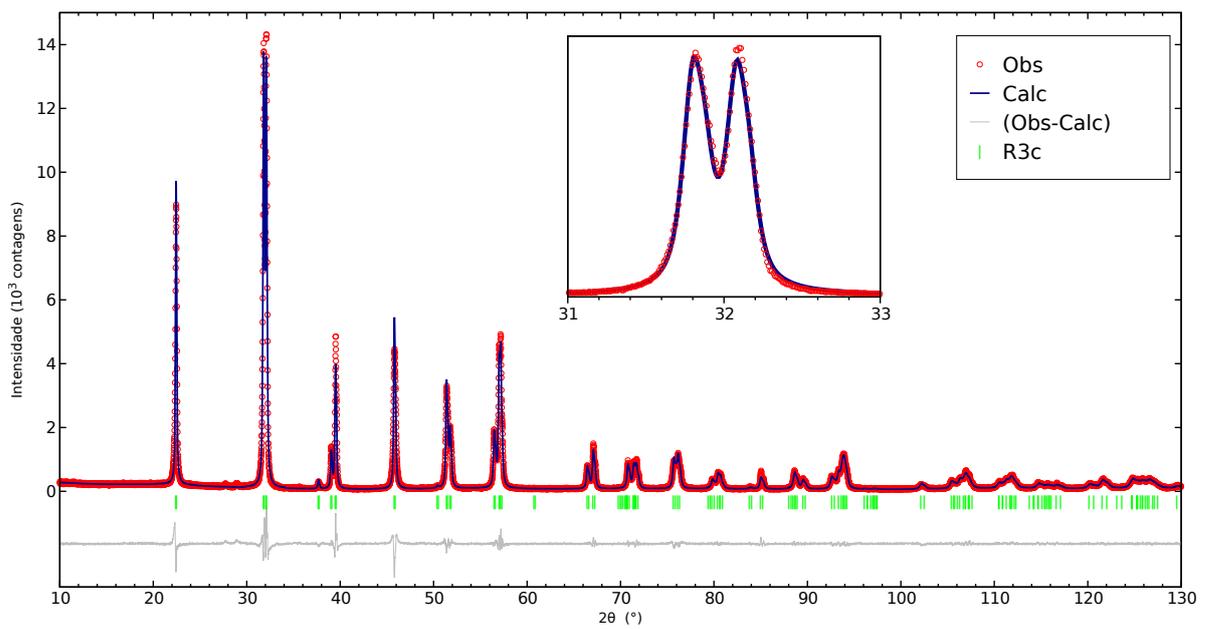


Figura 4.2: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%.

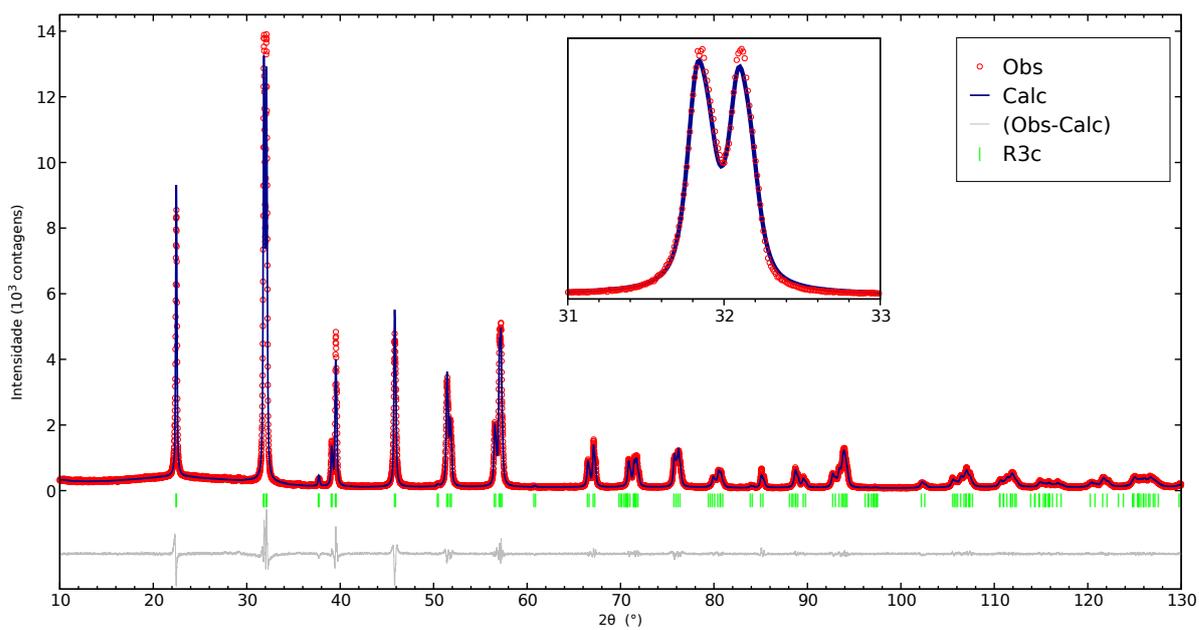


Figura 4.3: Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Nd7, 5%.

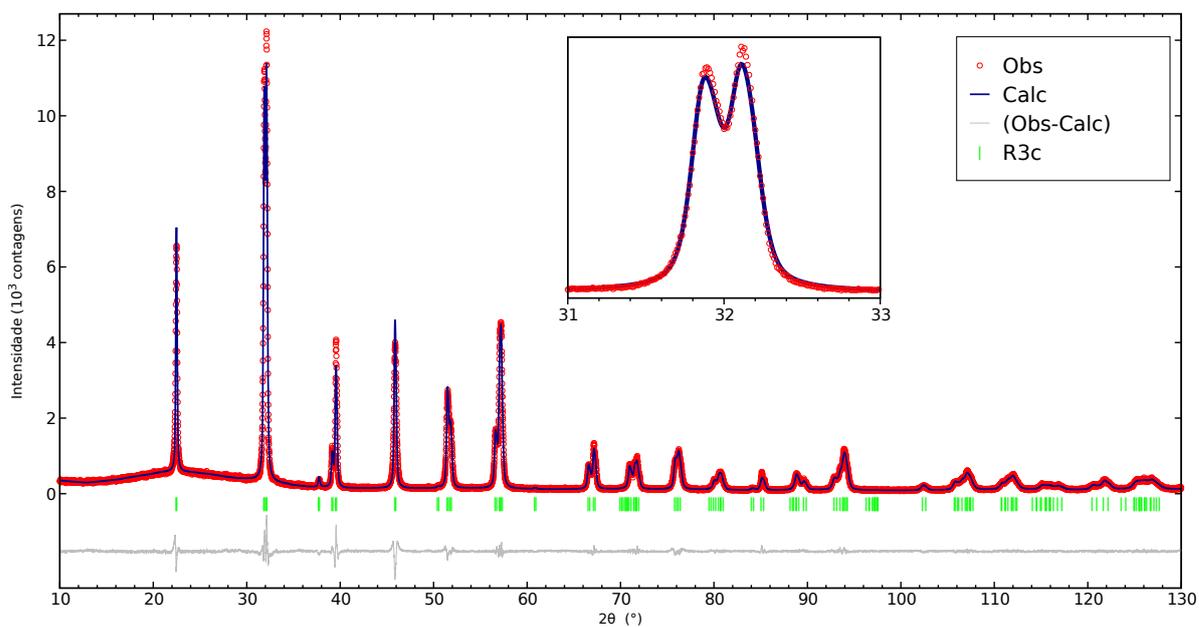


Figura 4.4: Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Nd10%.

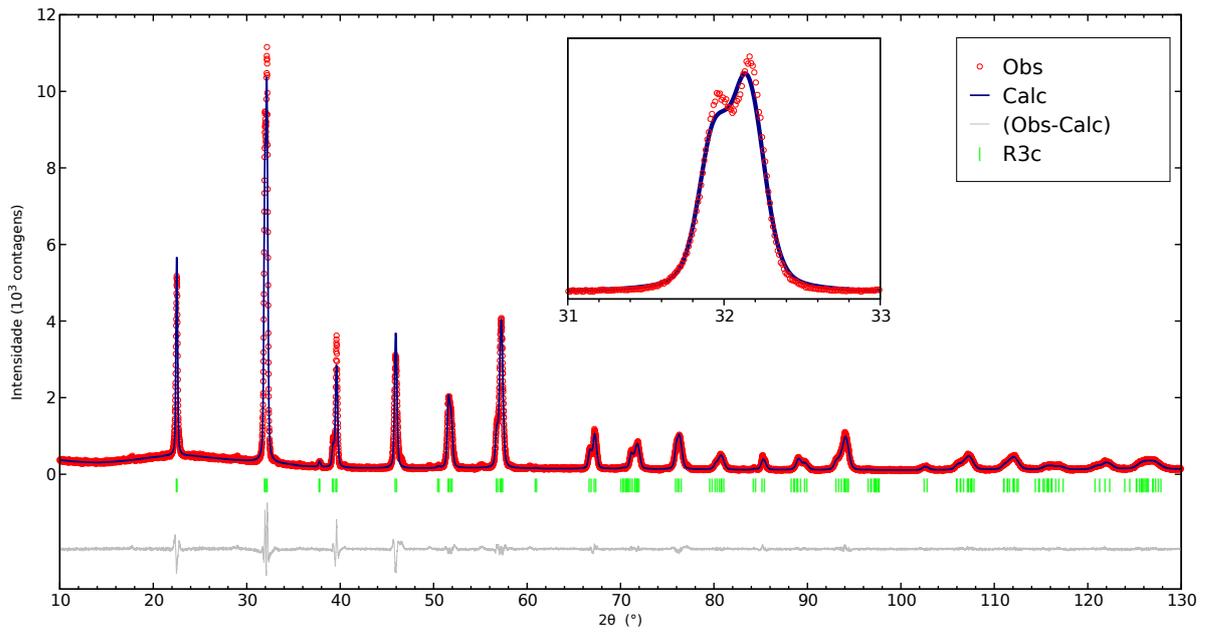


Figura 4.5: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd15%.

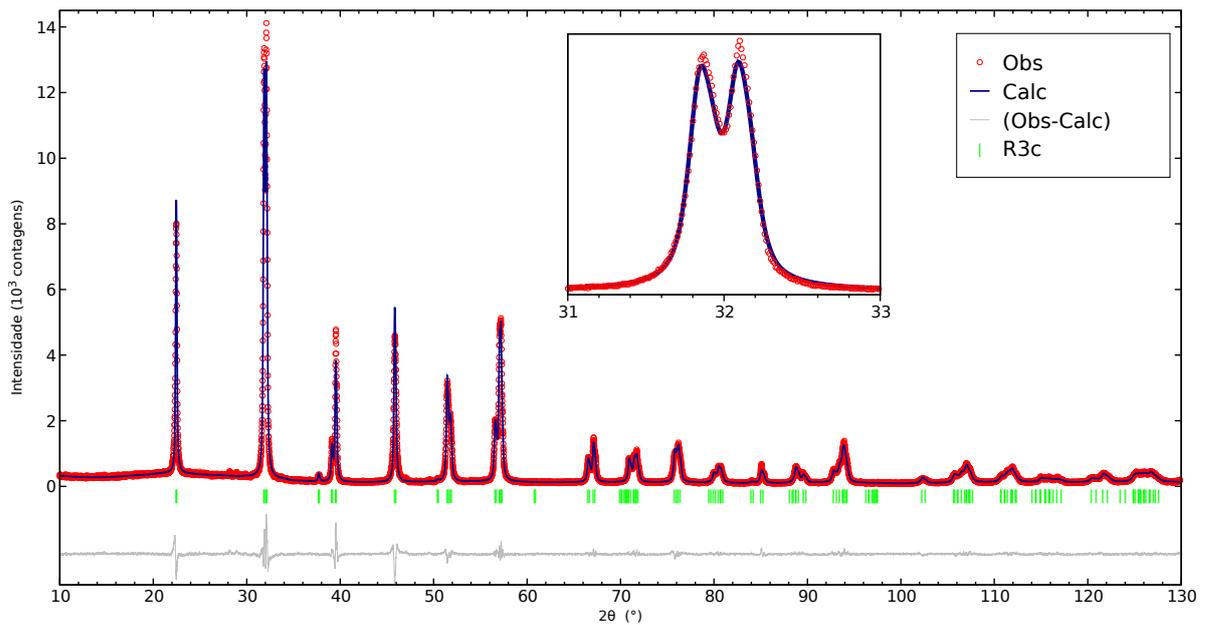


Figura 4.6: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%.

Os parâmetros de rede obtidos para as amostras Nd2, 5%, Nd5%, Nd7, 5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% são apresentados na tabela 4.2. Também são apresentados os fatores de confiança dos refinamentos. Os parâmetros desta tabela evidenciam a simetria romboédrica das cerâmicas e o grupo espacial $R3c$. Em relação às fases indesejadas, todos os sistemas apresentam $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e Bi_2FeO_9 como já citado por alguns autores [74] como fases estáveis devido ao processo de sinterização. Nota-se que o volume de cela unitária

das seis estequiometrias que amostra com 15% e 20% de neodímio diminuiu comparada as outras. Sabe-se que o raio iônico do Bi^{3+} é da ordem de 1,17 angstrom e do Nd^{3+} da ordem 1,12 angstrom, ou seja, a medida que adicionamos mais neodímio, a cela unitária tende a diminuir, resultando assim numa mudança estrutural, certamente mudando para simetria ortorrômbica.

Tabela 4.2: Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para todas as amostras com substituição de neodímio.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	$a = b$ (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2	Volume (Å ³)
Nd2,5%	5,571	13,801	<i>R3c</i>	5,26	10,00	3,60	373,2980
Nd5%	5,575	13,833	<i>R3c</i>	5,67	10,28	3,70	372,4812
Nd7,5%	5,574	13,823	<i>R3c</i>	5,29	9,62	3,29	371,4498
Nd10%	5,571	13,801	<i>R3c</i>	5,26	10,00	3,60	371,0876
Nd15%	5,573	13,787	<i>R3c</i>	5,42	10,54	3,78	369,8228
Nd20%	5,573	13,807	<i>R3c</i>	5,18	10,30	3,94	369,4740

4.2.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

Os difratogramas das amostras Co1%, Co1,5% e Co2% foram analisados no em um programa para a identificação inicial das fases. Na sequência os difratogramas de raios X foram submetidos a refinamentos estruturais pelo método de LeBail utilizando-se o *software* Fullprof e como modelo estrutural uma célula unitária com simetria romboedral e grupo espacial *R3c*. As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram que a partir do modelo estrutural utilizado nos refinamentos é possível estabelecer um ajuste teórico (linha azul) sobrepondo os dados experimentais (pontos vermelhos).

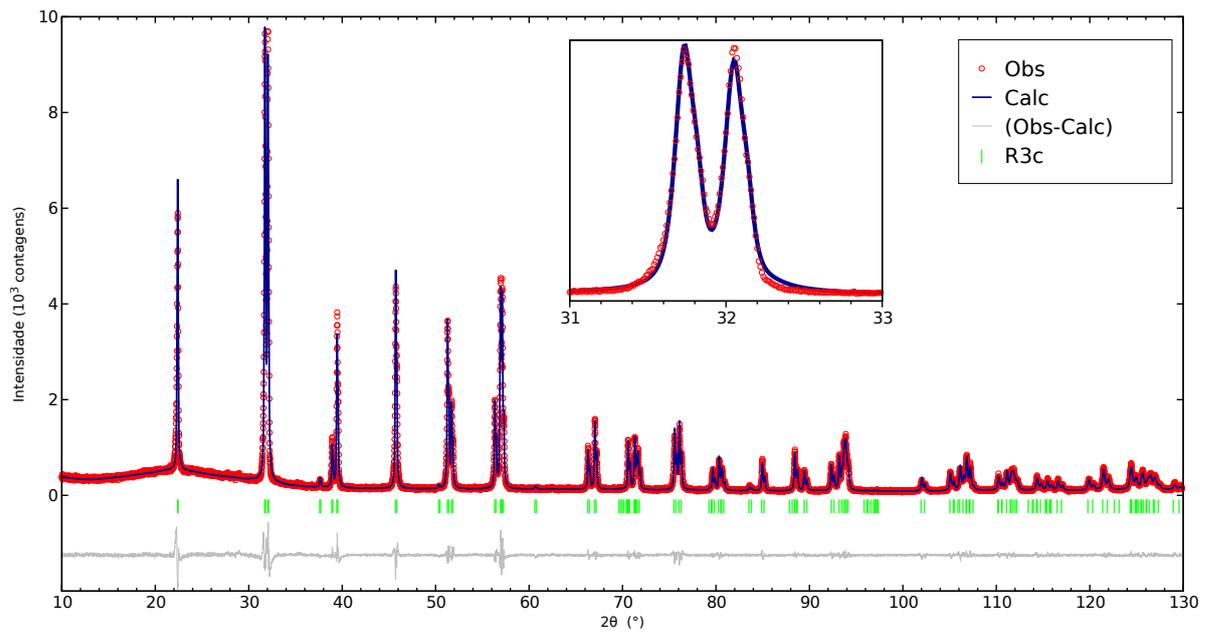


Figura 4.7: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Co1%.

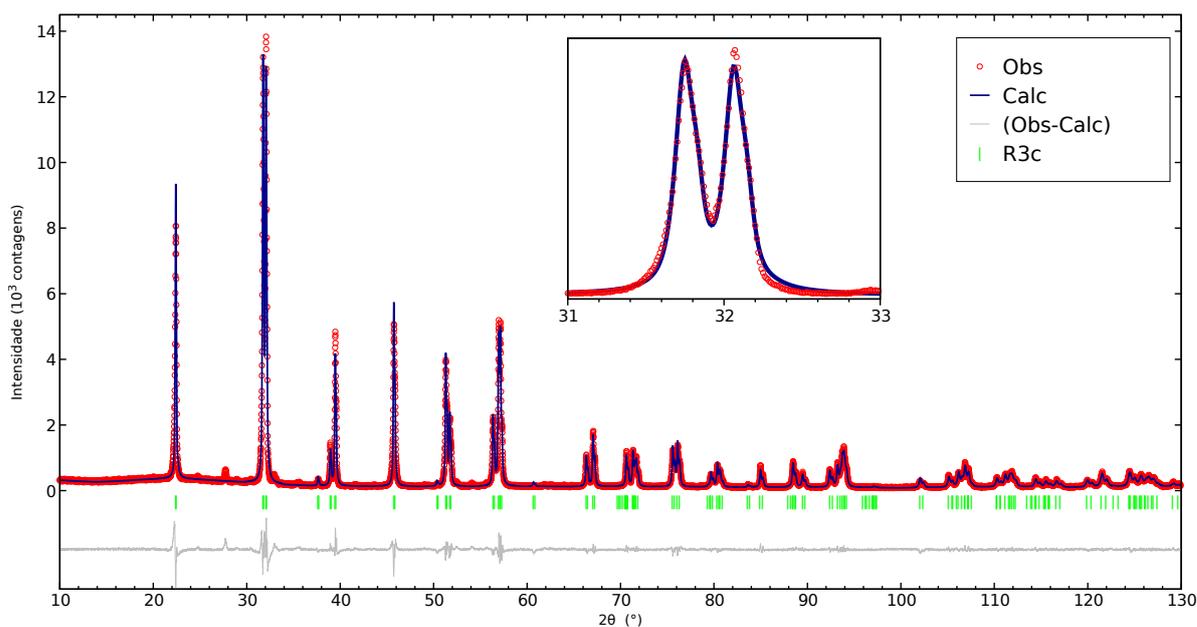


Figura 4.8: Refinamento pelo método de LeBail utilizando os padrões de DRX da amostra Co1, 5%.

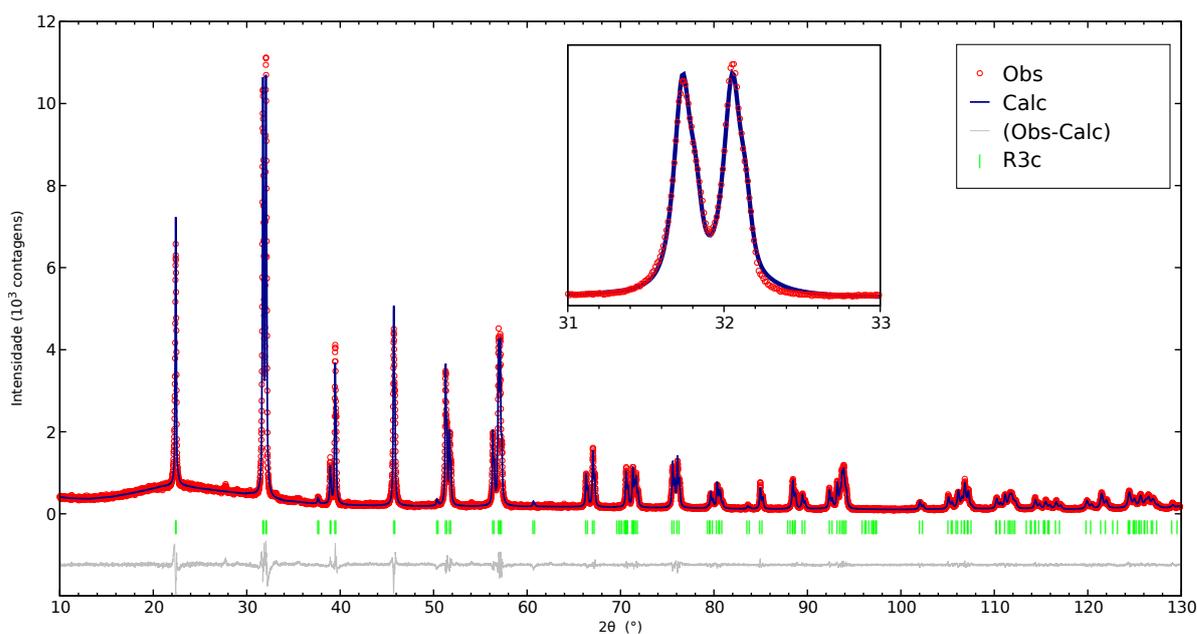


Figura 4.9: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Co2%.

Os parâmetros de rede obtidos para as amostras Co1%, Co1, 5% e Co2% são apresentados na tabela 4.3. Também são apresentados os fatores de confiança dos refinamentos. Em relação as fases indesejadas no sistema, tem-se as mesmas reportadas nos resultados anteriores. Nota-se que o volume da cela unitária não ocorre uma mudança significativa na qual sabe-se que o raio iônico do Fe^{3+} é da ordem de 0,63 angstrom e do Co^{3+} é da ordem de 0,67 angstrom, isto é, a medida que se aumenta o teor de cobalto a cela unitária

tende de aumentar. Logo os mesmos resultados foram reportados por Luo e colaboradores [75], ou seja, o grupo espacial que melhor representa a estrutura do composto dopado com cobalto é o romboédrico com grupo espacial $R3c$.

Tabela 4.3: Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Co1%, Co1,5% e Co2%.

$\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$a = b$ (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2	Volume (Å ³)
Co1%	5,578	13,867	$R3c$	5,53	10,64	3,70	373,7009
Co1,5%	5,579	13,868	$R3c$	5,34	10,13	3,59	373,7072
Co2%	5,578	13,866	$R3c$	5,12	8,23	3,58	373,7154

4.2.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Como nos casos anteriores os difratogramas das amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% foram analisados em um programa para a identificação inicial das fases. Na sequência estes difratogramas foram submetidos a refinamentos estruturais pelo método de LeBail utilizando-se o *software* Fullprof e como modelo estrutural uma célula unitária com simetria romboedral e grupo espacial $R3c$. As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram que a partir do modelo estrutural utilizado nos refinamentos é possível estabelecer um ajuste teórico (linha azul) sobrepondo os dados experimentais (pontos vermelhos).

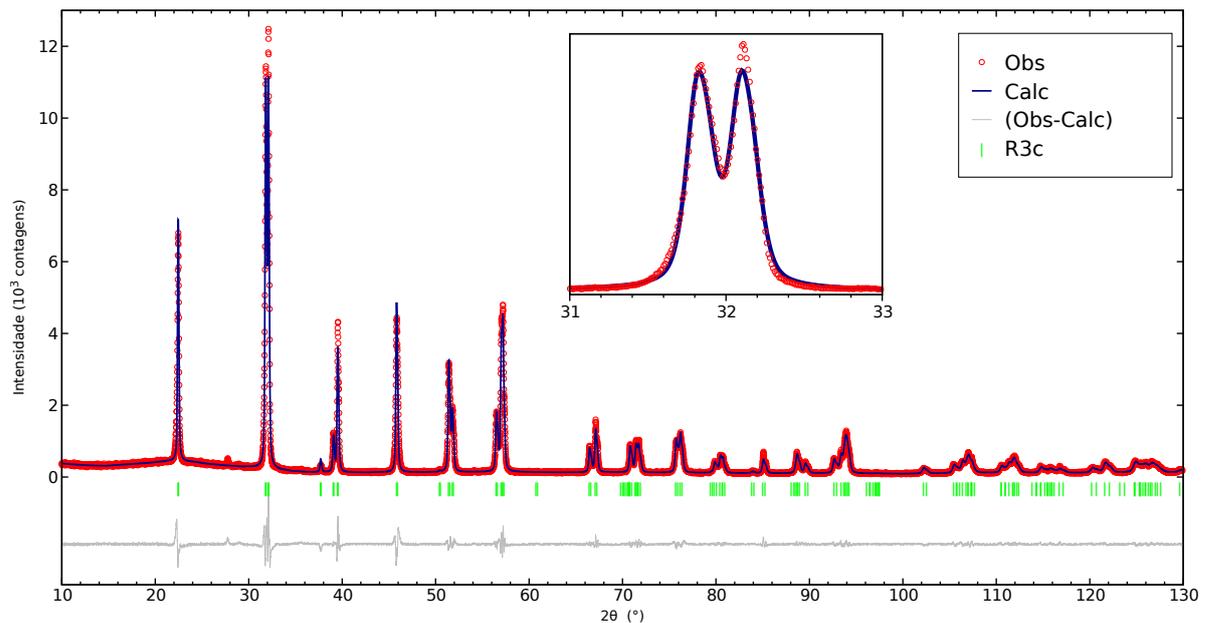


Figura 4.10: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co1%.

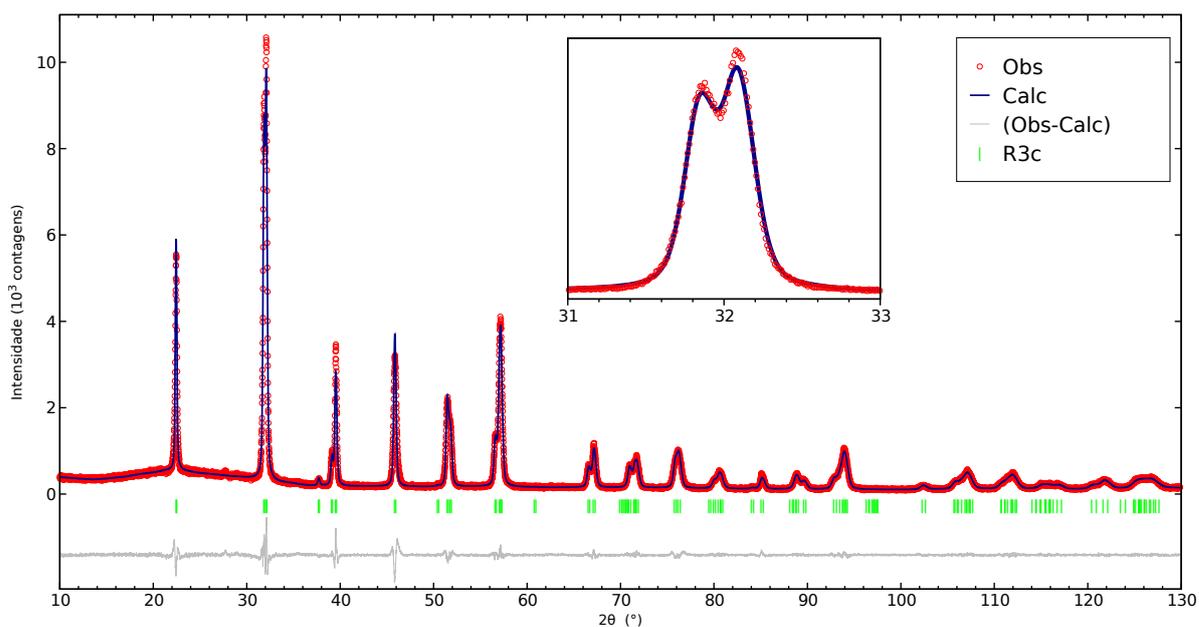


Figura 4.11: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co1%.

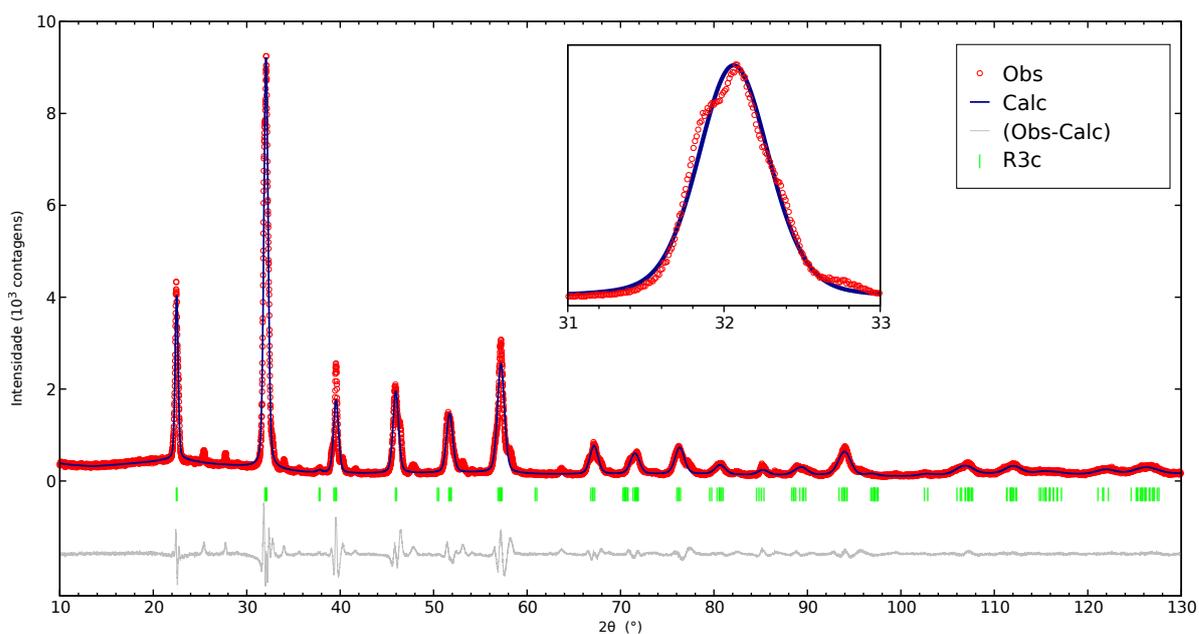


Figura 4.12: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co1%.

Os parâmetros de rede obtidos no refinamento estrutural dos difratogramas das amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% são apresentados na tabela 4.4. Nota-se no difratograma com Nd20%Co1% entre os ângulos 20 e 30 graus picos sutis, que poderia tratar fazer indesejáveis como sempre foi reportado em alguns trabalhos [76]. Entretanto, um trabalho recente [77] mostrou que uma nova fase estrutural está sendo formada, ou melhor dizendo uma coexistência entre duas fases, romboédrica e ortorrômbica. Observando

o volume das celas unitárias, a estequiometria com Nd20%Co1%, possui menor valor comparado aos outros dois sistemas, e isso pode ser visto nos sistemas anteriores contendo 20% de neodímio. Logo para os sistemas com Nd5%Co1% e Nd10%Co1% evidenciam a simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$.

Tabela 4.4: Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	$a = b$ (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2	Volume (Å ³)
Nd5%Co1%	5,569	13,832	$R3c$	5,39	10,13	3,52	371,9768
Nd10%Co1%	5,571	13,803	$R3c$	5,24	9,89	3,55	370,9115
Nd20%Co1%	5,583	13,832	$R3c$	5,26	13,44	6,52	369,2778

4.2.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

Os difratogramas das amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% foram analisados em um programa para a identificação inicial das fases. Na sequência estes difratogramas foram submetidos a refinamentos estruturais pelo método de LeBail utilizando-se o *software* Fullprof e como modelo estrutural uma célula unitária com simetria romboedral e grupo espacial $R3c$. As figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram que a partir do modelo estrutural utilizado nos refinamentos é possível estabelecer um ajuste teórico (linha azul) sobrepondo os dados experimentais (pontos vermelhos).

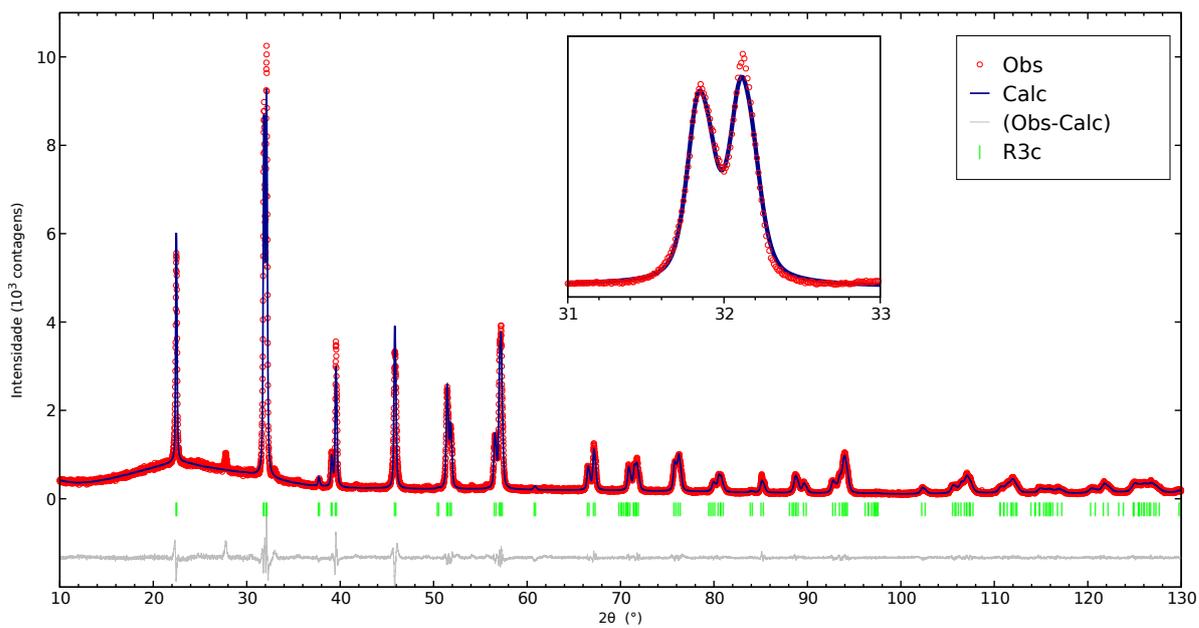


Figura 4.13: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co1,5%.

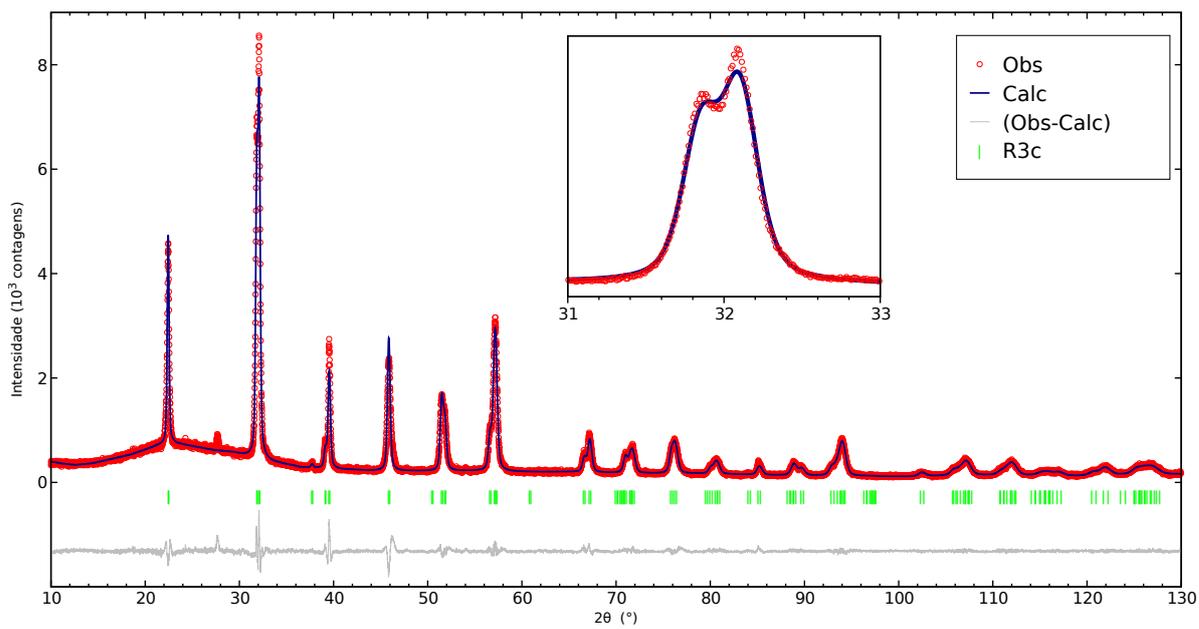


Figura 4.14: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co1,5%.

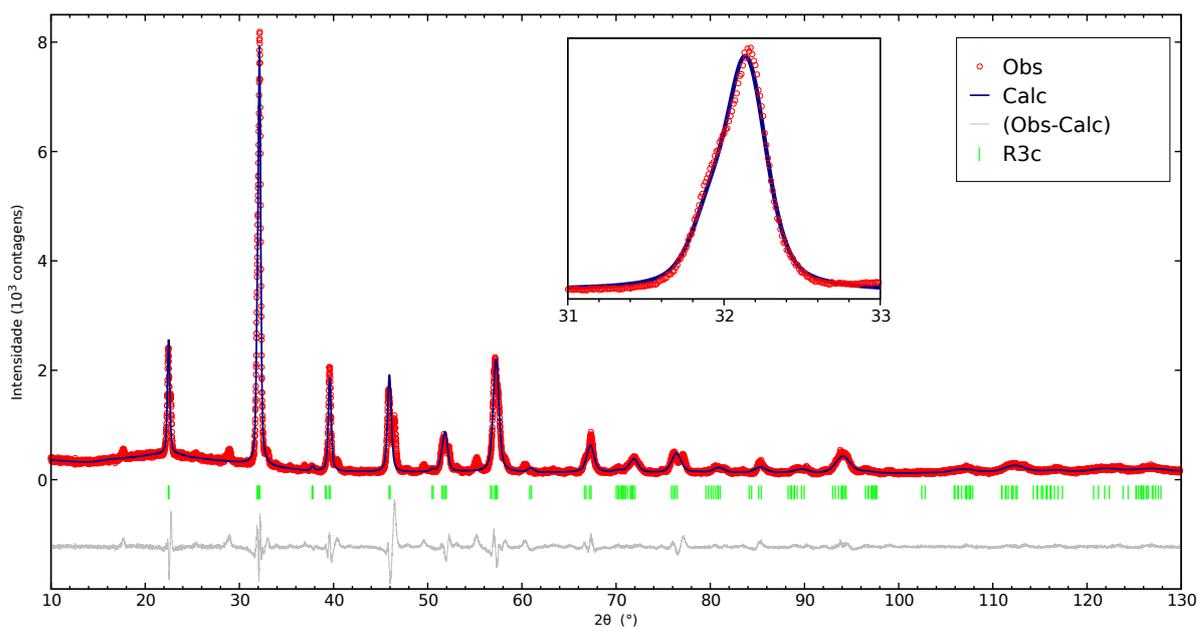


Figura 4.15: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co1,5%.

Os parâmetros de rede obtidos no refinamento estrutural dos difratogramas das amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% são apresentados na tabela 4.5. Nota-se primeiramente picos em todos os sistemas em torno de 29 graus, como mencionado nos resultados anteriores existe indícios que a estrutura do material esteja mudando. Isso pode ser observado em relação ao volume das celas unitárias, na qual o sistema com 20% de neodímio apresenta mais uma vez um menor volume em sua cela unitária. Pode-se afirmar com o certo grau de convicção que a cerâmica Nd20%Co1,5% esta na mesma situação do sistema anterior Nd20%Co1% esteja em transição estrutural com coexistência de fases resultando assim em um χ^2 acima do valor de referência que é 4. Em relação aos outros dois sistemas Nd5%Co1,5% e Nd10%Co1,5%, estes demonstram uma simetria romboédrico com grupo espacial $R3c$.

Tabela 4.5: Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$	$a = b$ (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2	Volume (Å ³)
Nd5%Co1,5%	5,566	13,809	$R3c$	4,98	9,85	3,91	371,5427
Nd10%Co1,5%	5,564	13,788	$R3c$	5,13	9,35	3,32	370,3642
Nd20%Co1,5%	5,558	13,723	$R3c$	5,83	18,73	10,31	369,1039

4.2.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Os difratogramas das amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% também foram analisados em um programa para a identificação inicial das fases. Na sequência estes difratogramas foram submetidos a refinamentos estruturais pelo método de LeBail utilizando-se o *software* Fullprof e como modelo estrutural uma célula unitária com simetria romboedral e grupo espacial $R3c$. As figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram que a partir do modelo estrutural utilizado nos refinamentos é possível estabelecer um ajuste teórico (linha azul) sobrepondo os dados experimentais (pontos vermelhos).

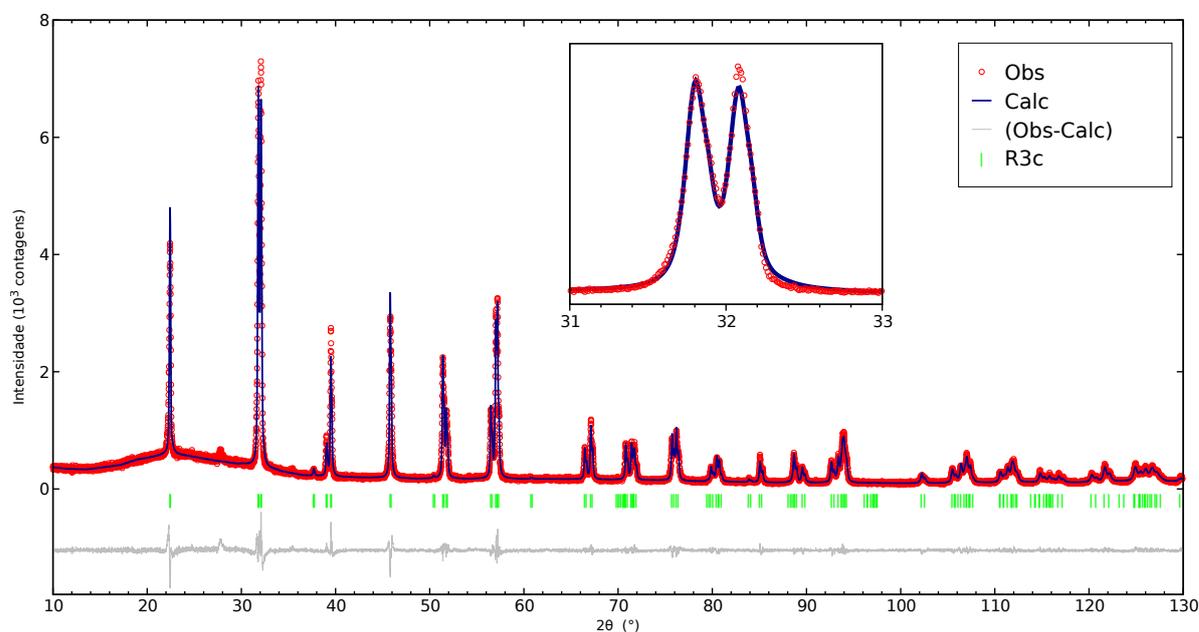


Figura 4.16: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd5%Co2%.

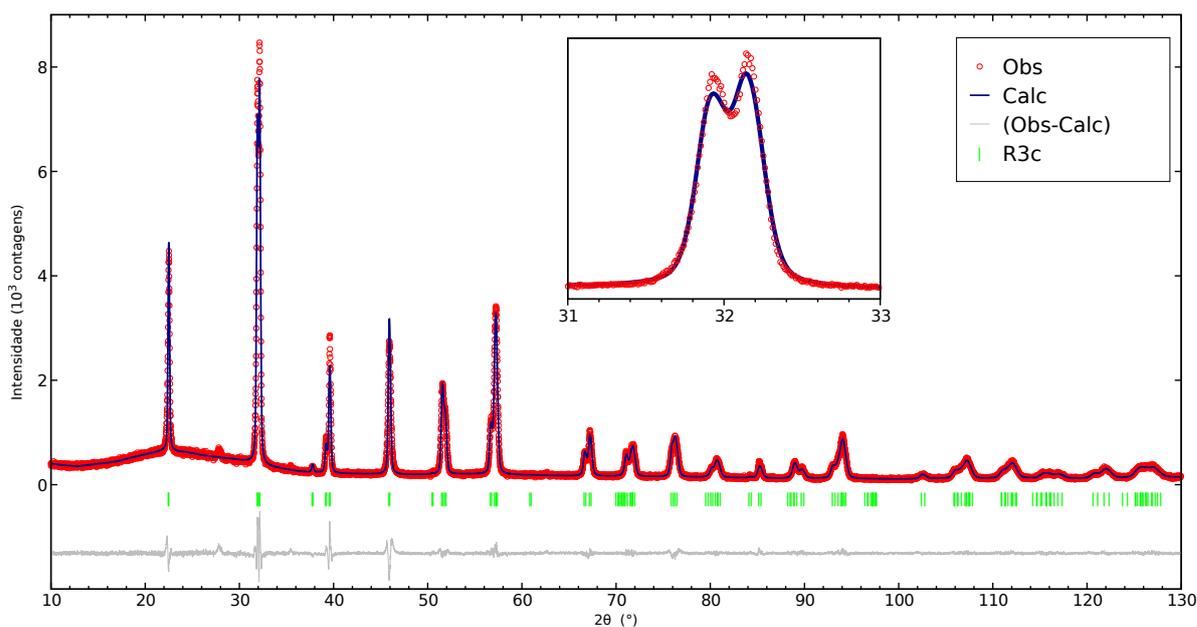


Figura 4.17: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd10%Co2%.

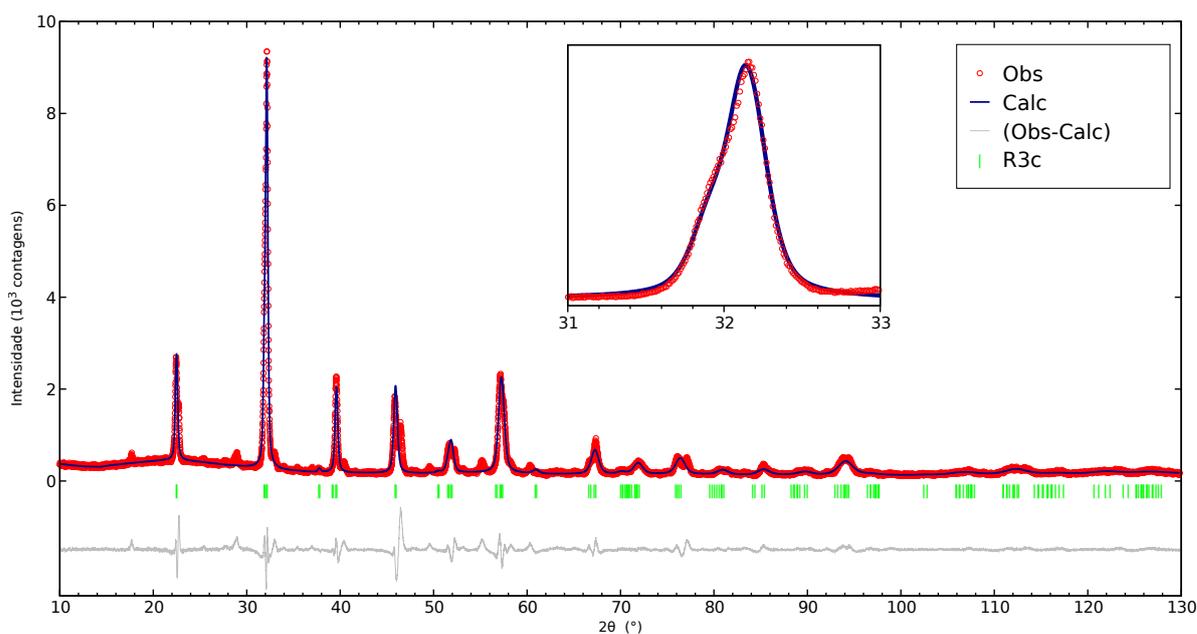


Figura 4.18: Refinamento pelo método de LeBail do padrão de DRX da amostra Nd20%Co2%.

Os parâmetros de rede obtidos no refinamento estrutural dos difratogramas das amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% são apresentados na tabela 4.6. Observa-se neste sistema também que a cerâmica com Nd20%Co2% possui um valor acima do ideal para o refinamento, assim como nos sistemas anteriores com 20% de neodímio, que pode ser visto também pelo volume da cela unitária. Isso significa, que tem-se uma nova estrutura sendo formada, e possivelmente uma coexistência entre duas fases, romboédrica

e ortorrômbica. Em relação as outras duas cerâmicas Nd5%Co2% e Nd10%Co2%, estas evidenciam a simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$.

Tabela 4.6: Dados estruturais da fase romboédrica obtidos pelo método de LeBail para as amostras de Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	$a = b$ (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	R_e	R_{wp}	χ^2	Volume (Å ³)
Nd5%Co2%	5,570	13,821	$R3c$	5,64	10,95	3,76	372,0447
Nd10%Co2%	5,563	13,777	$R3c$	5,34	9,68	3,28	370,3742
Nd20%Co2%	5,530	13,581	$R3c$	5,64	17,35	9,47	369,6308

De forma geral, quando se trabalha com refinamentos estruturais, consideramos como um bom refinamento o valor do χ^2 abaixo de 4. Em nosso trabalho observamos que a maior parte dos refinamentos forneceram χ^2 abaixo desse valor. Entretanto os difratogramas das amostras Nd20%Co1%, Nd20%Co1,5% e Nd20%Co2%, mesmo depois de várias tentativas, forneceram valores de $\chi^2 > 4$. Isso indica que o modelo estrutural com a célula unitária com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$ não é o mais adequado para estas amostras. Ou seja, possivelmente estas amostras sofreram alguma transição estrutural.

4.3 Caracterização microestrutural (MEV)

Para a análise de microestrutura dos corpos cerâmicos utilizou-se neste trabalho um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SuperScan SS-500 do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM. As micrografias obtidas foram utilizadas para estudo de morfologia e para análise da porosidade dos corpos cerâmicos. Foram realizadas micrografias de fratura permitindo a identificação morfológica do interior das amostras. As medidas de densidade dos corpos cerâmicos foram realizadas com o auxílio de uma balança digital de precisão analítica e kit de densidade. Estas foram realizadas no laboratório de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) na Universidade Estadual de Maringá (UEM)⁶.

Para um melhor entendimento das propriedades de transporte elétrico de um determinado material, é muito importante se conhecer a microestrutura deste. Materiais como o desta tese, considerados policristalinos, possuem grãos que por sua vez estão uniformemente dispostos e os limites entre estes grãos promovem defeitos de ligações e quebras podendo resultar assim na segregação de fases impuras, por exemplo. Observa-se também nos limites entre grãos comportamentos elétricos distintos. Sabe-se que os limites de grãos desempenham um papel importante na resistência ao fluxo de cargas na maioria das ferritas.

Normalmente quando se quer observar as fases do material, é comum utilizar se de amostras com superfícies polidas e não da superfície real. Porém, dependendo do tipo da amostra e do material não é possível observar os limites entre grãos mesmo polindo ou fazendo tratamento térmico e até mesmo utilizando-se de ácidos. Sendo assim, como neste trabalho não obtivemos boas superfícies polidas devido a porosidade e manchas no material, estudamos apenas micrografias de fratura. Neste subcapítulo apresentamos imagens de MEV obtidas para fraturas das cerâmicas estudadas neste trabalho.

⁶GDDM/UEM bloco H57.

4.3.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura na forma de fratura para o sistema com substituição apenas no sítio do bismuto com as seguintes amostras: Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% mostradas na figura 4.19

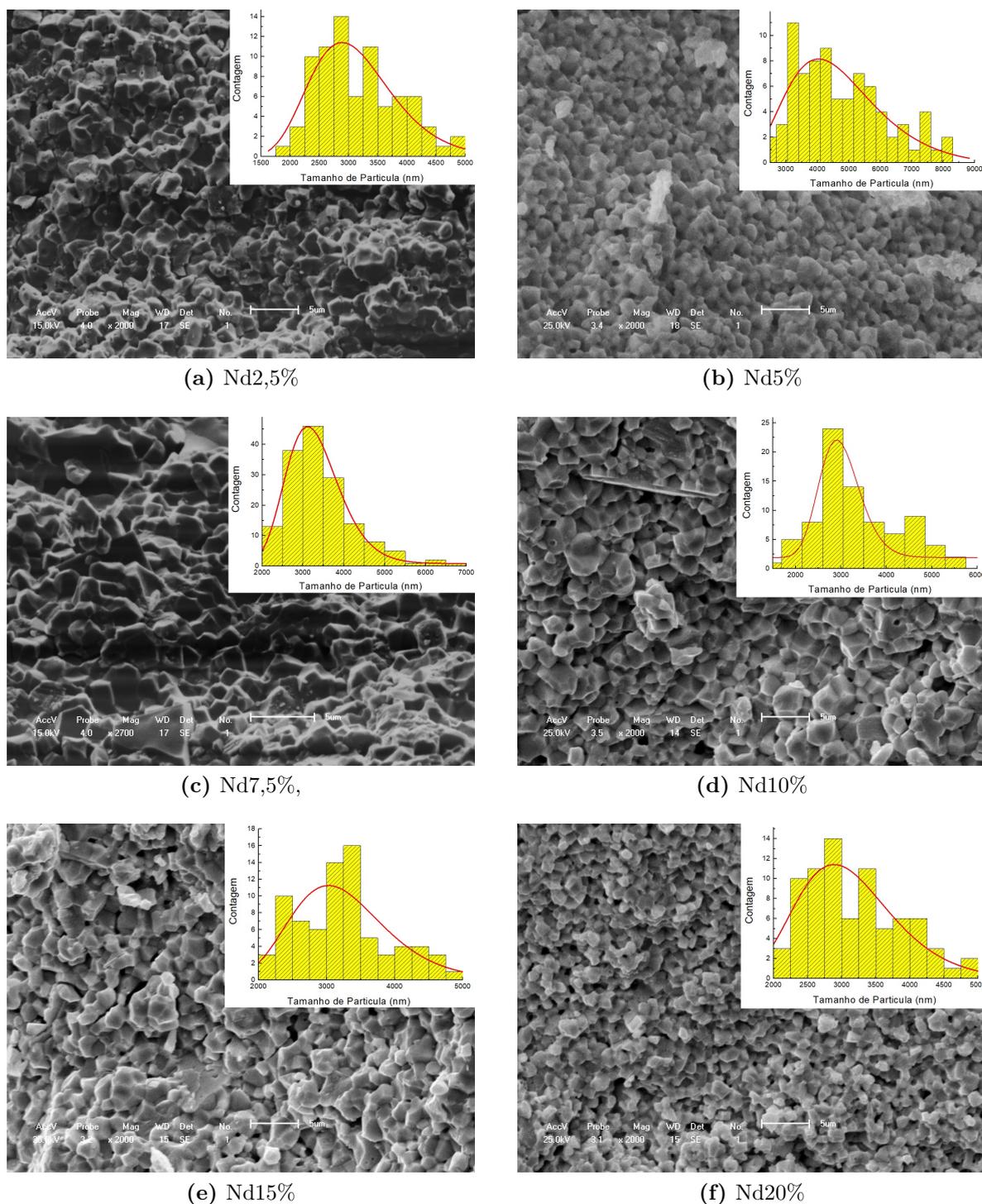


Figura 4.19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fratura das amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.

Nesta sessão são apresentadas os resultados de micrografias, histogramas e densidades. Histogramas são as contagem por tamanho de grão calculadas, que pode ser vista pela linha vermelha. Além das micrografias e histogramas também foram calculadas suas respectivas densidades. Com isso em mente as seguintes análises e discussão são apresentadas. Primeiramente da-se os valores de densidades das cerâmicas apenas com a substituição do neodímio com os seguintes valores: Nd2,5% e Nd5% em torno de 92%, e o restante das estequiometrias com Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% em torno de 94%. Os valores encontrados acima, pode ser atribuído ao processo de sinterização e também a adição de neodímio. Nas amostras com menores valores de densidade a forma de sinterização foi realizada com altas taxas de aquecimento e resfriamento rápido conhecida como *quenching*, esse tipo de tratamento dá pouco tempo para uma boa densificação da cerâmica. Por outro lado, as amostras com maior densidade se deu a sinterização de forma convencional em atmosfera livre, como este tratamento leva-se mais tempo, isto é, 60 minutos, o processo de densificação tende a ser maior como mostras as densidades obtidas. Em relação aos histogramas, isto é, aos tamanhos médio de grão, observa-se valores em torno de 3000 nm para todas as cerâmicas. No que se refere a morfologia dos grãos nas imagens de fraturas intergranulares e uma presença de grãos aproximadamente cúbicos e em todas as cerâmicas, evidenciado principalmente nas amostras de Nd5%, Nd10% e Nd20%. Nas demais imagens aparecem tanto a configuração cubica assim como em forma de paralelepípedo, como retratado na referencia [72]. Na imagem com Nd2,5% observamos poros aparentes, certamente devido ao tratamento térmico, realizado pelo método de aquecimento rápido com resfriamento rápido. Como reportado na referencia [73] isso ocorre devido ao pouco tempo de sinterização da amostra que ocorre na ordem de minutos, resultando assim numa densificação menor e consequentemente mais porosa. Em relação as amostras com Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%, estas tiveram uma densificação um pouco maior, como mencionado no inicio desta sessão, pois nesse caso são as únicas amostras dentre as dezoito estequiometrias propostas obtidas via sinterização convencional.

4.3.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

Nesta seção medidas de microscopia eletrônica de varredura com análises de fratura para o sistema com substituição no sítio do ferro para as amostras Co1%, Co1,5%, Co2% são mostradas nas imagens da figura 4.20

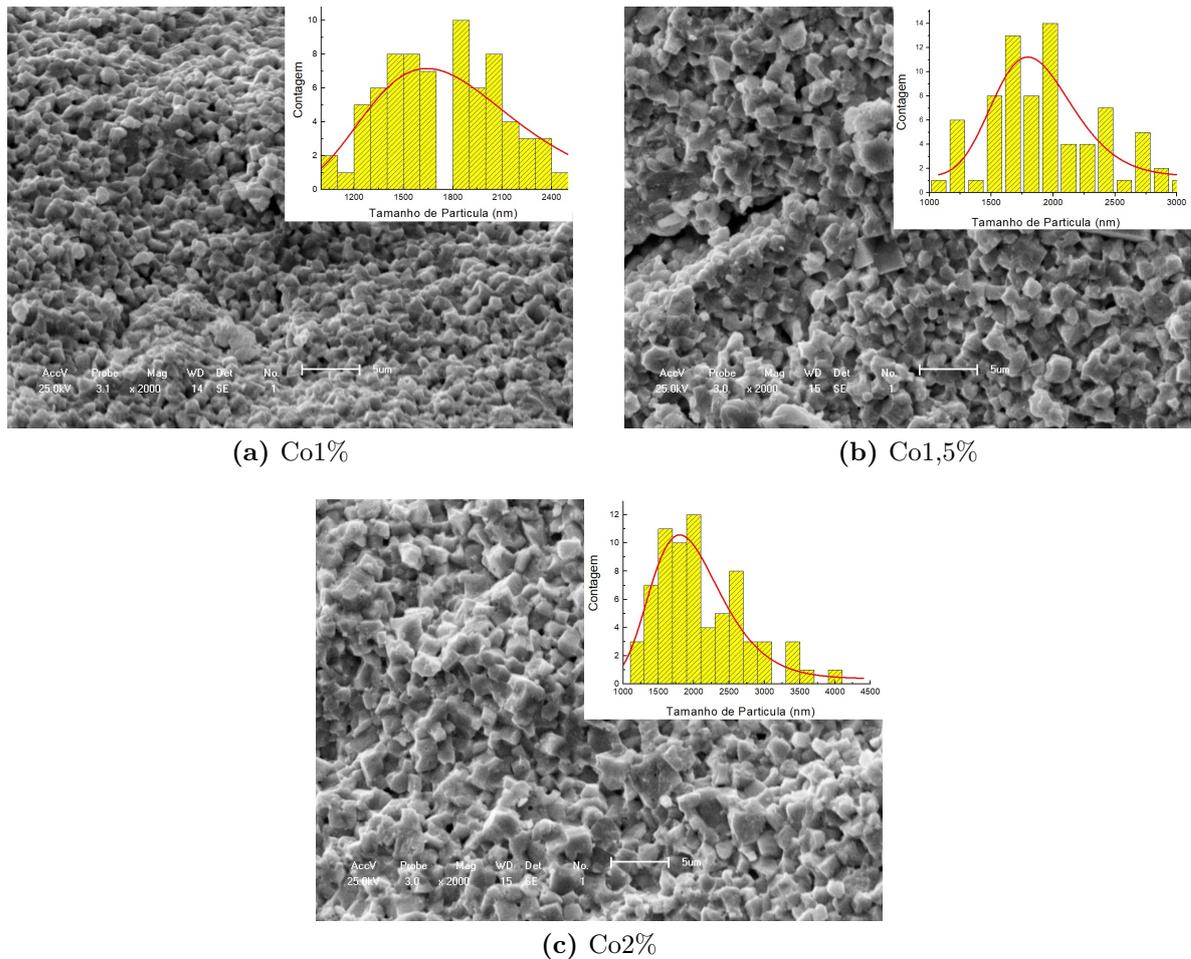


Figura 4.20: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.

De acordo com as densidades das amostras acima, observa-se valores em torno de 93% para as três estequiometrias. Lembrando que o processo de sinterização é o *quenching*, as cerâmicas ficam pouco tempo no forno. Com isso observa-se poros junto a sua morfologia do grão. No que refere-se aos histogramas, pode-se observar que o tamanho médio de grão fica em torno de 2000 nm, ou seja, somente com adição de cobalto o tamanho de partícula tende a diminuir se comparado as amostras contendo apenas neodímio. Como reportado nas referências [78–81] existem poucos métodos para se obter uma amostra monofásica do

BiFeO₃, e com adição de cobalto esse processo se torna ainda mais difícil. Em relação a morfologia dos grãos entre as amostras, observa praticamente a mesma as formas cubicas e com alguns poros.

4.3.3 Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,99}Co_{0,01}O₃

As medidas de microscopia eletrônica de varredura de fratura, foram realizadas nos sistemas com substituição no sítio do bismuto e com cobalto fixo a 1% com as seguintes amostras: Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% como mostradas nas imagens da figura 4.21

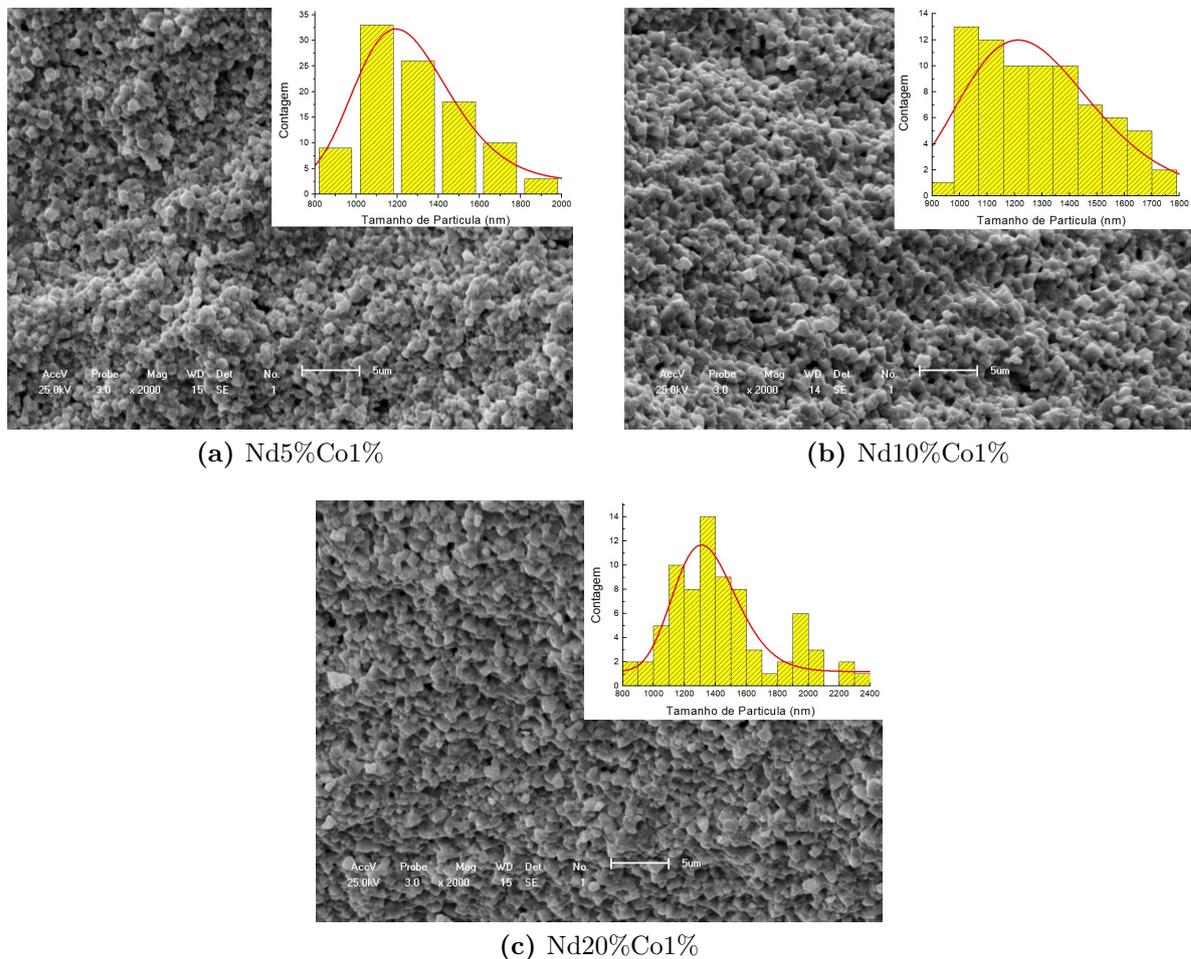


Figura 4.21: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,99}Co_{0,01}O₃ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.

Para as análises de densidade nas três estequiometrias tem-se valores em torno de 93%, este resultado pode ter um relação direta com a sinterização comparada com as

substituições acima de 5% de neodímio que obtiveram densidade em torno de 94%. Em relação aos histogramas tem-se tamanho de grãos variando entre 1100 e 1300 nm. Certamente o tamanho de grão podem ter um relação direta com adição de cobalto e neodímio simultaneamente tende a diminuir ainda mais os tamanhos de grãos quando comparado com os sistemas anteriores. Sobre a morfologia do grão, pode-se notar aparentemente que existe menos poros em suas fraturas.

4.3.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

As medidas de microscopia eletrônica de varredura de fratura, foram realizadas nos sistemas com substituição no sítio do bismuto e com cobalto fixo a 1,5% com as seguintes amostras: Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% como mostradas nas imagens da figura 4.22

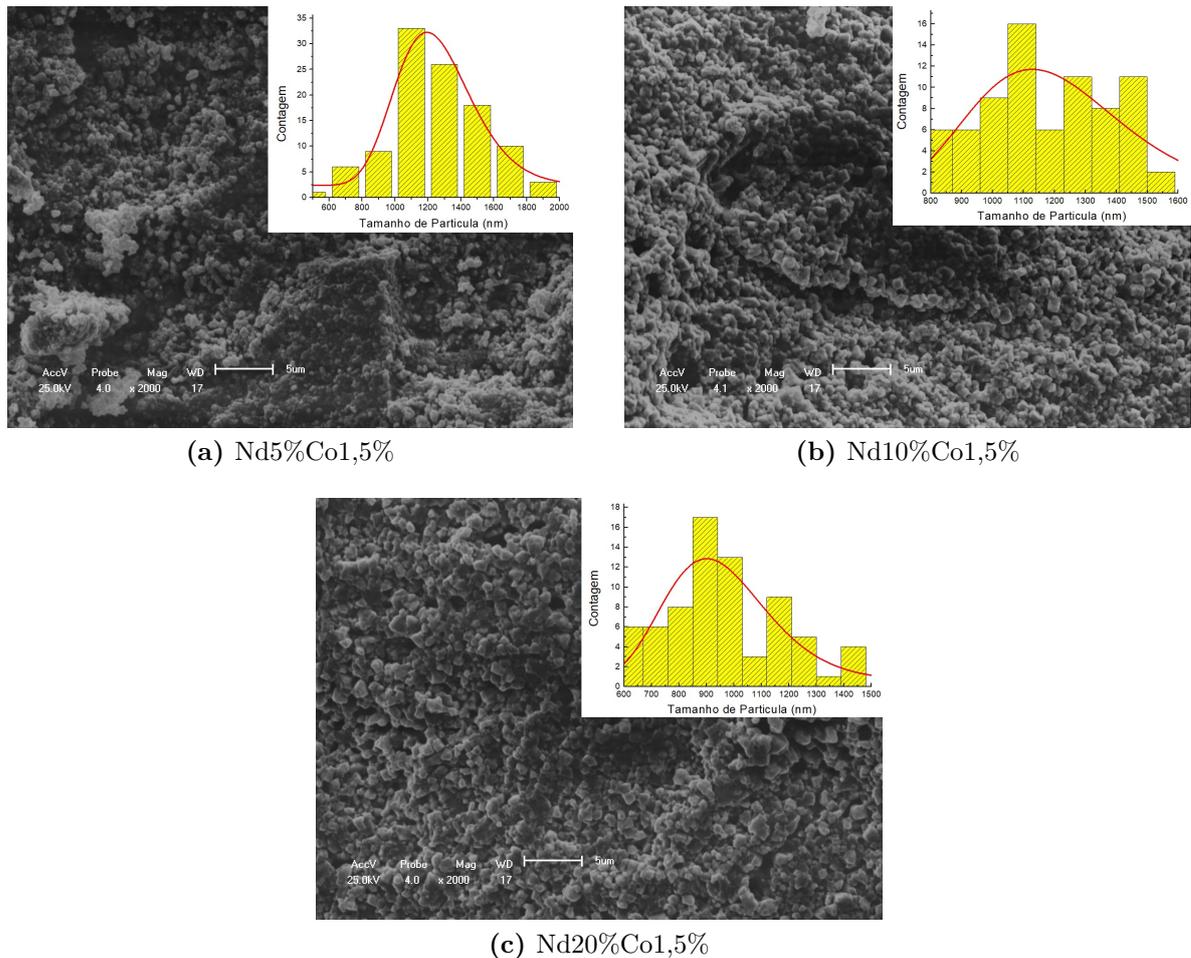


Figura 4.22: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.

Para as análises de densidade tem-se valores em torno de 93% para as três estequiometrias. Mais uma vez pode-se repetir o que foi dito anteriormente, que o processo de sinterização sendo realizado pelo tipo *quenching* tem um valor de densificação levemente menor. Em relação as cerâmicas (a) e (b) os tamanho de grãos possuem valores entre 1100 a 1300 nm. Por outro lado, a cerâmica (c) possui valores menores neste sistema, em torno de 900 nm, isso pode ser resultado de uma adição maior na quantidade de átomos de neodímio junto com cobalto, pois em relação ao tipo de sinterização, este o mesmo do sistema anterior. No que refere-se a morfologia dos grãos, estes possuem tipos mais arredondada e com “pescoços”.

4.3.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Medidas de microscopia eletrônica de varredura de fratura, foram realizadas nos sistemas com substituição no sítio do bismuto e com cobalto fixo a 2% com as seguintes amostras: Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% como mostradas nas imagens da figura 4.23.

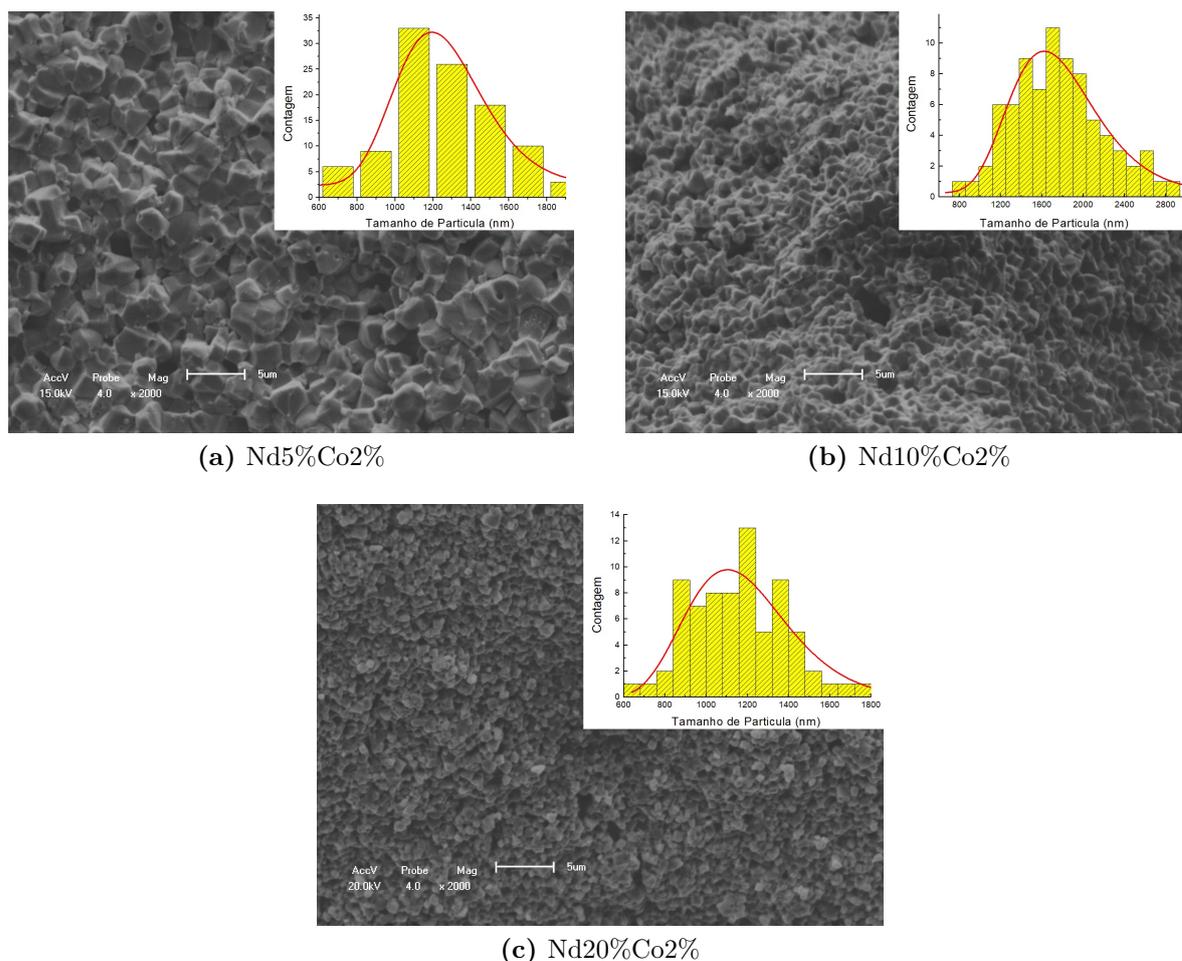


Figura 4.23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com técnicas de fraturas no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ com moagem em altas energias de 250 RPM por 1 hora.

As análises de densidades contendo os dois tipos de substituição tanto no sítio do bismuto quanto no ferro forneceram valores em torno de 93% de densidade para as três amostras. Em relação ao tamanho grão, tem-se valores entre 1200 e 1600nm para as amostras (a) e (b). Por outro lado, na amostra (c) os valores estão em torno de 1100 nm, assim como ocorreu no sistema anterior $\text{Nd}_{20\%}\text{Co}_{1,5\%}$ ocorreu uma redução no tamanho de grão. No que refere-se a morfologia do grão, estes tem a forma de cubos. Lembrando que neste sistema a forma de sinterização também foi a mesma dos sistemas anteriores.

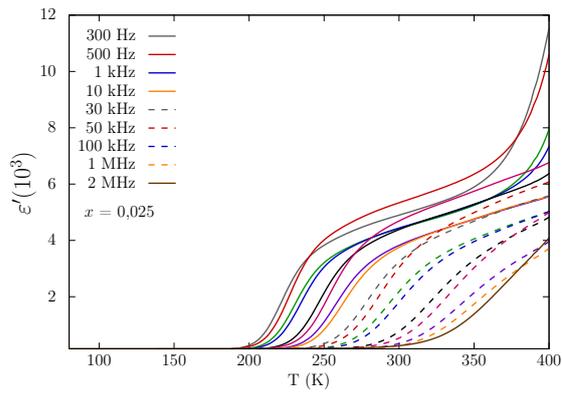
4.4 Caracterização Dielétrica

Medidas da constante dielétrica e da tangente de perda em função da frequência e temperatura foram realizadas em todo o sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$. As medidas

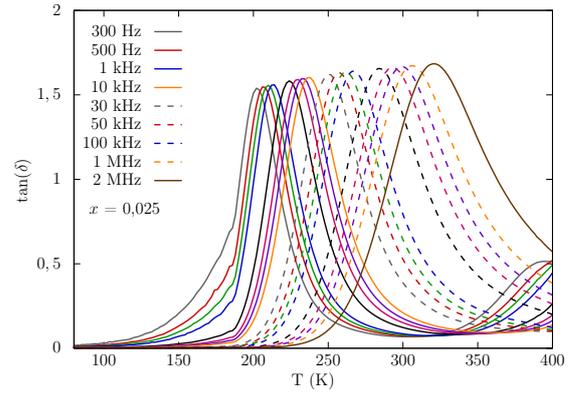
da constante dielétrica real (ε') e da tangente de perda ($\tan \delta$) foram efetuadas com o auxílio de uma ponte RLC (Agilent E4980A Precision LCR Meter), um criostato, sistema de refrigeração, controlador de temperatura (LakeShore 331 Temperature Controller) e um computador utilizado para aquisição dos dados. As medidas foram realizadas nas dependências do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais do departamento de física da universidade estadual de Maringá (UEM).

4.4.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

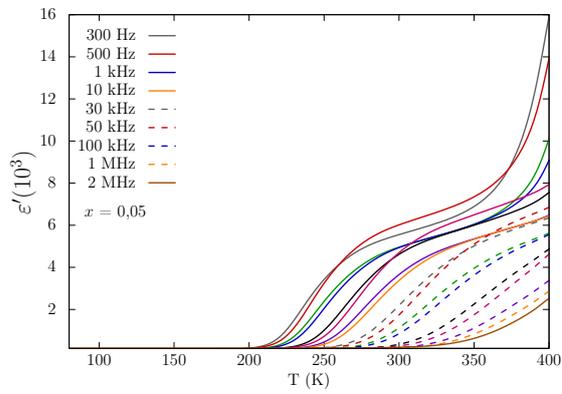
Medidas de ε' e de $\tan \delta$ em função da temperatura e da frequência (f_E) foram realizadas nas amostras de Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%. Na figura 4.24 são mostradas as medidas de ε' e de $\tan \delta$ das cerâmicas e sua dependência com a frequência e temperatura, variando de 300 Hz a 2 MHz e de 65 a 400 K, respectivamente. Como pode-se observar temos nos resultados da figura 4.24 da primeira coluna (lado esquerdo) as medidas de ε' e na segunda coluna (lado direito) as medidas de $\tan \delta$.



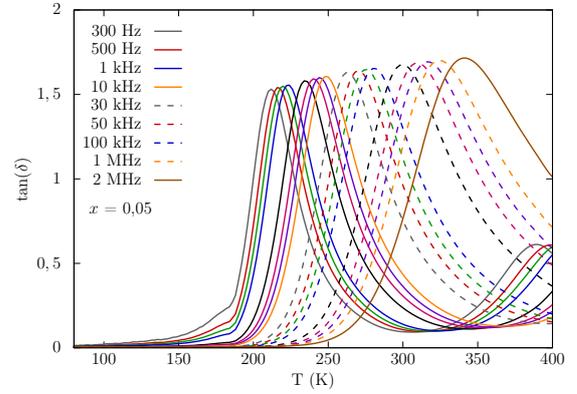
(a) Nd2,5%



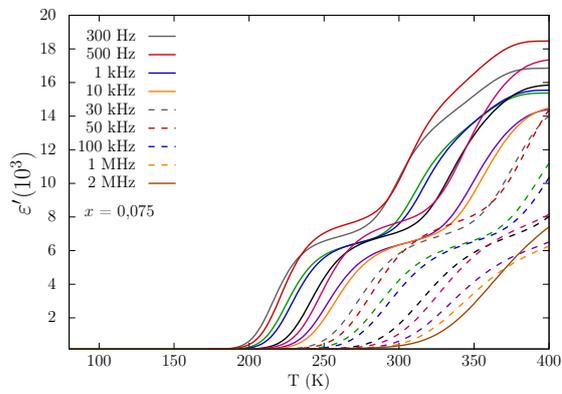
(b) Nd2,5%



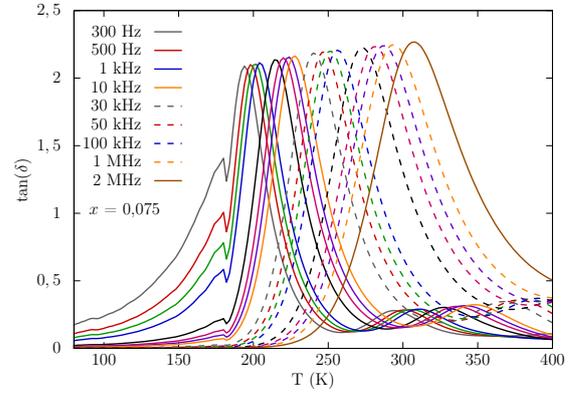
(c) Nd5%



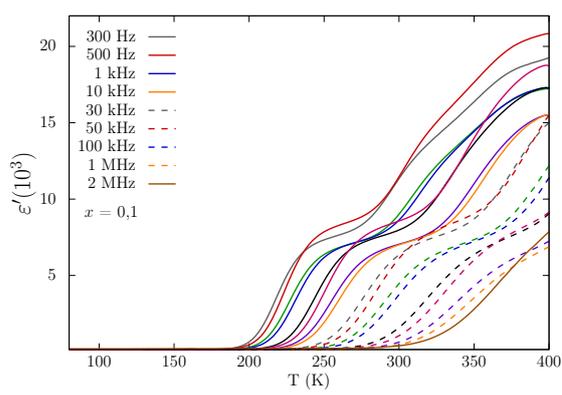
(d) Nd5%



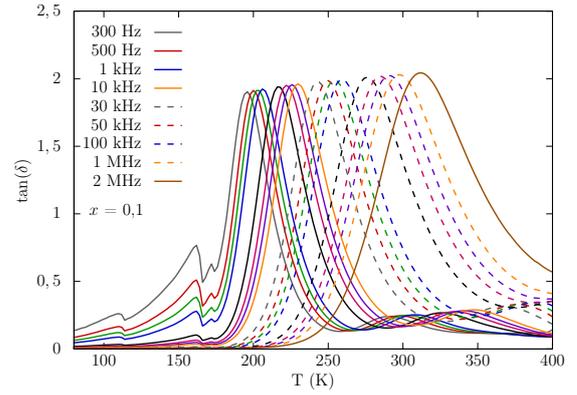
(e) Nd7,5%



(f) Nd7,5%



(g) Nd10%



(h) Nd10%

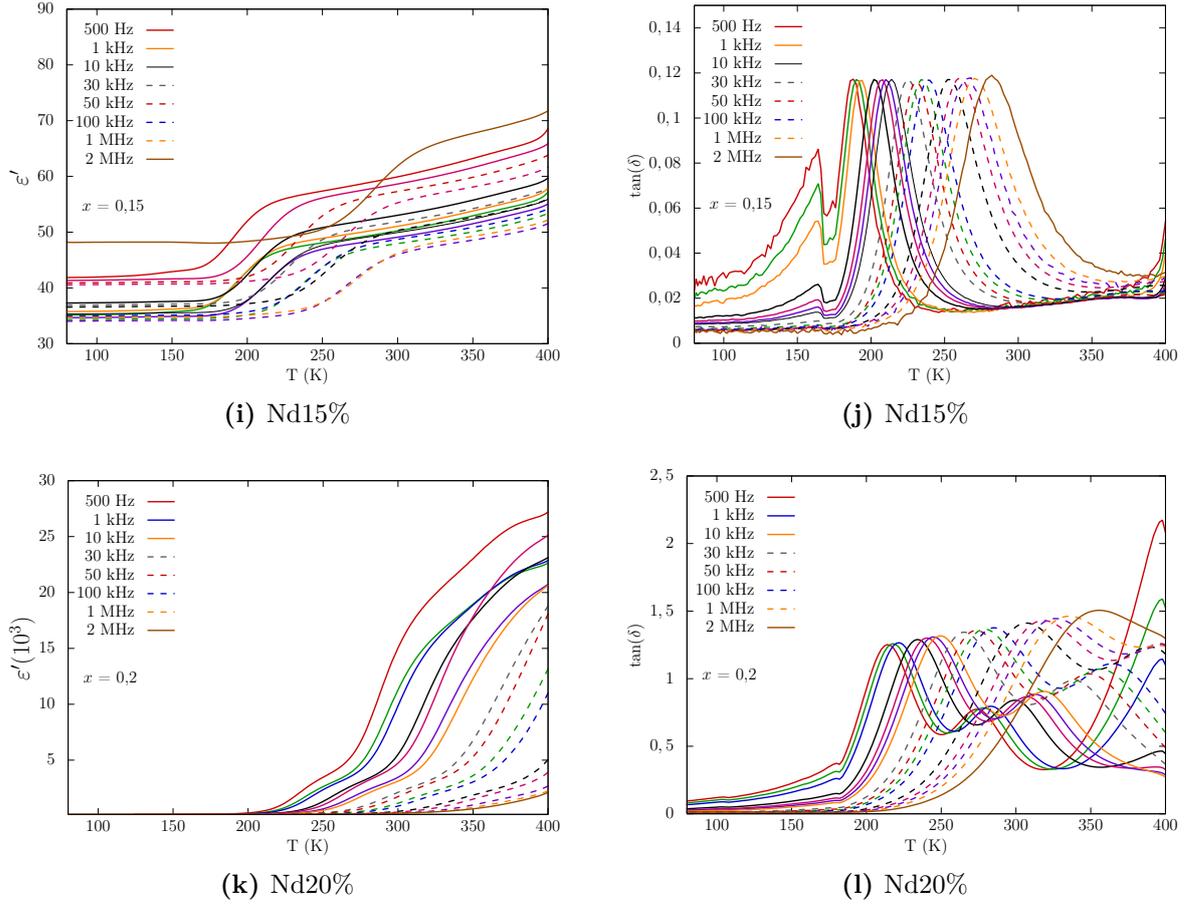


Figura 4.24: Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

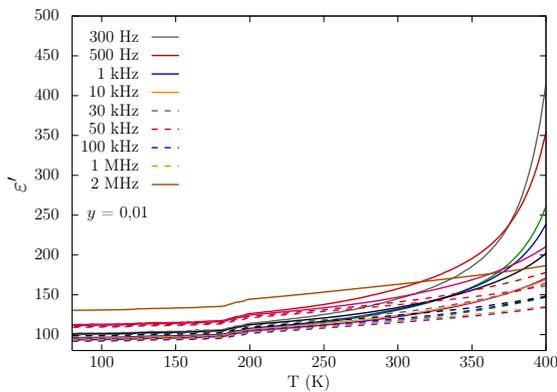
Primeiramente, antes de abordarmos as análises das respectivas medidas, precisamos levar em consideração que tais medidas realizadas dependem, logicamente, do tipo material, mas também do estado de sintetização, resultando assim nas cerâmicas finais. Assim, as caracterizações dielétricas levam em conta a passagem de um campo ou fluxo elétrico no material. Desta forma contribuições dos contornos de grão e dos interiores dos grãos agem diretamente nos resultados na resposta dielétrica. Uma outra análise que faremos nos resultados a seguir é o processo conhecido como relaxação, este fenômeno ocorre quando um campo elétrica é aplicado os momentos de dipolo saem da posição de equilíbrio, e em seguida quando se remove o campo elétrico os dipolos tendem a voltar a posição de origem ou equilíbrio. O espaço de tempo entre a polarização e a despolarização dos dipolos elétricos é a relaxação [49, 82]. Com isso em mente pode-se falar dos resultados obtidos.

Como dito nas sessões anteriores, o material base deste trabalho, isto é, o BiFeO_3

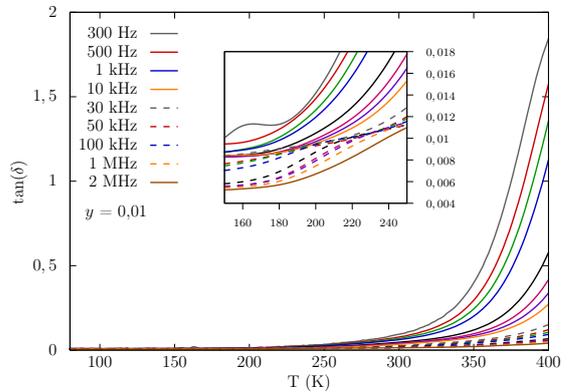
possui uma alta condutividade como tendo um dos fatores as vacâncias de oxigênio como por exemplo a baixa densificação das amostras pelo processo de sinterização. Nota-se nas medidas com Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10% e Nd20% ocorre um processo característico de condutividade do material. Em relação a cerâmica de Nd15%, observa-se na medida de ε' um comportamento diferenciado comparado as outras medidas. Logo na medida $\tan \delta$ tem-se um comportamento característico de relaxação como ja foi reportado na fase pura do BiFeO_3 [83].

4.4.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

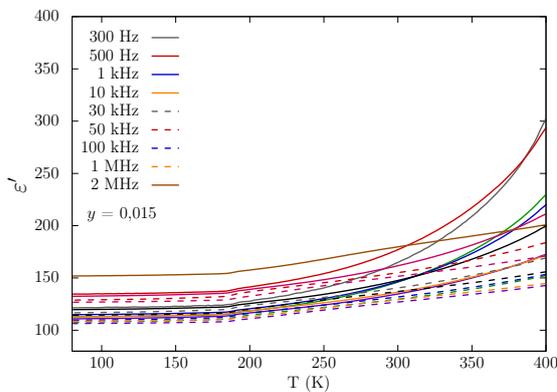
Medidas de ε' e de $\tan \delta$ em função da temperatura e da frequência (f_E) foram realizadas nas amostras Co1%, Co1,5% e Co2%. Na figura 4.25 são apresentadas as medidas de ε' e de $\tan \delta$ das cerâmicas e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 300 Hz a 2 MHz e de 65 a 400 K, respectivamente.



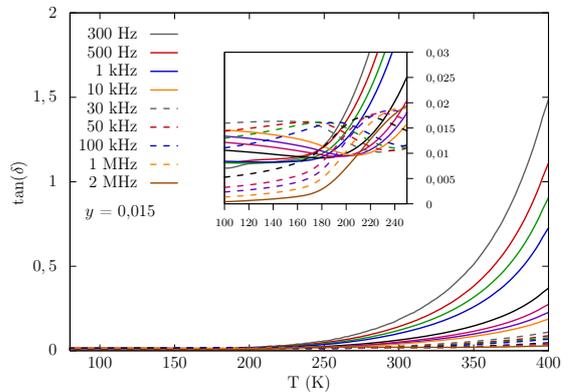
(a) Co1%



(b) Co1%



(c) Co1,5%



(d) Co1,5%

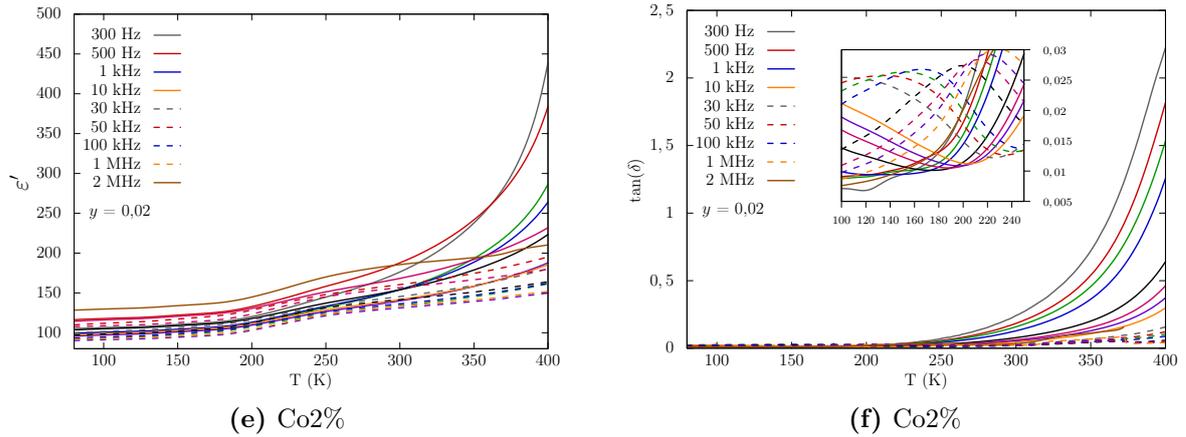


Figura 4.25: Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$.

Pode-se observar na figura 4.25 que ϵ' e de $\tan \delta$ diminuem com o aumento da frequência e aumentam com o aumento da temperatura. Nota-se que comparado as medidas anteriores contendo apenas neodímio, aqui não vemos processos condução agindo no sistema, ou seja, concluímos que o cobalto estabiliza a condutividade no interior do grão. Pode-se dizer também, que devido a restrição de temperatura do equipamento pode ir somente a 400 K, isto equivale a dizer que não pode-se fornecer mais energia ao material para analisar onde aconteceria uma possível temperatura de transição.

4.4.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ em função da temperatura e da frequência (f_E) foram realizadas nas amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

Na figura 4.26 são mostradas as medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ das cerâmicas e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 300 Hz a 2 MHz e de 65 a 400 K, respectivamente.

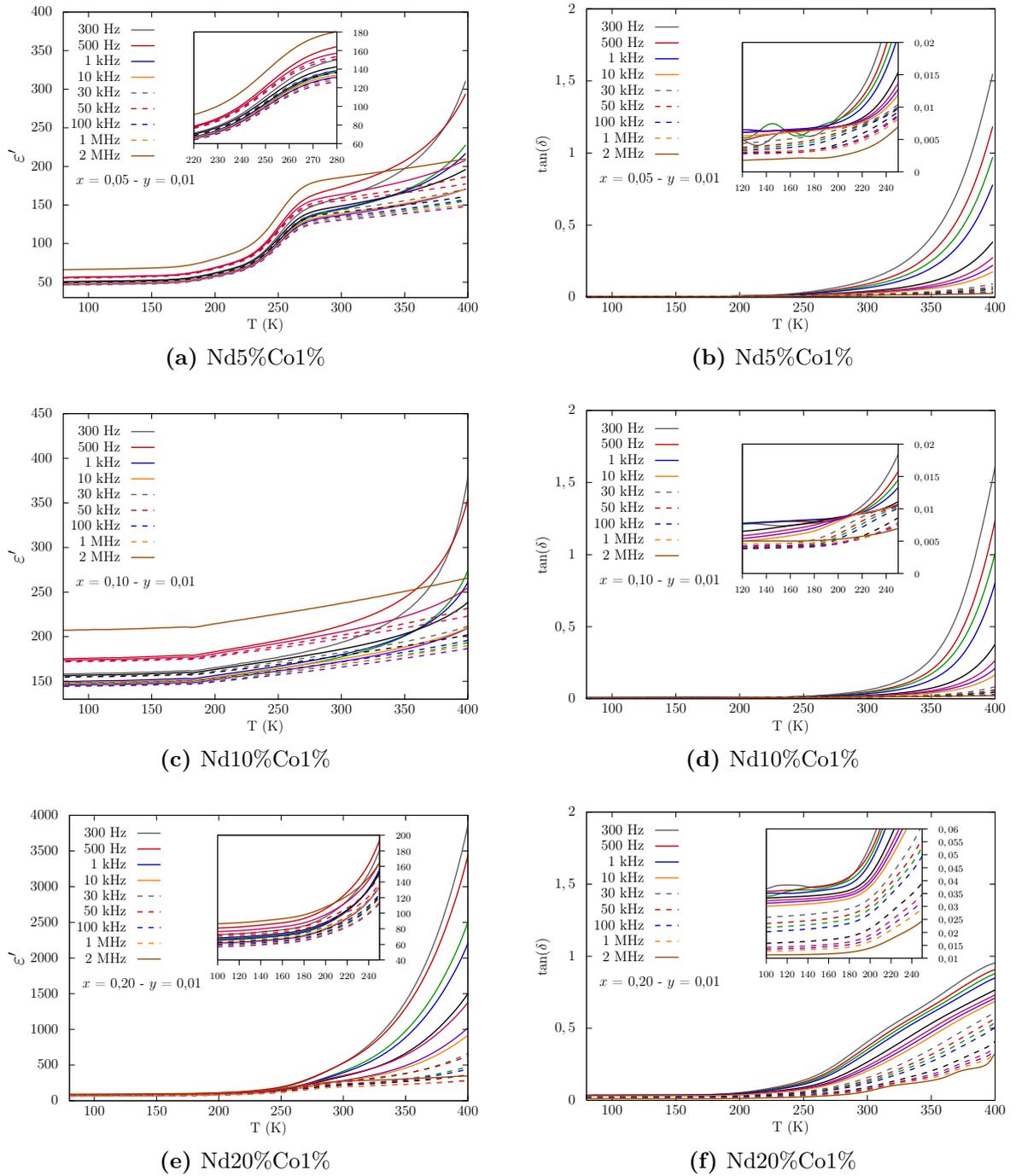


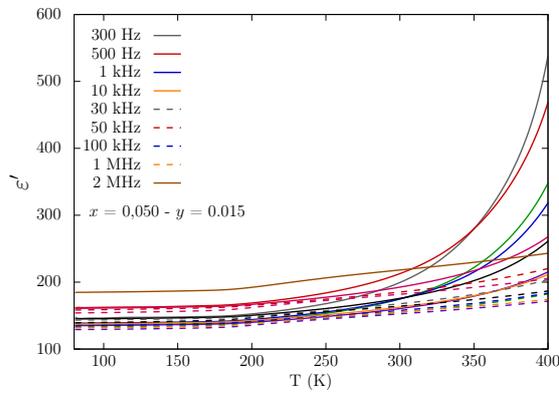
Figura 4.26: Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$.

4.4.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

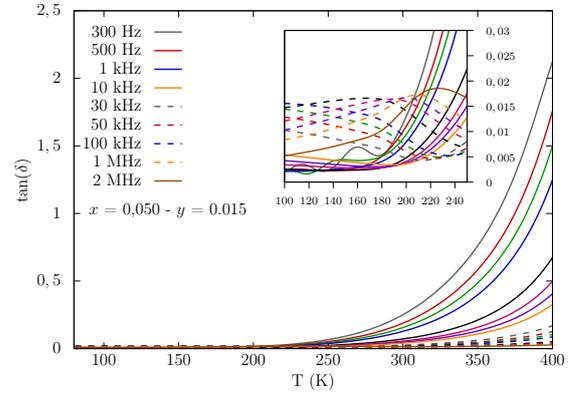
Medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ em função da temperatura e da frequência (f_E) foram realizadas nas amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.

Na figura 4.27 são mostradas as medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ das cerâmicas e sua depen-

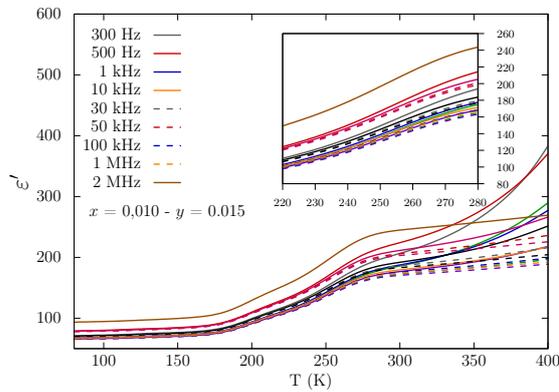
dência com a frequência e a temperatura, variando de 300 Hz a 2 MHz e de 65 a 400 K, respectivamente.



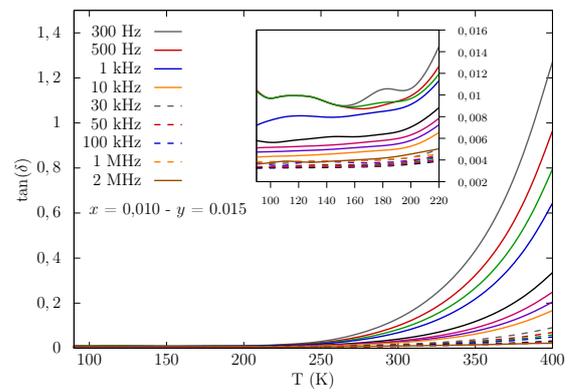
(a) Nd5%Co1,5%



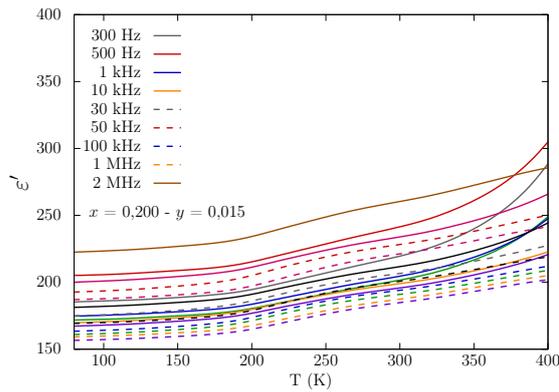
(b) Nd5%Co1,5%



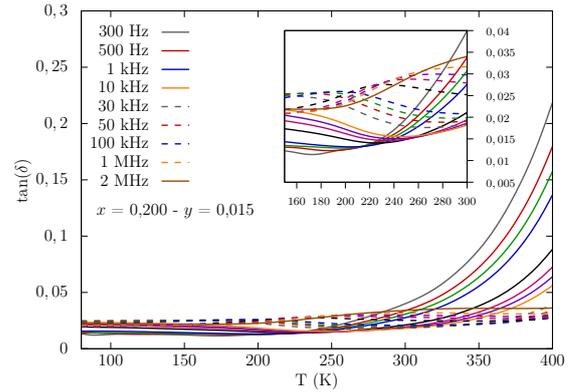
(c) Nd10%Co1,5%



(d) Nd10%Co1,5%



(e) Nd20%Co1,5%



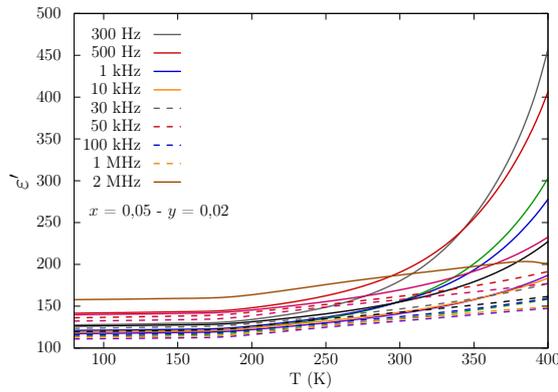
(f) Nd20%Co1,5%

Figura 4.27: Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$.

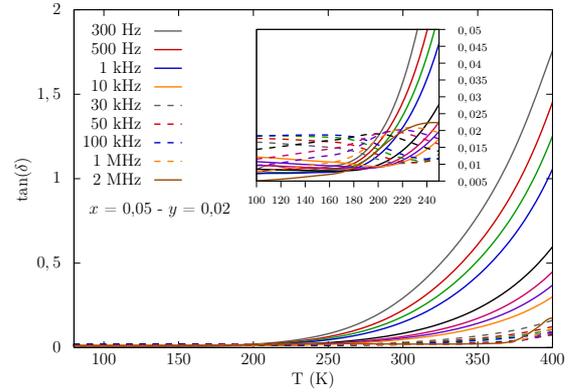
4.4.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ em função da temperatura e da frequência (f_E) foram realizadas nas amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.

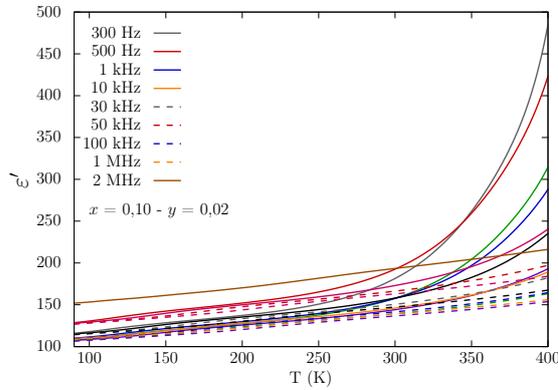
Na figura 4.28 são mostradas as medidas de ϵ' e de $\tan \delta$ das cerâmicas e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 300 Hz a 2 MHz e de 65 a 400 K, respectivamente.



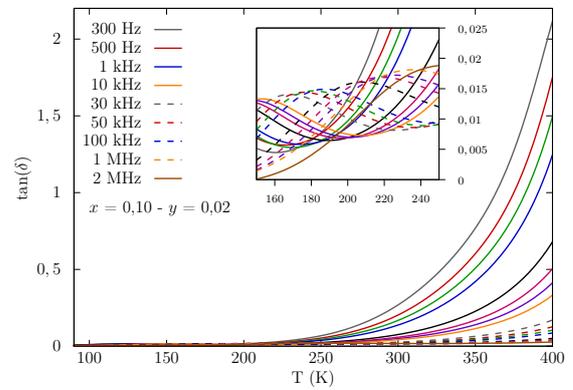
(a) Nd5%Co2%



(b) Nd5%Co2%



(c) Nd10%Co2%



(d) Nd10%Co2%

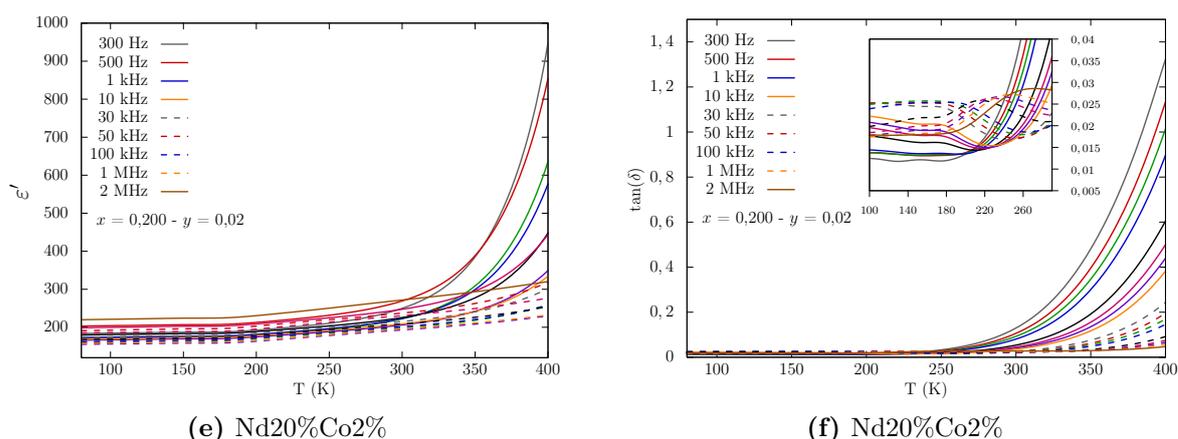


Figura 4.28: Constante dielétrica real e tangente de perda em função da temperatura e da frequência para as amostras $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$.

De acordo com as medidas da figura 4.26, 4.27 e 4.28. Nestas amostras contendo duas substituições, neodímio e cobalto, respectivamente, nota-se que as medidas estão semelhantes as medidas anteriores contendo apenas a substituição cobalto, pode-se dizer mais uma vez que o cobalto está atuando como um redutor de condutividade e também não deixando chegar ao processo de relaxação do sistema. Em outras palavras, falta fornecer mais energia ao sistema para ver onde ocorreria a temperatura de transição. De forma geral, para todas as amostras medidas, pode-se observar que a substituição de íons de cobalto no sítio de ferro leva a uma estabilização das propriedades dielétricas e/ou uma diminuição drástica na condutividade das amostras.

4.5 Caracterização Magnética

As análises por magnetometria de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometry* - VSM) foram realizadas em um magnetômetro *home made* do Laboratório do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) do departamento de física na Universidade Estadual de Maringá (UEM)⁷.

As medidas foram realizadas em dezoito amostras a base de pós, sobre as quais foi aplicado um campo magnético contínuo de intensidade máxima de 15 kOe.

⁷GDDM/UEM bloco H57.

4.5.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% em temperatura ambiente são apresentadas na figura 4.29.

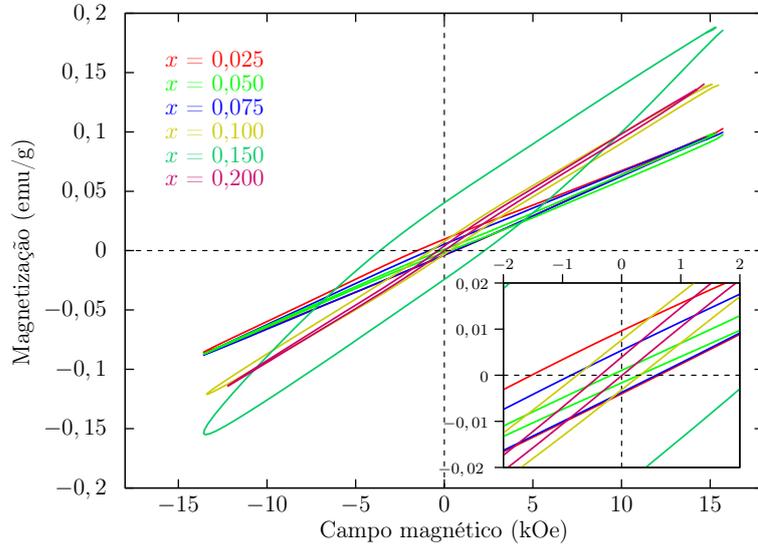


Figura 4.29: Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%.

Do ponto de vista magnético, este material que compõe o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ apresenta-se no estado antiferromagnético. Comparado com o BiFeO_3 , caso este reportado na literatura [84], a resposta magnética é predominantemente baixa ou nula devido a ordem cicloidal dos *spins*, típica do BiFeO_3 . Na figura 4.29 as curvas de magnetização são mostradas como uma função do campo magnético aplicado. Todas as seis substituições realizadas de 2,5% até 20% de neodímio no sítio do bismuto, possuem praticamente a mesma característica na resposta em função do campo aplicado. A partir destes resultados temos que a amostra Nd10% deste trabalho concorda com o resultado obtido pelo trabalho da referência [85]. Contudo percebemos uma diferença na amostra Nd15%. Sua magnetização comparada com as outras amostras cai drasticamente. Concluímos a partir desses resultados que os níveis de modificações empregados não foram suficientes para quebrar a ordem cicloidal dos spins do BiFeO_3 .

4.5.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

A figura 4.30 representa a dependência da magnetização em função do campo magnético em temperatura ambiente para as substituições de cobalto no sistema $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

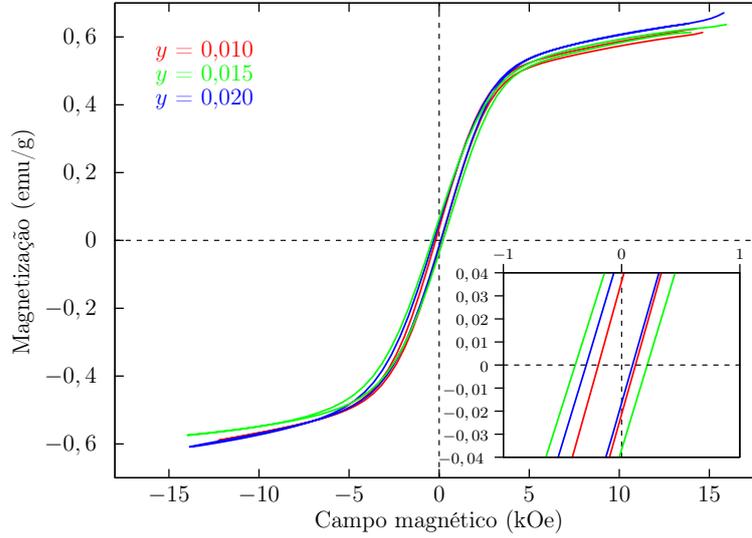


Figura 4.30: Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Co1%, Co1,5% e Co2%.

Observamos que os ciclos de histerese para as três estequiometrias são semelhantes. Nas curvas de histerese magnética, as amostras com Co1%, Co1,5% e Co2% apresentam um comportamento ferromagnético fraco devido aos momentos magnéticos residuais, que é atribuído à estrutura de spin inclinada [86] e/ou a quebra da estrutura cicloidal. O aumento de concentração de cobalto não leva a uma quebra maior no equilíbrio entre as sub-redes magnéticas antiparalelas o que levaria a um aumento na magnetização do sistema.

4.5.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% em temperatura ambiente são apresentadas na figura 4.31.

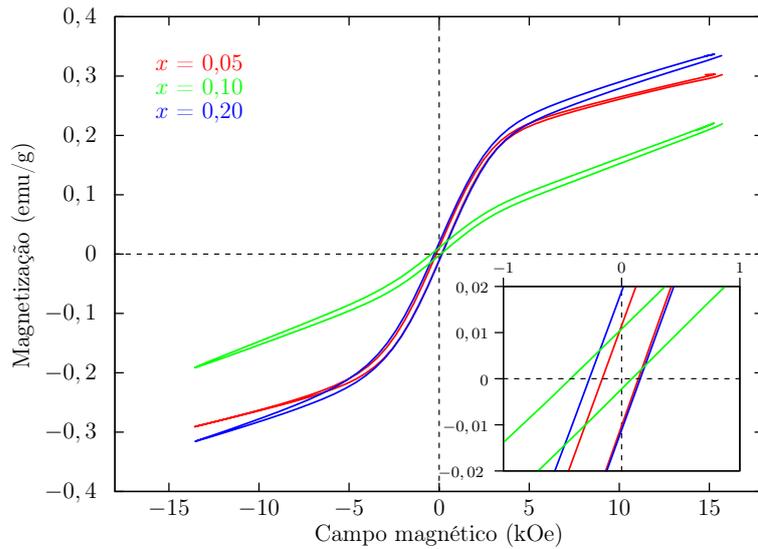


Figura 4.31: Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

Nas curvas de histerese magnética desse sistema substituindo parcialmente o bismuto por neodímio e o ferro por cobalto simultaneamente, percebemos que as amostras Nd5%Co1% e Nd20%Co1% possuem praticamente os mesmos valores de magnetização, ou seja, para um campo de 15kOe temos um valor aproximado de 0,33 emu/g. Na amostra Nd10%Co1% vemos uma magnetização mais baixa, em torno de 0,2 emu/g. Acreditamos que isso ocorre devidamente por causa do excesso de adição de neodímio na amostra. Mesmo assim, as três amostras apresentam um comportamento ferromagnético fraco devido a quebra da estrutura cicloidal de *spins* com a substituição dos íons de Bi^{3+} pelos íons de Nd^{2+} e os íons de Fe^{3+} pelos íons de Co^{2+} .

4.5.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% em temperatura ambiente são apresentadas na figura 4.32.

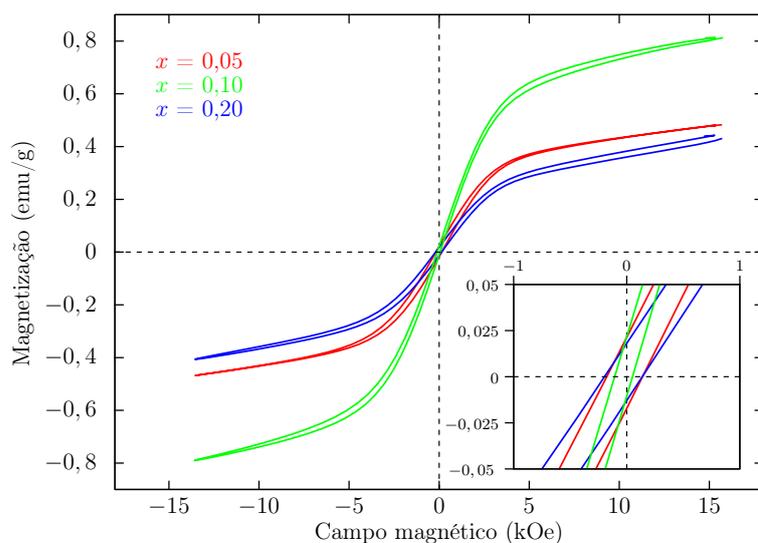


Figura 4.32: Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.

A substituição dos íons de Bi^{3+} pelos íons de Nd^{2+} e os íons de Fe^{3+} pelos íons de Co^{2+} conseguiu quebrar a estrutura cicloidal de spins do BiFeO_3 nos três casos propostos. Nas curvas de histerese magnética das amostras Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% observamos praticamente os mesmos valores de magnetização em torno de 0,46 emu/g para um campo de 15 kOe. Em relação a amostraNd20%Co1,5%, temos uma magnetização próximo de 0,8 emu/g. De alguma forma assim que adicionamos mais cobalto no sistema, sua magnetização tende a aumentar, porém o neodímio atua como um desestabilizador da magnetização. Como retrata algumas referências isso faz sentido, pois o fenômeno da ferroeletricidade está ligado ao sítio do bismuto, como é o caso do *lone pair* que se desloca do seu centro de simetria [87], nesse caso o neodímio pode estar interferindo na magnetização do sistema.

4.5.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% em temperatura ambiente são apresentadas na figura 4.33.

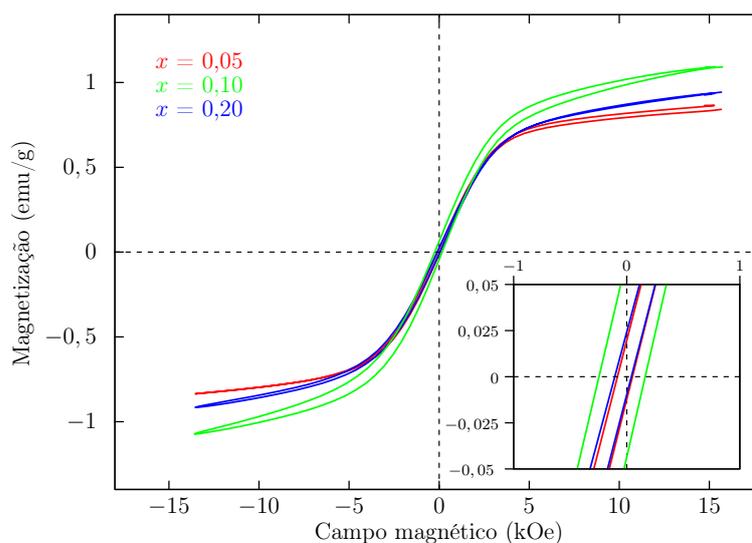


Figura 4.33: Curvas de magnetização em temperatura ambiente das amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.

Nestas amostras podemos perceber que assim como as outras que possuem simultaneamente neodímio e cobalto, todas as respostas possuem um ordenamento ferromagnético fraco. De acordo com a figura 4.33, as concentrações de cobalto estão contribuindo para a quebra da estrutura cicloidal dos *spins* e para o aparecimento de uma magnetização resultante macroscópica [88].

Comparando os raros trabalhos que existem com algumas características em comum a esta tese na literatura [89], em um trabalho feito via síntese por combustão e com substituição de neodímio entre 5% a 15% no sítio do bismuto e 5% de cobalto no sítio do ferro, obteve-se um ganho na magnetização, assim como observamos nos resultados desse trabalho.

4.6 Caracterização Magnetoelétrica

Medidas da resposta magnetoelétrica em função do campo magnético DC aplicado perpendicularmente às superfícies e eletrodos das cerâmicas (figura 3.6) do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ foram realizadas. As amostras foram excitadas por um campo magnético AC de intensidade 1 Oe na frequência de 1 kHz.

Estas medidas foram realizadas com auxílio de um eletroímã - utilizado para gerar

o campo magnético DC, uma bobina conectada a um gerador de funções - para gerar o campo magnético AC, um amplificador *lock-in* - para medir a resposta em tensão das amostras, um gaussímetro - utilizado para medir a intensidade do campo magnético DC, um amperímetro - para medir a intensidade da corrente na bobina e garantir que a intensidade do campo magnético AC permanecesse constante - e um computador utilizado para aquisição dos dados.

Montagens semelhantes foram utilizadas para as medidas da resposta magnetodielétrica e do comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético (figura 3.7).

As medidas foram realizadas nas dependências do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) do departamento de física Universidade Estadual de Maringá (UEM)⁸.

O material base deste trabalho - BiFeO_3 - é conhecido por apresentar características ferroelétricas e magnéticas, em temperatura ambiente, o que o caracteriza como sendo um material multiferróico. A intensão da medida da resposta magnetoelétrica é verificar a interação entre a polarização elétrica e a magnetização do material. Esta interação é verificada através da resposta em tensão devido ao campo magnético DC aplicado, que é transformada no coeficiente magnetoelétrico α_{ME} . É importante ressaltar que em nosso trabalho as amostras não foram polarizadas eletricamente com o objetivo de ressaltar a resposta do coeficiente magnetoelétrico de segunda ordem.

4.6.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Na figura 4.34 são apresentados os resultados do comportamento de α_{ME} em função do campo magnético DC para as amostras Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%. Observa-se uma variação do coeficiente magnetoelétrico em função da intensidade do campo magnético DC, ou seja, α_{ME} varia com a mudança da magnetização da amostra. Nota-se também que a amostra Nd2,5% apresenta o maior valor de α_{ME} e a amostra Nd15% apresenta o menor α_{ME} para as composições $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$. Todas as medidas

⁸GDDM/UEM bloco H57.

da figura 4.34 apresentam curvas semelhantes às de medidas magnetoestrictivas. Isto era esperado pois α_{ME} de segunda ordem é proporcional ao coeficiente de magnetostricção [56, 59, 60]. Demonstrando assim que alcançamos nosso objetivo de medir o comportamento de α_{ME} de segunda ordem, ou seja, observar o efeito magnetoelétrico não-linear.

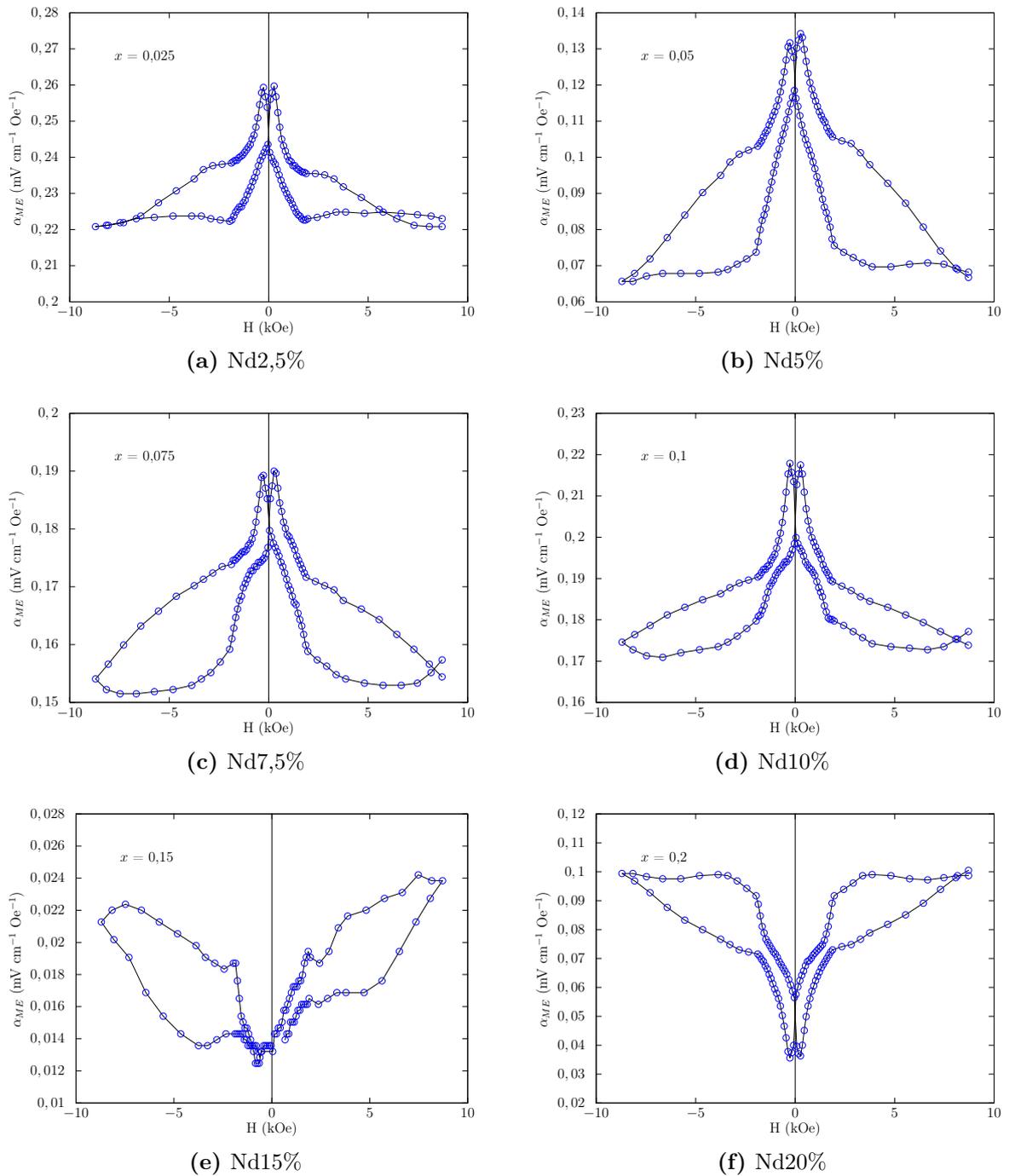


Figura 4.34: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 10e a 1kHz.

4.6.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

Na figura 4.35 são apresentados os resultados do comportamento de α_{ME} em função da intensidade de H_{dc} para as amostras Co1%, Co1,5% e Co2%. Comparando os valores das curvas obtidas, nota-se uma diminuição na amplitude dos valores de α_{ME} à medida que vamos substituindo mais cobalto no lugar do ferro, ou seja, $\Delta\alpha_{ME} \sim 0,30 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ para Co1% e $\Delta\alpha_{ME} \sim 0,09 \text{ mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ para Co2%. Em um dos raros artigos publicados com as características deste trabalho, os resultados reportados por [90]. Kuila *et al*, se assemelham com os resultados obtidos aqui. Da mesma forma que as amostras onde parte do íons de bismuto foram substituídos por íons de neodímio, as amostras Co1%, Co1,5% e Co2% apresentam curvas semelhantes às de medidas magnetoestrictivas, ou seja, α_{ME} é proporcional ao coeficiente de magnetoestrição [56, 59, 60]. Novamente demonstrando o comportamento de α_{ME} de segunda ordem, ou seja, o efeito magnetoelétrico não-linear. O mesmo poderá ser observado nas amostras que serão observadas daqui para diante.

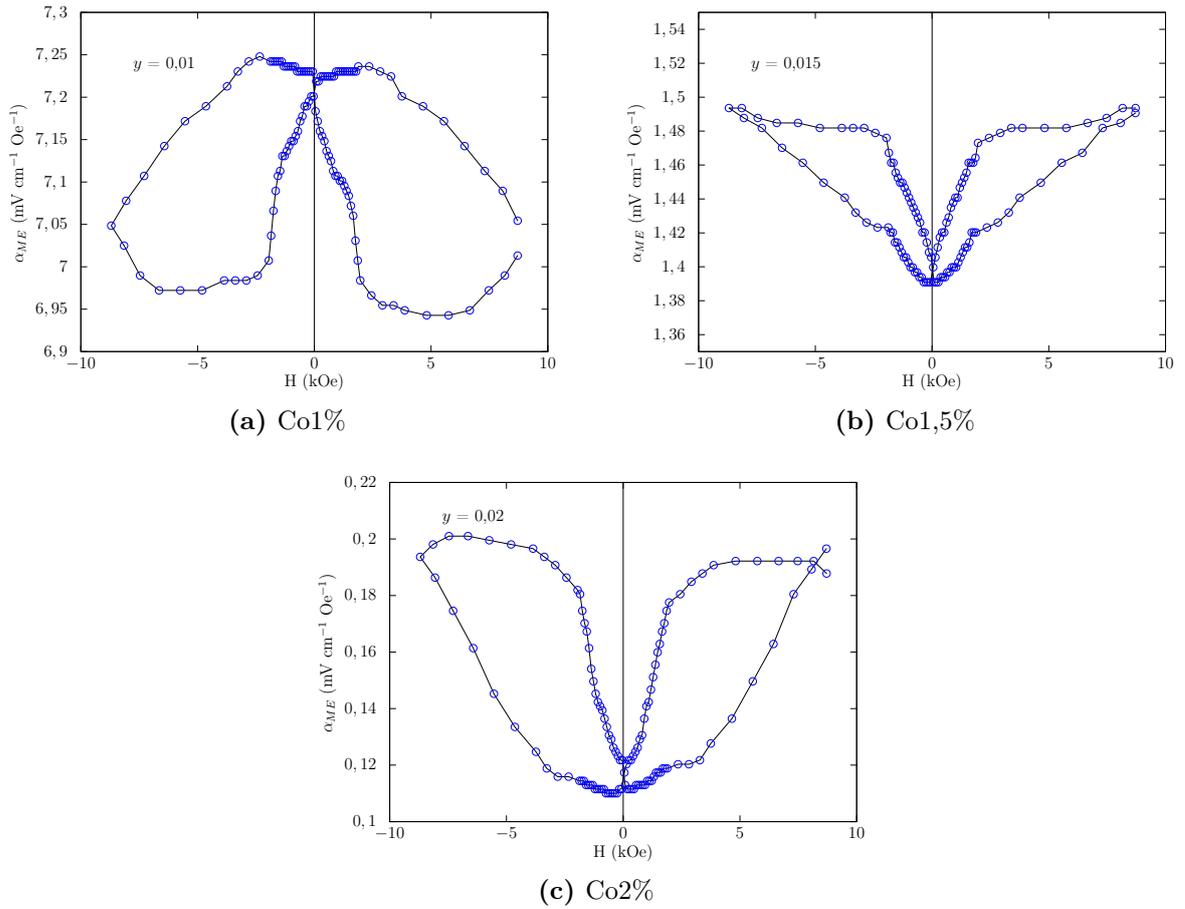


Figura 4.35: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Co1%, Co1,5% e Co2% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 10e a 1kHz.

4.6.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Na figura 4.36 são apresentados os resultados do comportamento de α_{ME} em função do campo magnético DC para as amostras Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

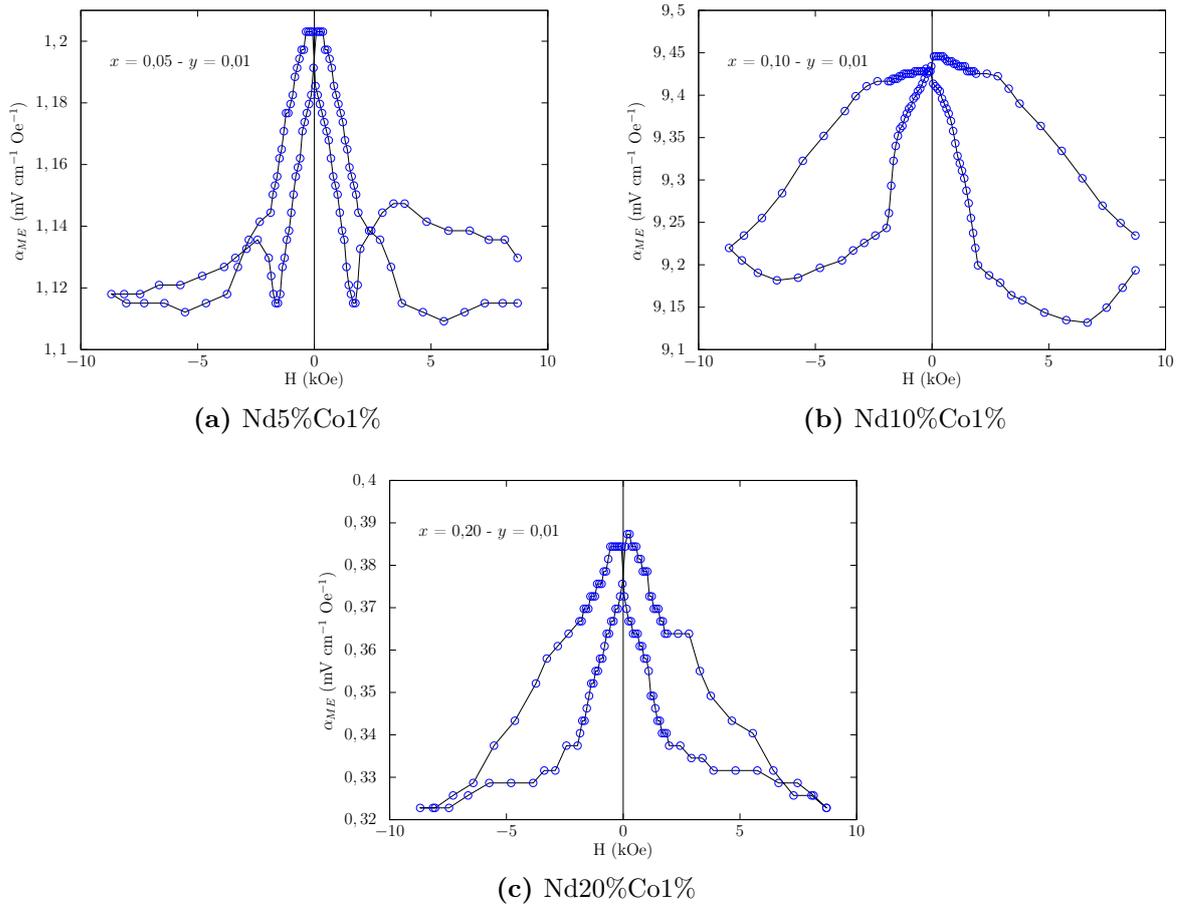


Figura 4.36: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.

4.6.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

Na figura 4.37 são apresentados os resultados do comportamento de α_{ME} em função do campo magnético DC para as amostras Nd5%Co1, 5%, Nd10%Co1, 5% e Nd20%Co1, 5%.

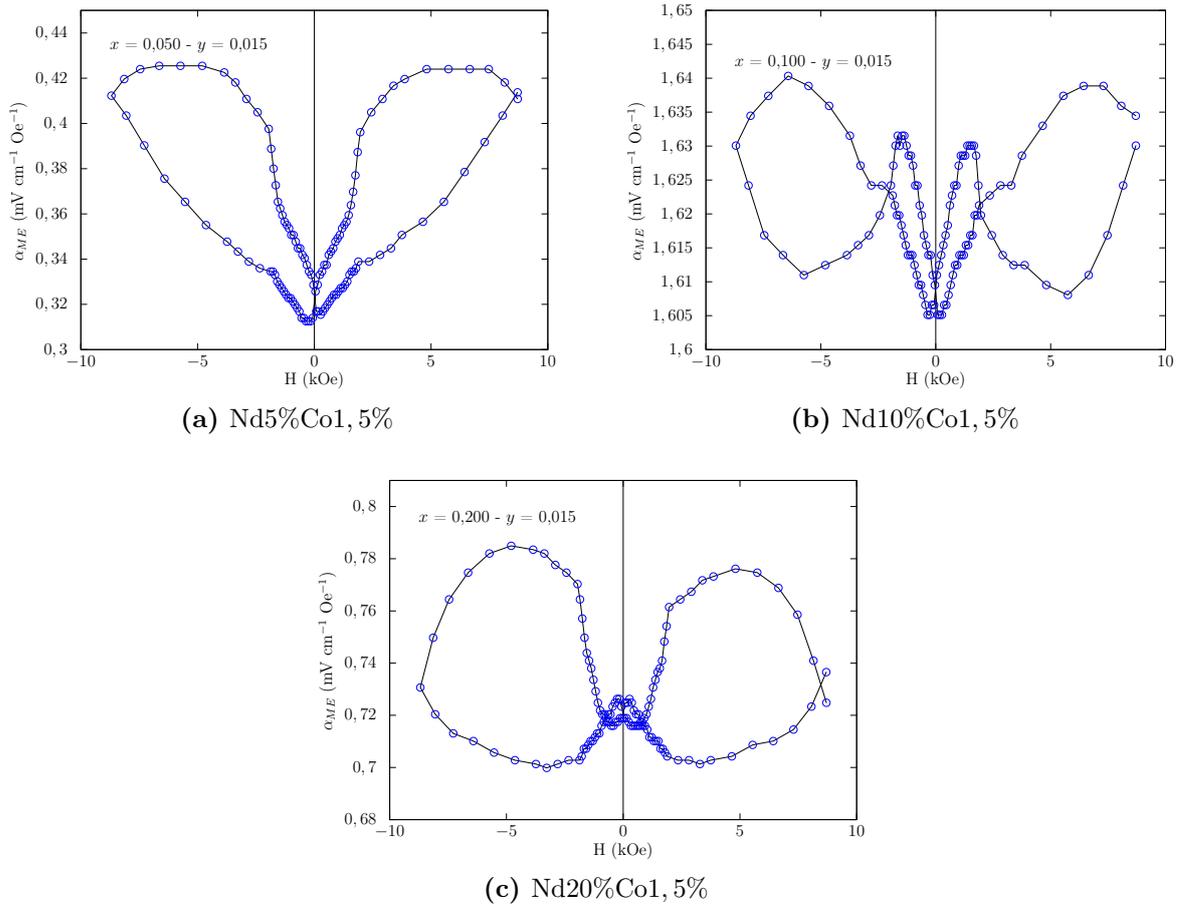


Figura 4.37: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.

4.6.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Na figura 4.38 são apresentados os resultados do comportamento de α_{ME} em função do campo magnético DC para as amostras Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%.

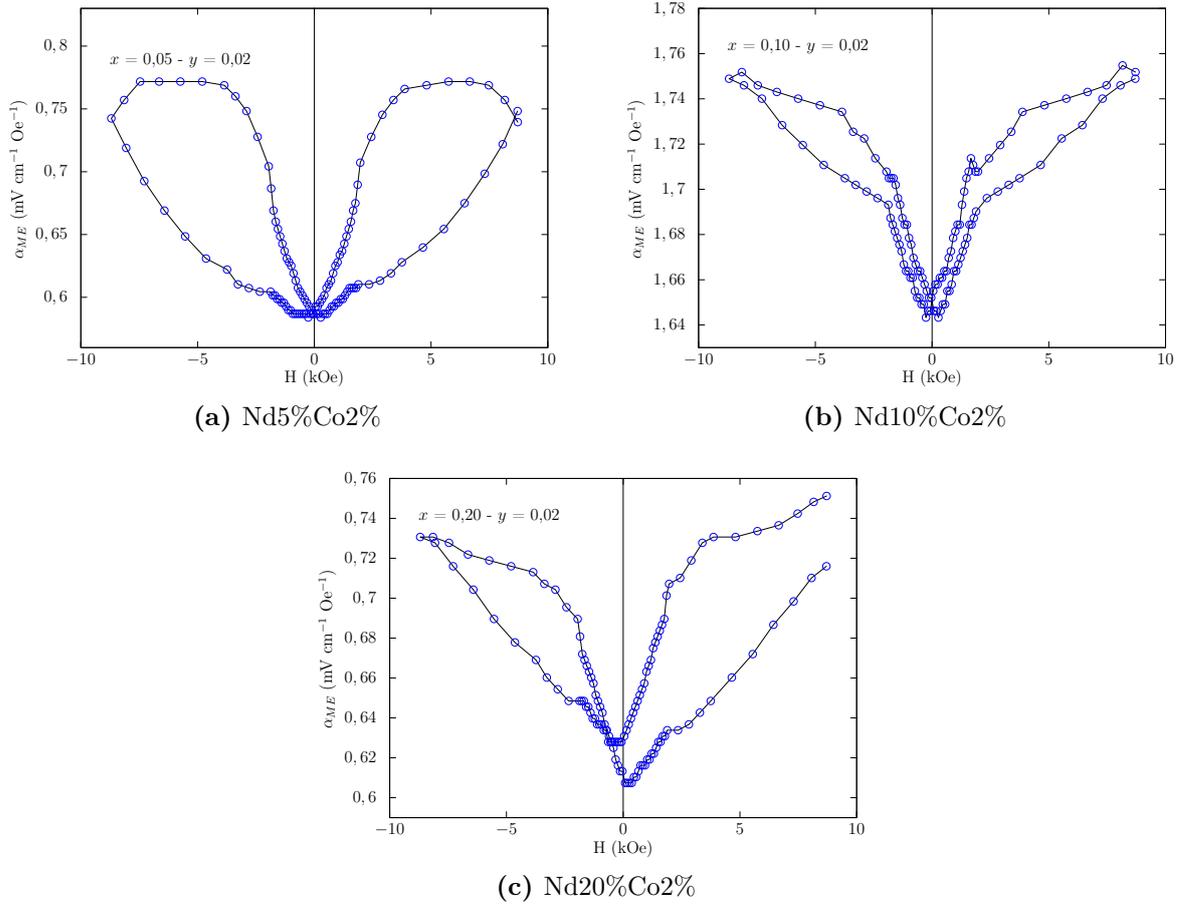


Figura 4.38: Coeficiente de voltagem magnetoelétrica em função do campo magnético DC para o sistema magnetoelétricos Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2% em temperatura ambiente com campo magnético ac de 1Oe a 1kHz.

Observa-se que os melhores resultados para α_{ME} , dentro de seus respectivos grupos, foram obtidos para as amostras Nd10%, Nd10%Co1%, Nd10%Co1,5% e Nd10%Co2%. Estas amostras estão na iminência de uma transição de fase estrutural como pode ser observado nas análises por difração de raios-X (figuras 4.4 4.11, 4.14 e 4.17, respectivamente). Isto sugere um possível contorno de fases morfotrópico que amplifica os valores de eletrostricção e magnetostricção e, conseqüentemente, aumentando o acoplamento magnetoelétrico nestas amostras. Assim, novamente podemos afirmar que o comportamento observado não está associado com um efeito magnetoelétrico linear e sim a uma resposta não-linear. Ou seja, acreditamos que exista um acoplamento mais complexo demonstrado pelas medidas realizadas. Este comportamento complexo segue as idéias apresentadas por Shen *et al* [91] e Blinc *et al* [59, 60].

4.7 Caracterização Magnetodielétrica

Os resultados estudados nesta sessão foram obtidos utilizando o sistema de medidas descrito na figura 3.7, ou seja, o amplificador *lock-in* foi substituído por uma ponte RLC. Desta forma, pôde-se observar o comportamento das propriedades dielétricas das cerâmicas do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ quando este é submetido a campos magnéticos externos AC e DC.

Nestas medidas as amostras foram posicionadas no centro da bobina e esta foi posicionada entre os pólos do eletroímã de forma que os campos magnéticos AC e DC pudessem ser aplicados perpendicularmente à superfície e eletrodos das cerâmicas. A partir destas medidas obtivemos a variação da parte real da constante dielétrica e da tangente de perda em função da intensidade do campo magnético DC (H_{dc}), da frequência do campo magnético AC (f_{AC}) de intensidade 1 Oe e da frequência do campo elétrico aplicado (f_E). As intensidades fixas de H_{dc} foram de 1100 Oe, 3345 Oe, 5610 Oe e 8030 Oe; para f_{AC} foram utilizados os valores de 0 Hz, 100 Hz, 500 Hz, 700 Hz e 1000 Hz; e f_E foi variado no intervalo de 1 a 1500 kHz.

4.7.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas da variação da parte real da constante dielétrica ($\Delta\epsilon'$) e da variação da tangente de perda ($\Delta \tan \delta$) nas cerâmicas Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%.

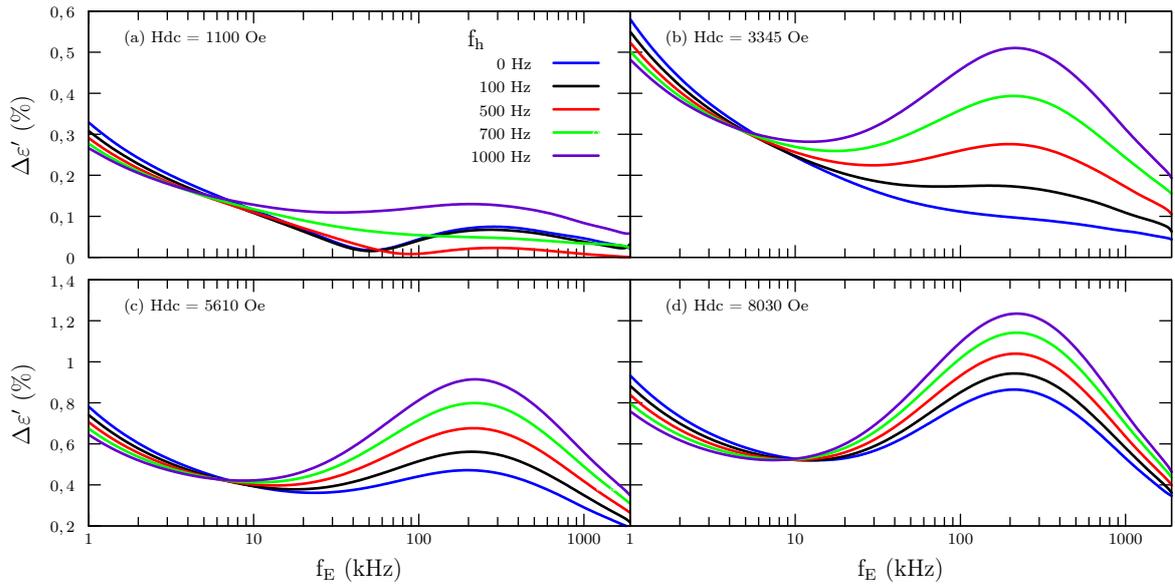


Figura 4.39: Variação da constante dielétrica para o sistema Nd2,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (b) 3345 Oe, (c) 5610 Oe, (d) 8030, respectivamente.

Analisando os resultados das figuras 4.39(a)–(d) observa-se que ocorre um aumento gradativo nos valores de $\Delta\epsilon'$ a medida que aumenta-se H_{dc} . Partindo de um valor de 0,3% na figura 4.39(a) e chegando em aproximadamente em 0,9% na figura 4.39(d). Um outro comportamento pode ser visto em relação à frequência do campo magnético AC. $f_{AC} = 1000$ Hz (linha roxa) apresenta os menores valores de $\Delta\epsilon'$ quando f_E está entre 1 e ~ 10 kHz e apresenta os maiores valores de $\Delta\epsilon'$ quando f_E está entre ~ 10 e 1500 kHz.

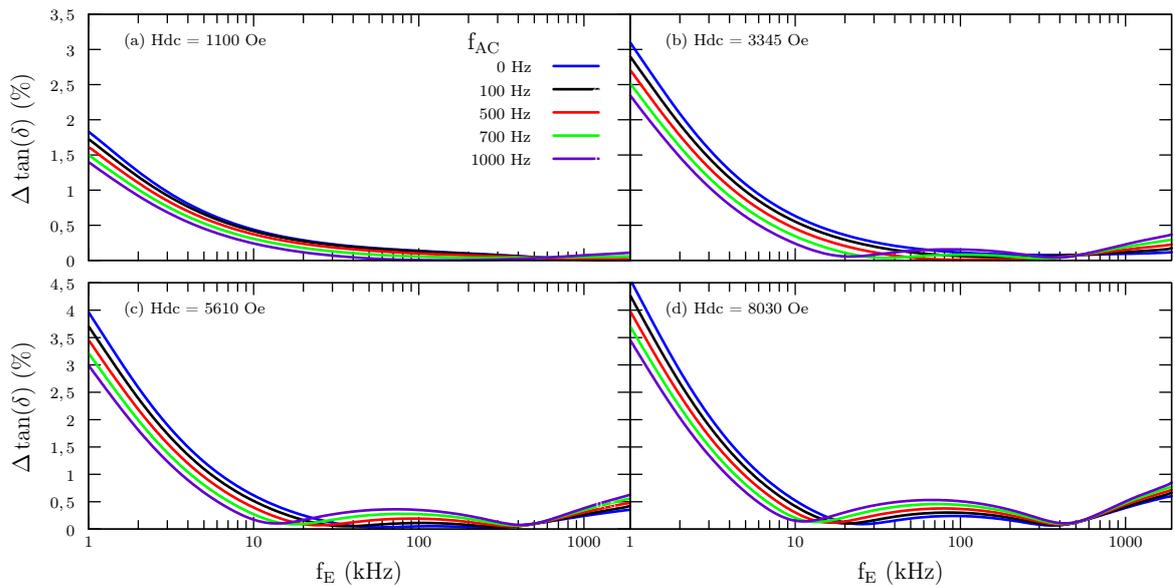


Figura 4.40: Medidas de variação da tangente de perda para o sistema Nd2,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe, (d) 8030 Oe, respectivamente.

Os resultados observados nas figuras 4.40(a)–(d) demonstram que $\Delta \tan \delta$ cresce a medida que os valores de H_{dc} aumentam. Para $f_E = 1\text{kHz}$, $\Delta \tan \delta$ vai $\sim 1,7\%$ para $H_{dc} = 1100\text{ Oe}$ e chega até $4,5\%$ para $H_{dc} = 8030\text{ Oe}$. Aqui observa-se para $f_{AC} = 1000\text{ Hz}$ (linha roxa) um comportamento semelhante ao da parte real da constante dielétrica, porém com um segundo ponto de mínimo em torno de $f_E = 400\text{ kHz}$.

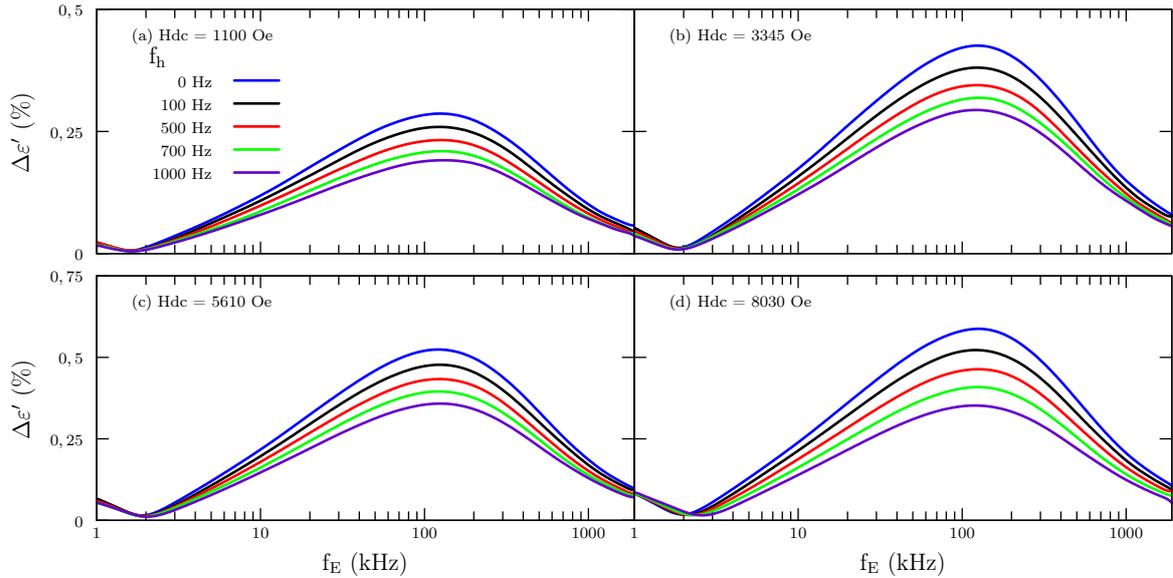


Figura 4.41: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

A partir dos resultados das figuras 4.41(a)–(d), para a amostra Nd5%, observa-se um máximo em $\Delta \varepsilon'$ em torno de $f_E = 100\text{ kHz}$. Além disso, a medida que se varia a intensidade do H_{dc} com $f_{AC} = 0\text{ Hz}$ (linha azul), temos um aumento de $\Delta \varepsilon' \sim 0,25\%$ em 4.41(a) para $\sim 0,6\%$ em 4.41(d). Ainda sobre o campo magnético AC, vemos que os maiores valores de $\Delta \varepsilon'$ são para $f_{AC} = 0\text{ Hz}$ (linha azul), diferentemente dos gráficos da figura 4.39.

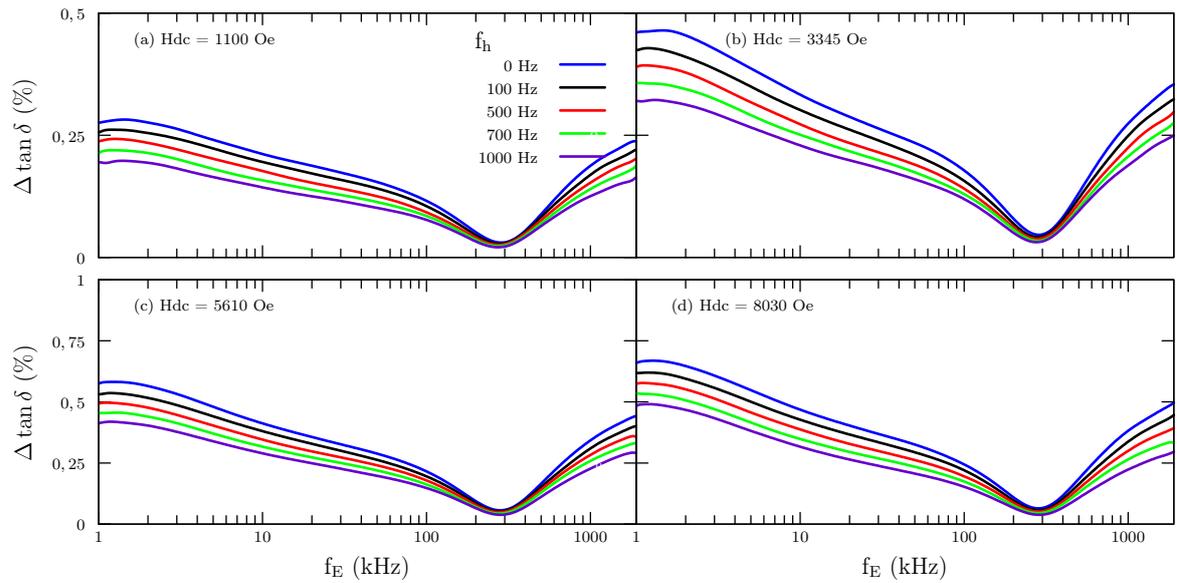


Figura 4.42: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (b) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

As figuras 4.42(a)–(d) apresentam o comportamento de $\Delta \tan \delta$ sob diferentes intensidades de H_{dc} , f_{AC} e f_E . Observa-se um valor crescente de $\Delta \tan \delta$ à medida que se aumenta H_{dc} . Por outro lado, a medida que aumentamos a f_E ocorre um valor mínimo de $\Delta \tan \delta$ em torno de 300 kHz.

As amostras Nd7,5% e Nd10% apresentam comportamentos similares para $\Delta \epsilon'$ (figuras 4.43 e 4.45, respectivamente) e $\Delta \tan \delta$ (figuras 4.44 e 4.46, respectivamente). $\Delta \epsilon'$ apresenta um ponto de máximo em $f_E \sim 700$ kHz e $\Delta \tan \delta$ apresenta dois pontos de mínimo em $f_E \sim 7$ kHz e ~ 1100 kHz para ambas as amostras.

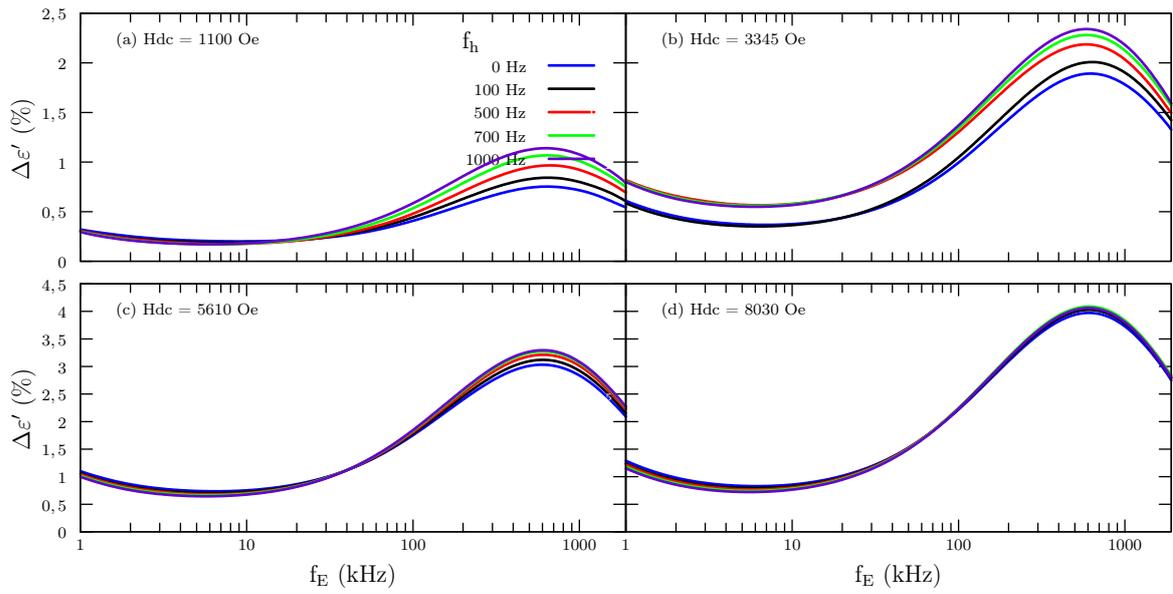


Figura 4.43: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd7,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

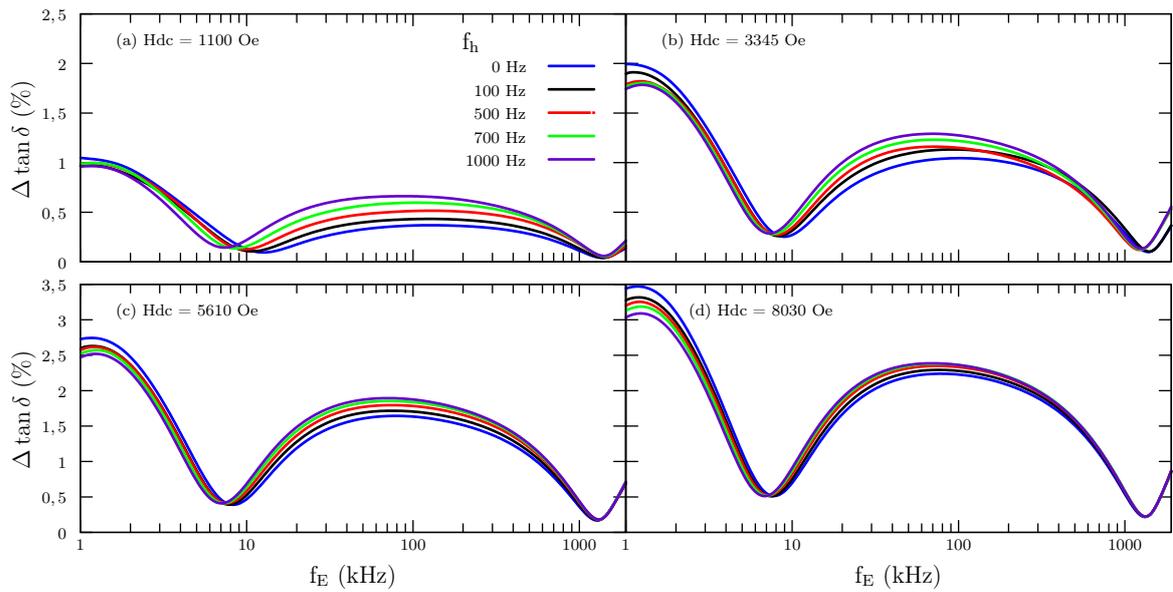


Figura 4.44: Medida de variação da tangente para o sistema com Nd7,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

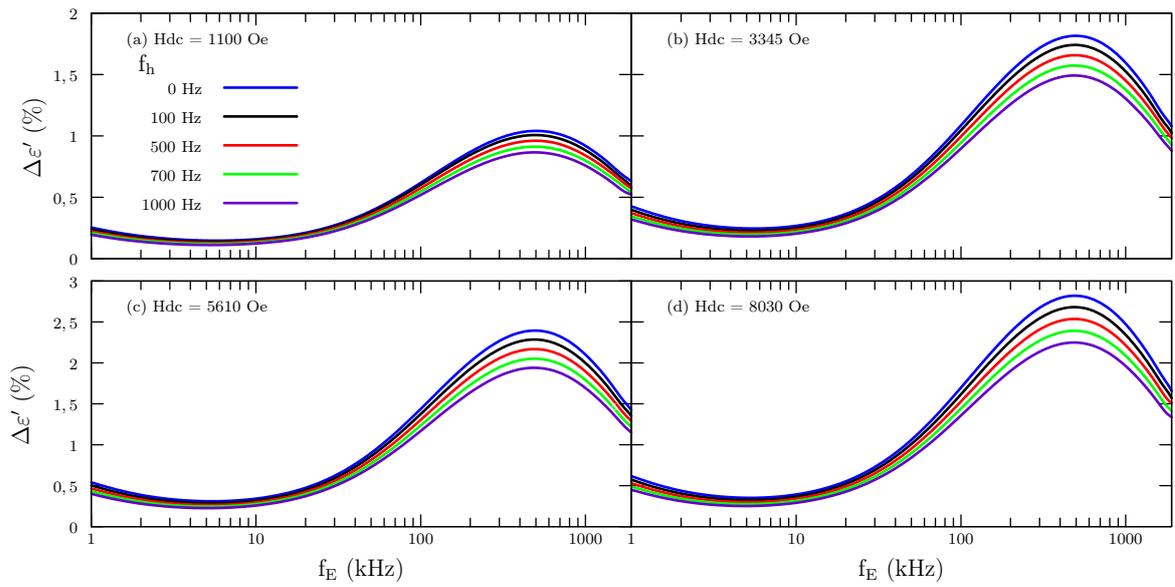


Figura 4.45: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

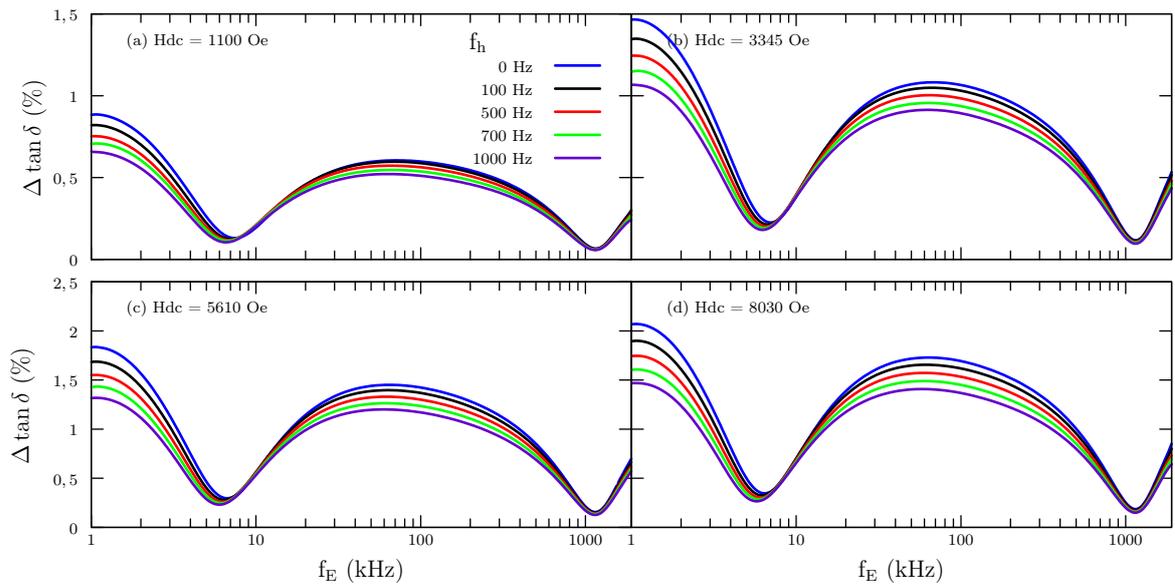


Figura 4.46: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

Os valores de $\Delta\varepsilon'$ e $\Delta \tan \delta$ para as amostras Nd15% e Nd20% (figuras 4.47, 4.48, 4.49 e 4.50) sofrem uma redução em seus valores quando comparados com as amostras analisadas anteriormente. Porém mantém o padrão de um ponto de máximo para $\Delta\varepsilon'$ e dois pontos de mínimo para $\Delta \tan \delta$.

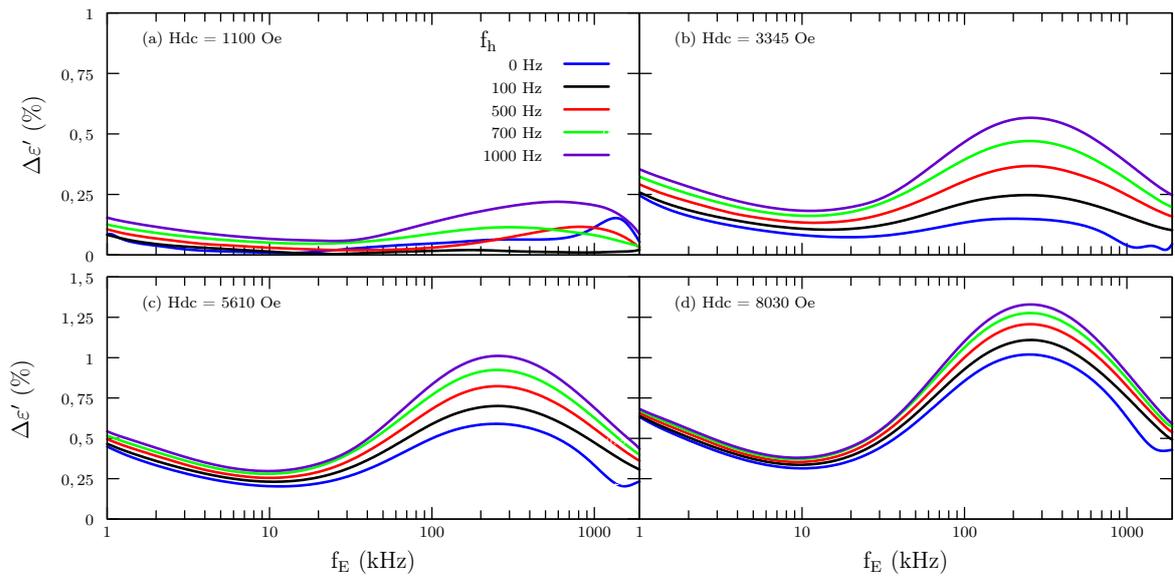


Figura 4.47: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd15% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

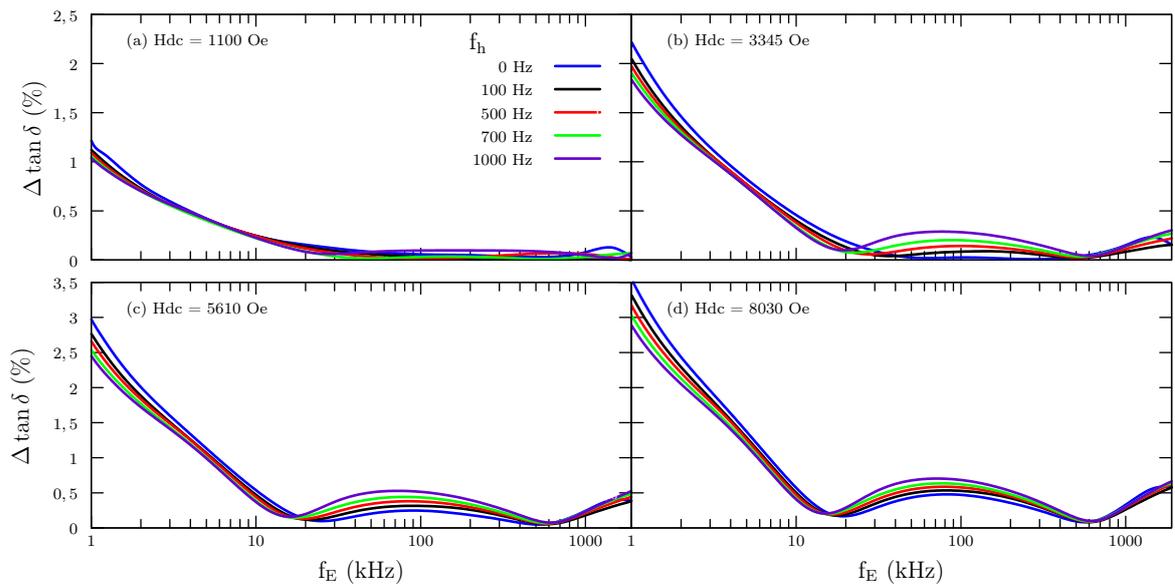


Figura 4.48: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd15% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

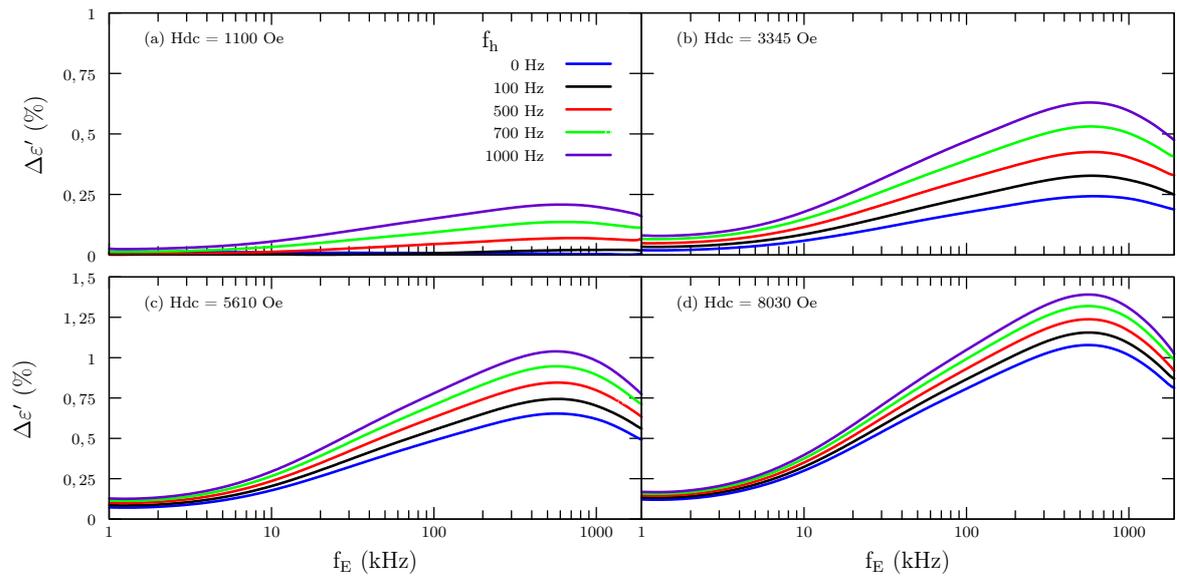


Figura 4.49: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

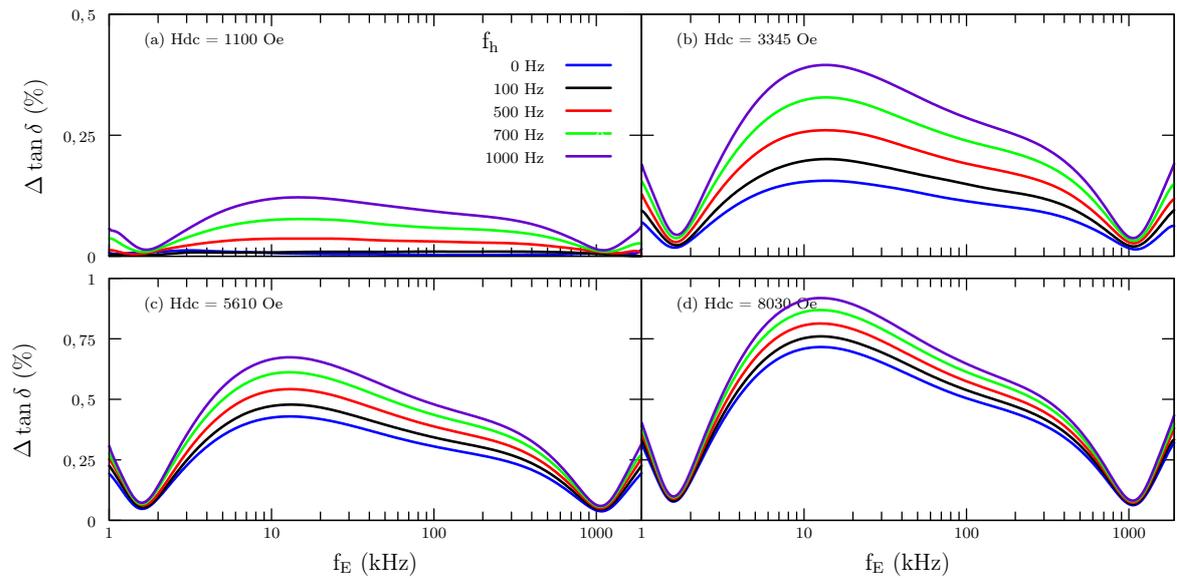


Figura 4.50: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

4.7.2 BiFe_{1-y}Co_yO₃

A seguir tem se as medidas da variação da parte real da constante dielétrica ($\Delta\epsilon'$) e da variação da tangente de perda ($\Delta \tan \delta$) nas cerâmicas do sistema BiFe_{1-y}Co_yO₃ para as amostras Co1%, Co1,5% e Co2%.

Pode-se observar que para as três amostras os valores de $\Delta\epsilon'$ e $\Delta \tan \delta$ são muito

baixos e não são muito estáveis, principalmente em baixas e altas frequências. Por isso nas figuras 4.51, 4.52, 4.53, 4.54, 4.55 e 4.56 apresentamos os resultados apenas para o intervalo entre 3 e 800 kHz. Apesar desta instabilidade, os valores de $\Delta\varepsilon'$ e $\Delta\tan\delta$ aumentam com o aumento de H_{dc} .

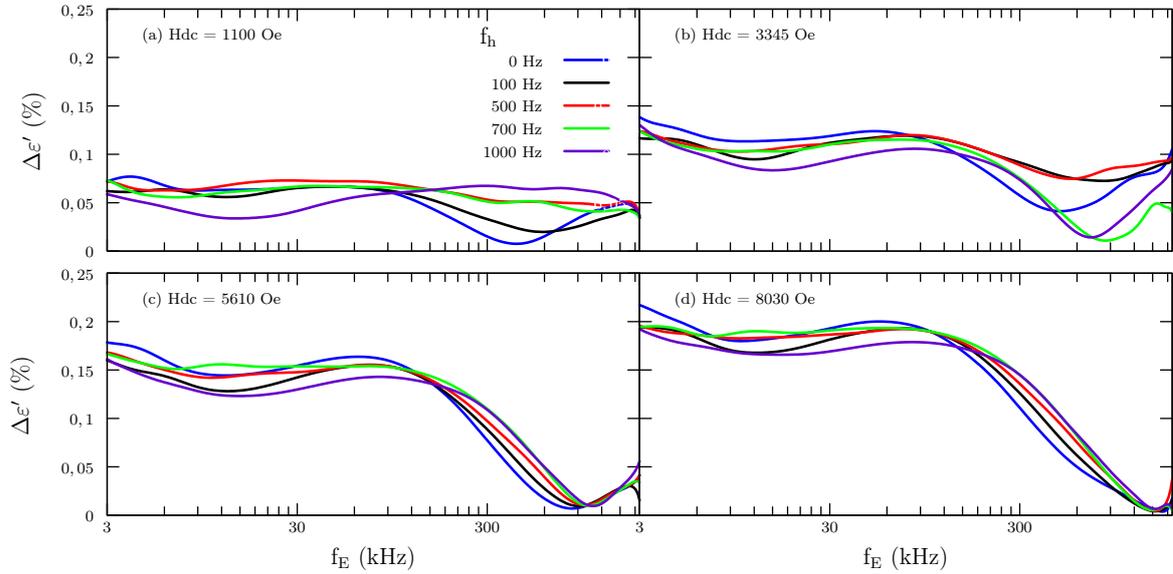


Figura 4.51: Variação da constante dielétrica para o sistema com Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

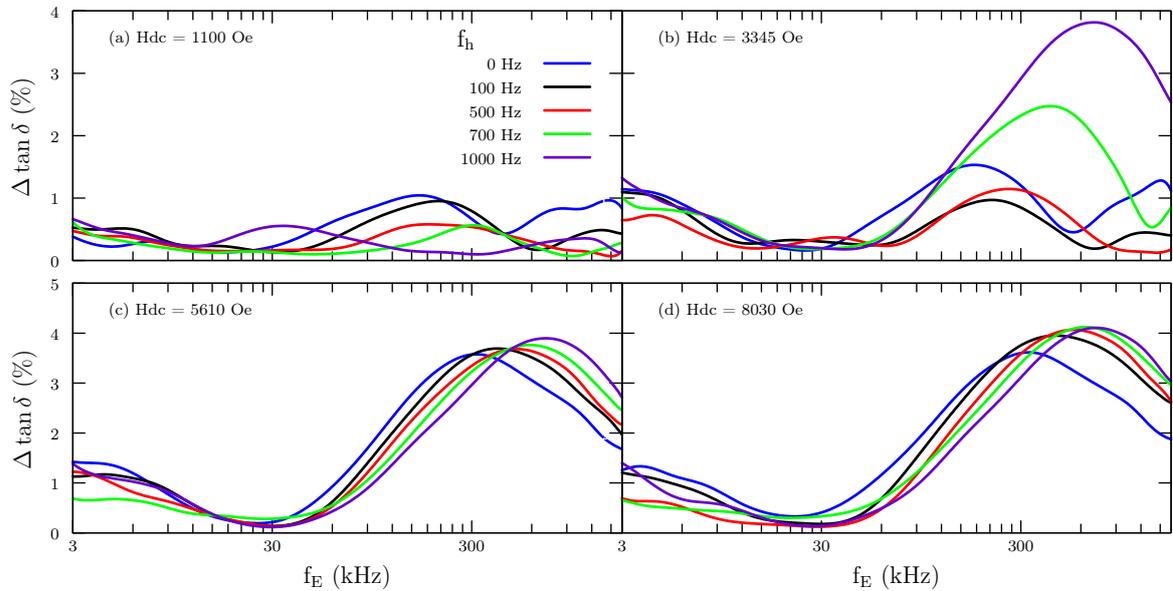


Figura 4.52: Medida de variação da tangente de perda para sistema com Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

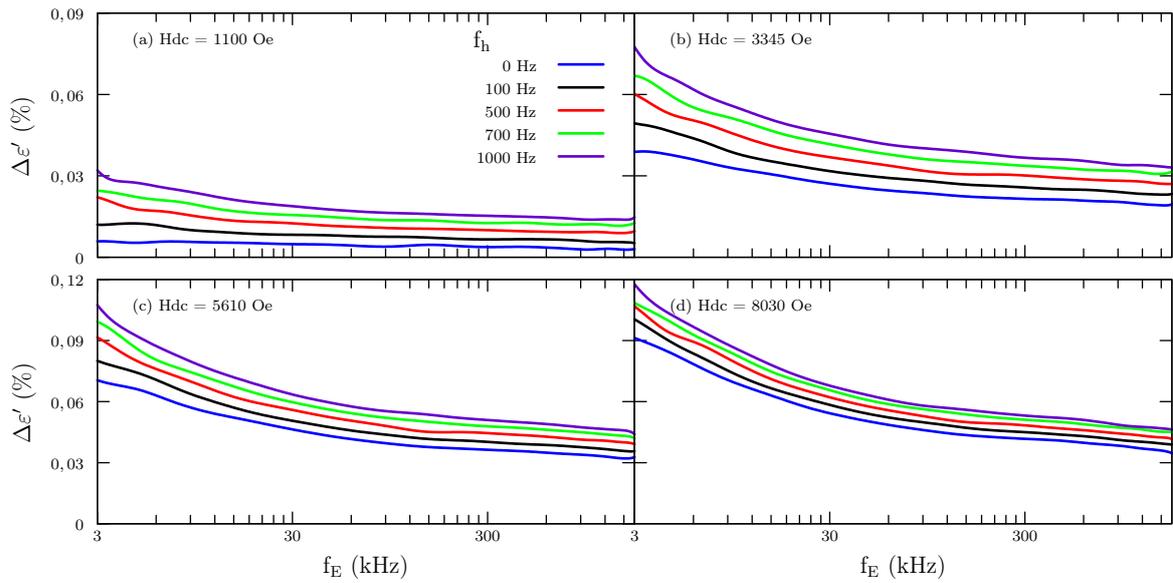


Figura 4.53: Variação da constante dielétrica para o sistema com Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

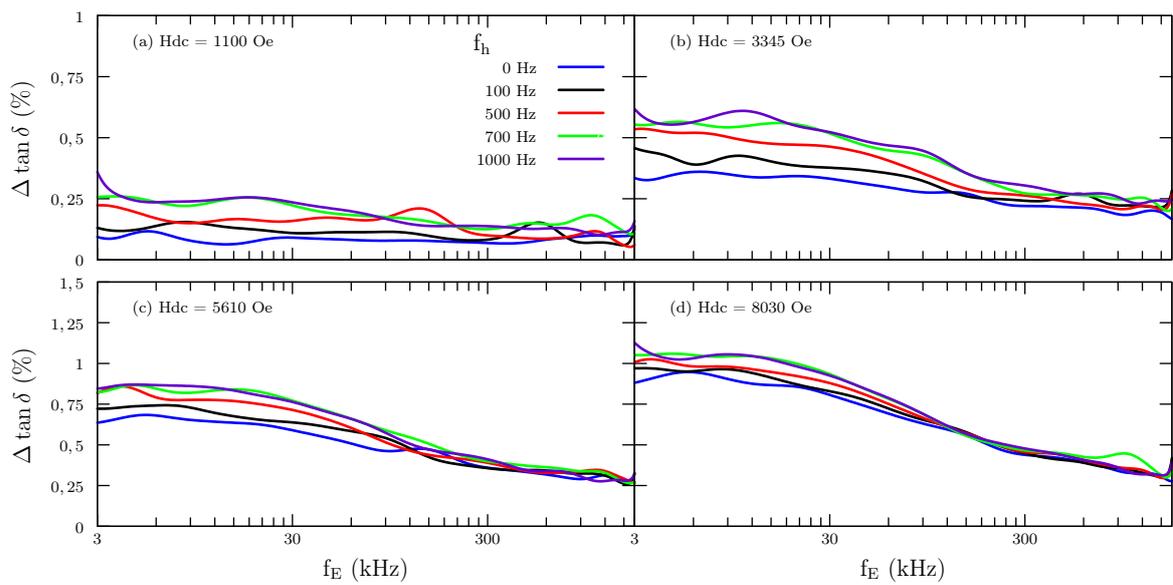


Figura 4.54: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

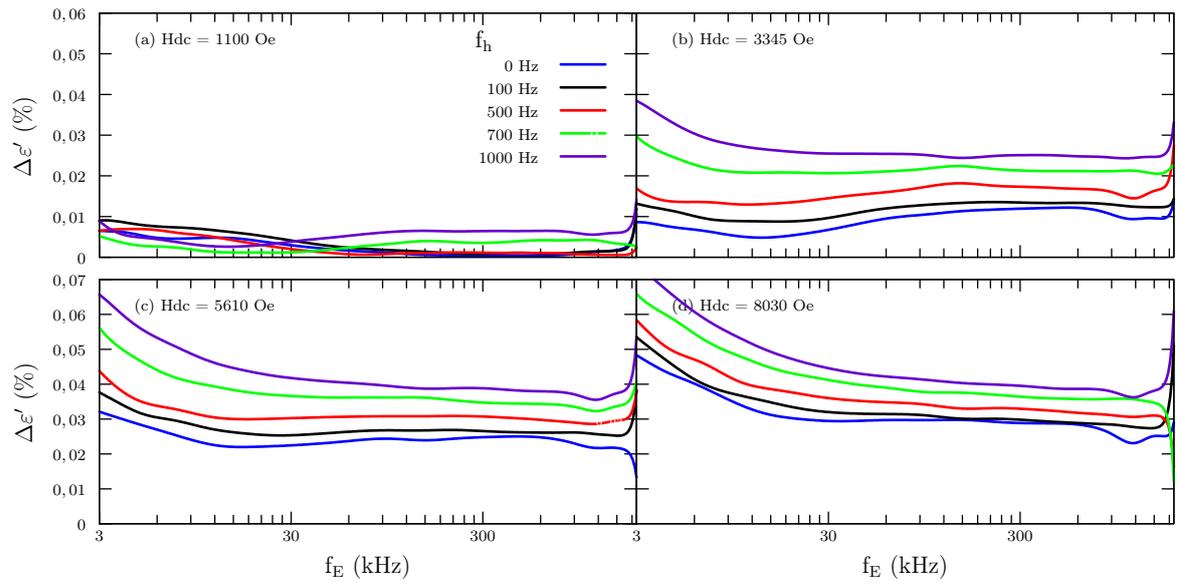


Figura 4.55: Variação da constante dielétrica para o sistema com Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

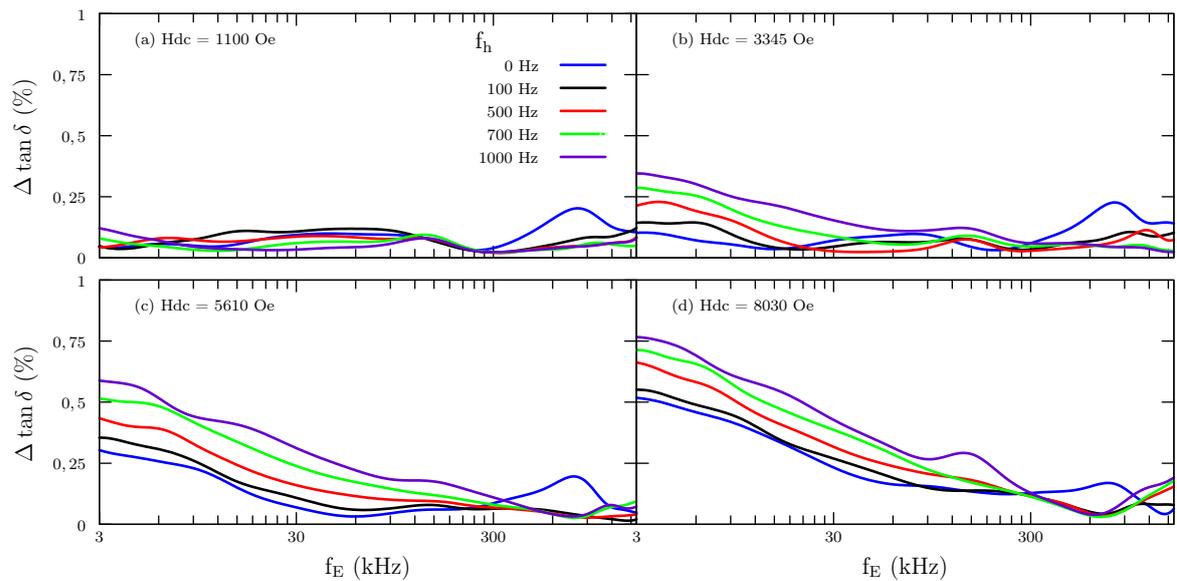


Figura 4.56: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

4.7.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas da variação da parte real da constante dielétrica ($\Delta\epsilon'$) e da variação da tangente de perda ($\Delta\tan\delta$) nas cerâmicas Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

Da mesma forma que no sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, para as três amostras os valores

de $\Delta \varepsilon' \%$ e $\Delta \tan \delta \%$ são muito baixos. Novamente, por problemas de estabilidade nas medidas em baixas e altas frequências, nas figuras 4.57, 4.58, 4.59, 4.60, 4.61 e 4.62 apresentamos os resultados apenas para o intervalo entre 3 e 800 kHz. Aqui também os valores de $\Delta \varepsilon' \%$ e $\Delta \tan \delta \%$ aumentam com o aumento de H_{dc} . Uma diferença é que as medidas de $\Delta \varepsilon' \%$ e $\Delta \tan \delta \%$ se estabilizam para a amostra Nd20%Co1%.

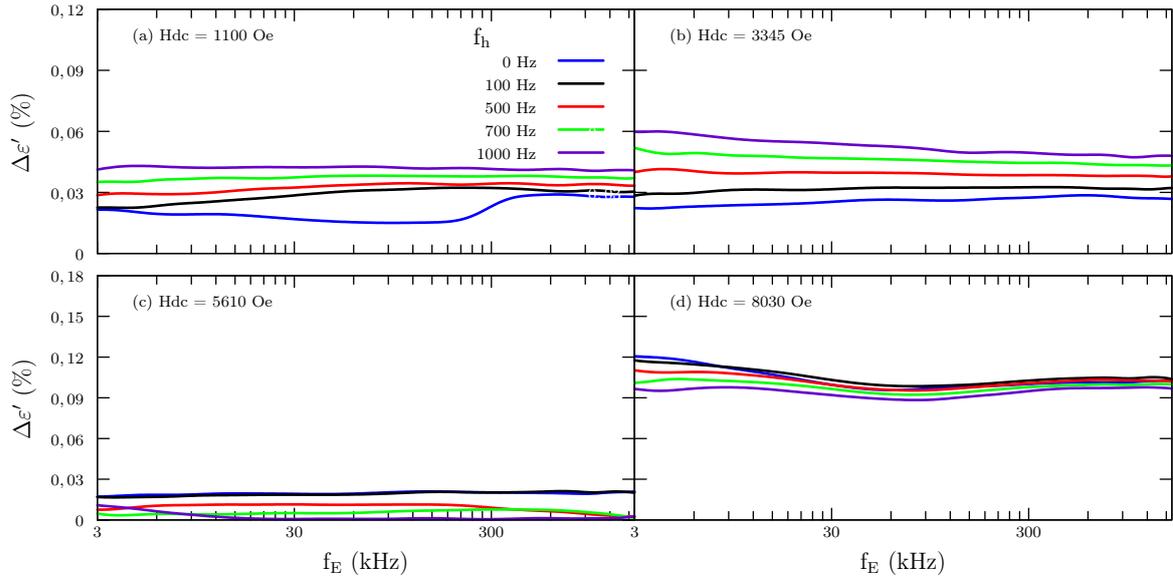


Figura 4.57: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

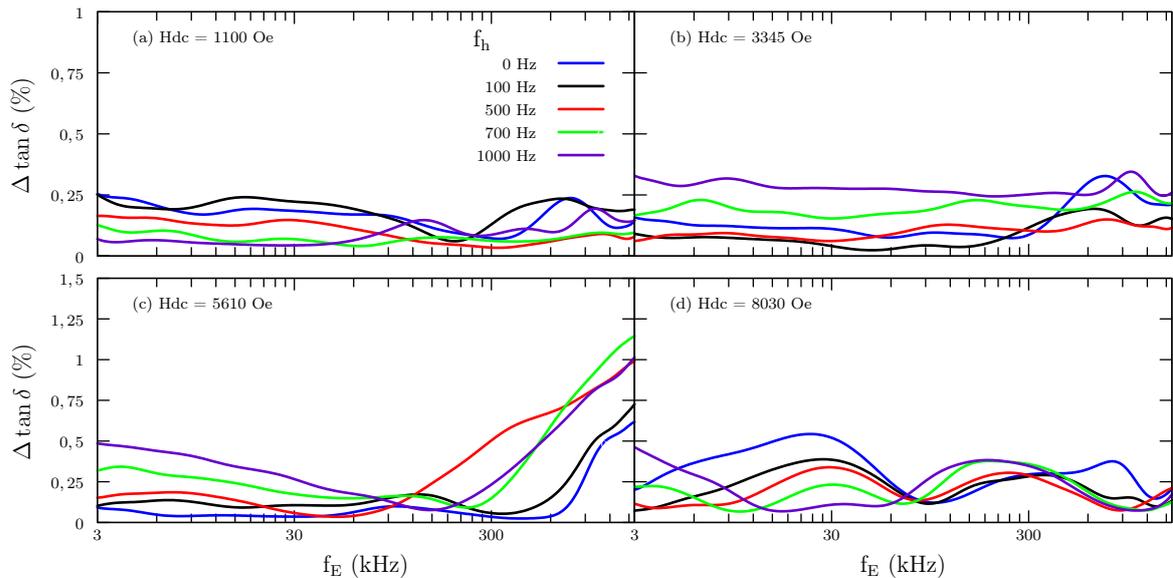


Figura 4.58: Medida de variação da tangents de perda para o sistema com Nd5%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

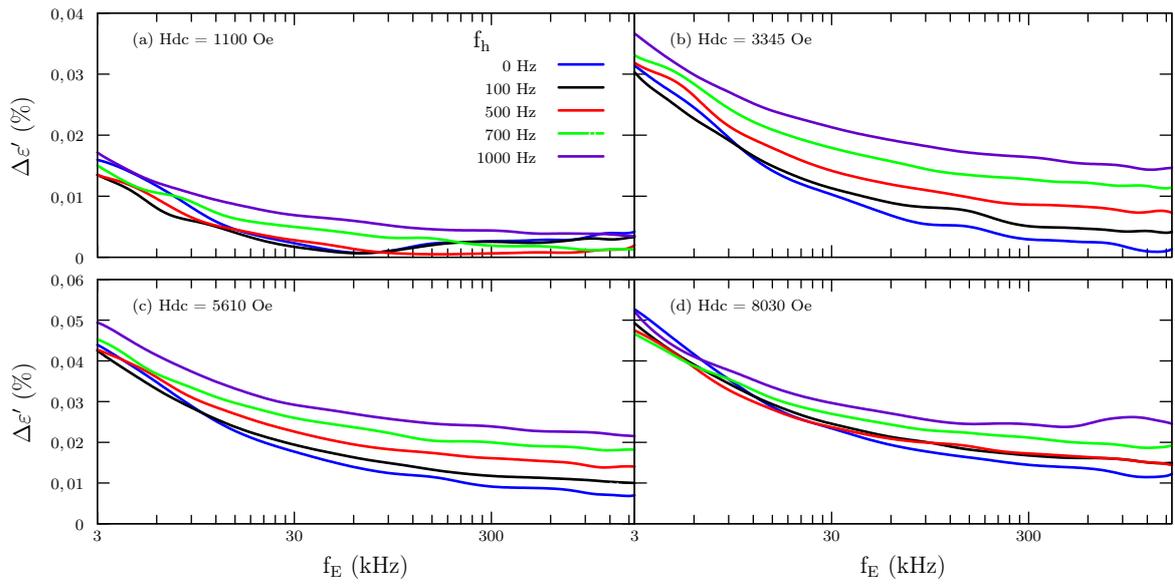


Figura 4.59: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

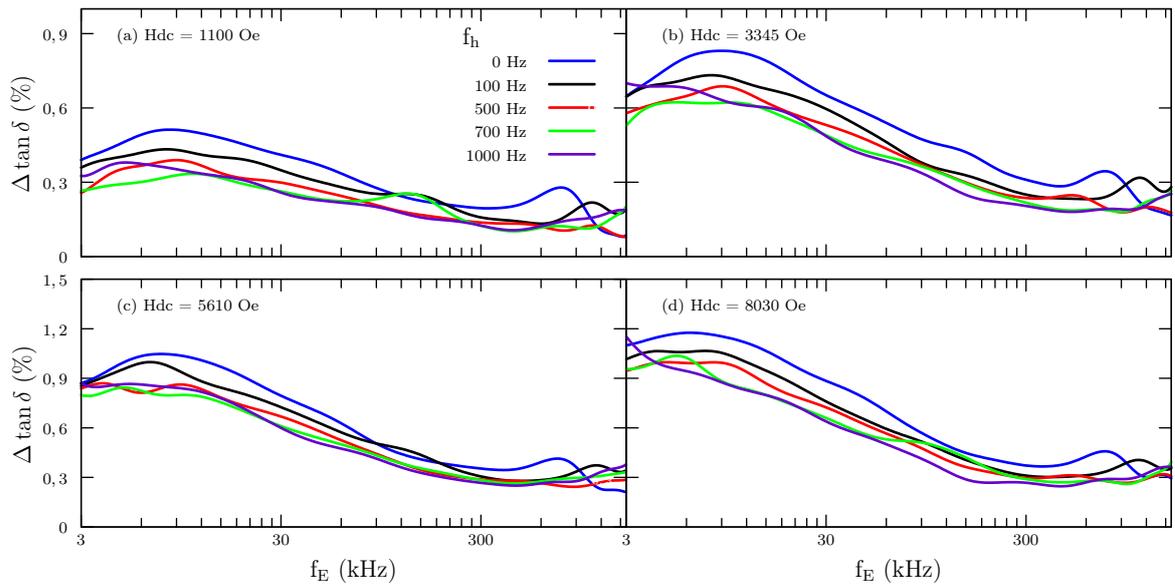


Figura 4.60: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

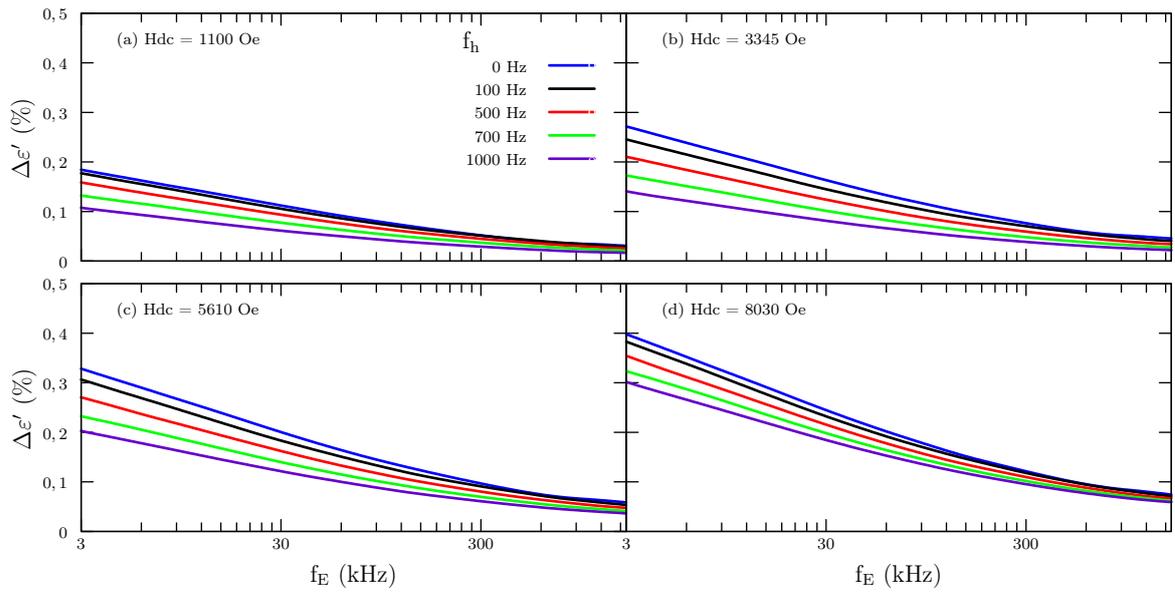


Figura 4.61: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

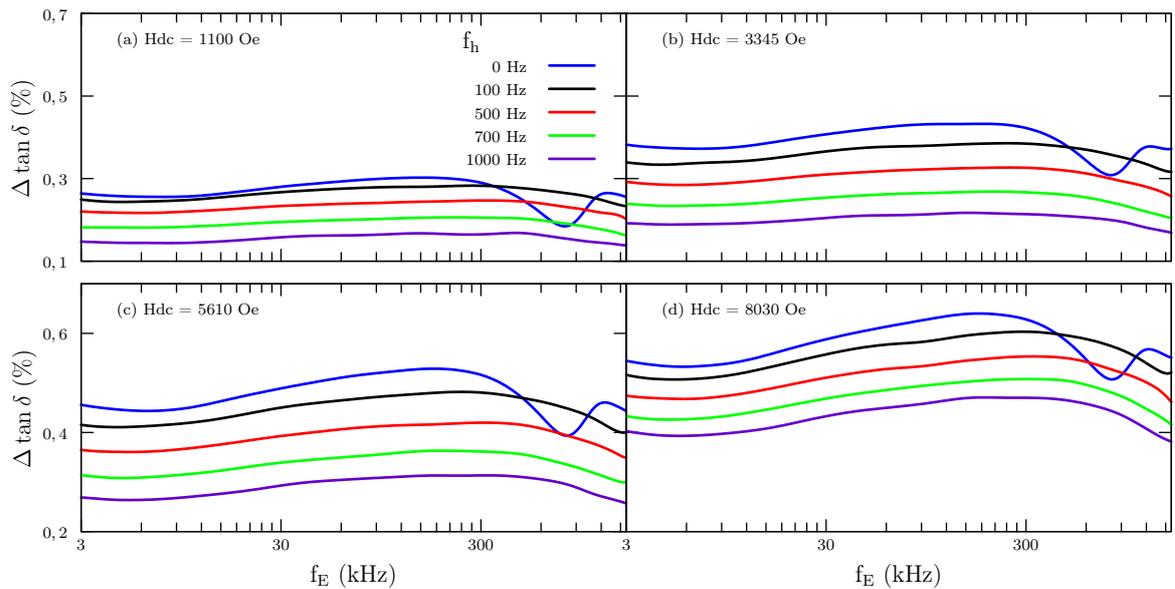


Figura 4.62: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co1% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

4.7.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas da variação da parte real da constante dielétrica ($\Delta\epsilon'$) e da variação da tangente de perda ($\Delta \tan \delta$) nas cerâmicas Nd5%Co1,5%, Nd10%Co1,5% e Nd20%Co1,5%.

Aqui também, para as três amostras estudadas, os valores de $\Delta\epsilon'$ e $\Delta \tan \delta$ são muito

baixos. Nas figuras 4.63, 4.64, 4.65, 4.66, 4.67 e 4.68 são apresentados os resultados para o intervalo de f_E entre 3 e 800 kHz. Novamente as medidas de $\Delta\epsilon'$ e $\Delta\tan\delta$ se estabilizam para a amostra com 20% de substituição de neodímio (Nd20%Co1,5%).

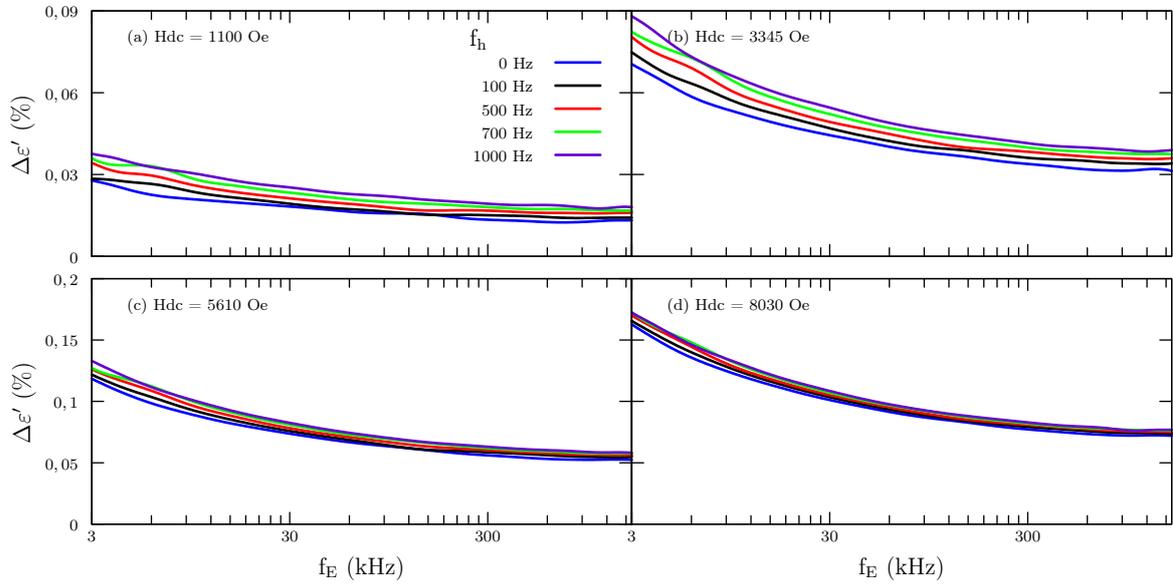


Figura 4.63: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

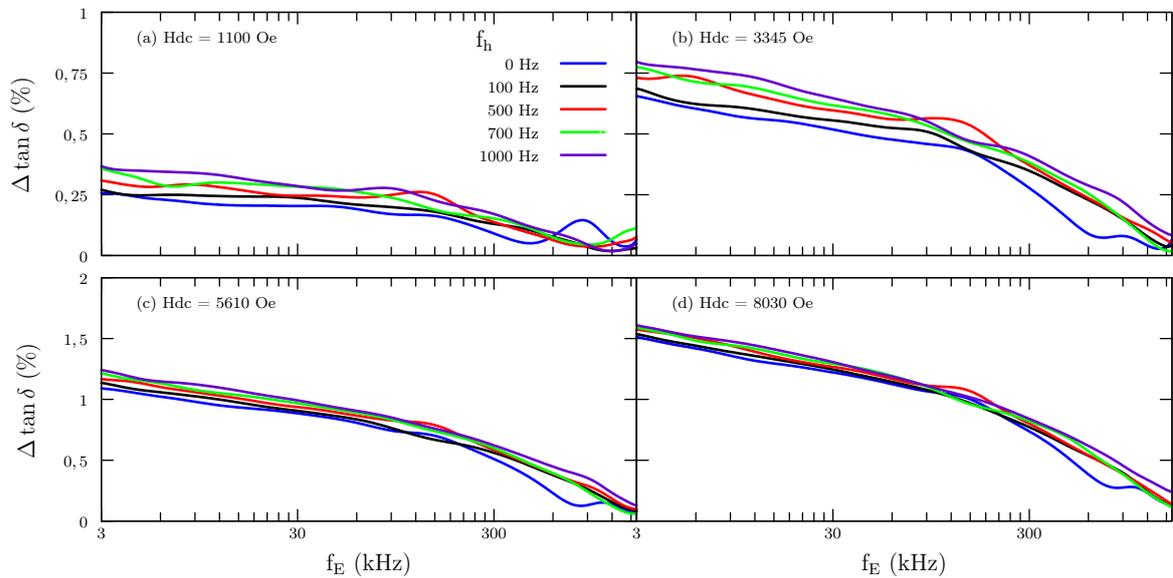


Figura 4.64: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd5%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

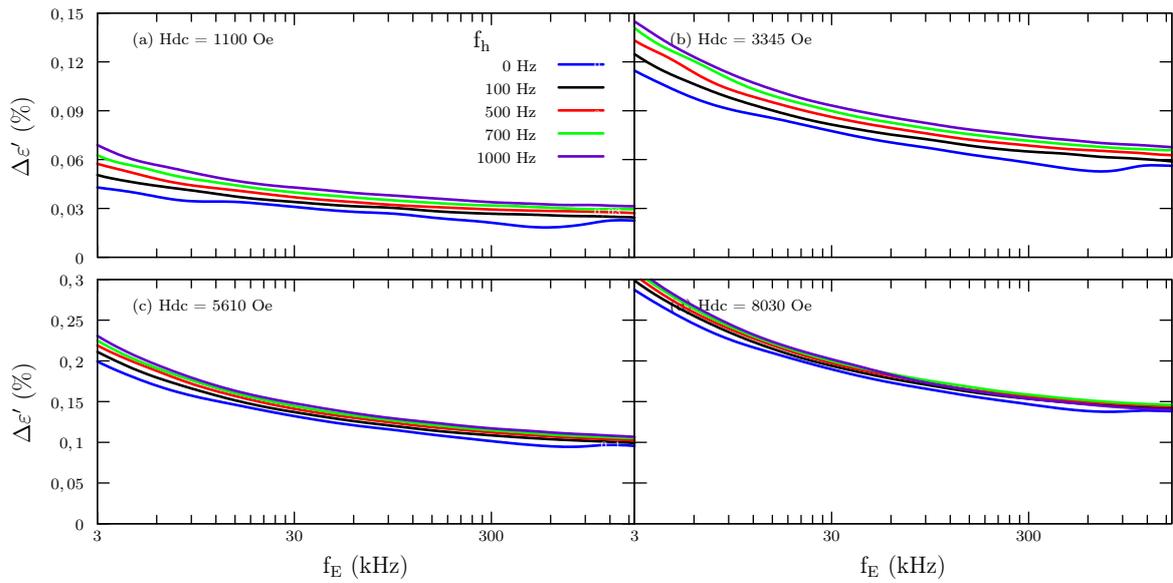


Figura 4.65: Medida da variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

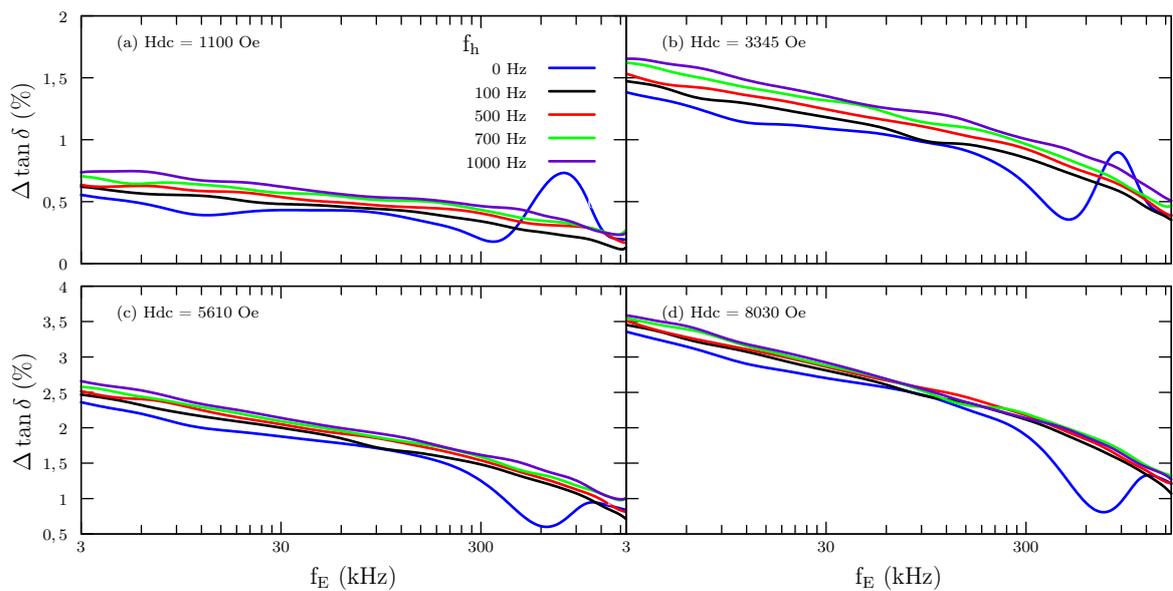


Figura 4.66: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd10%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

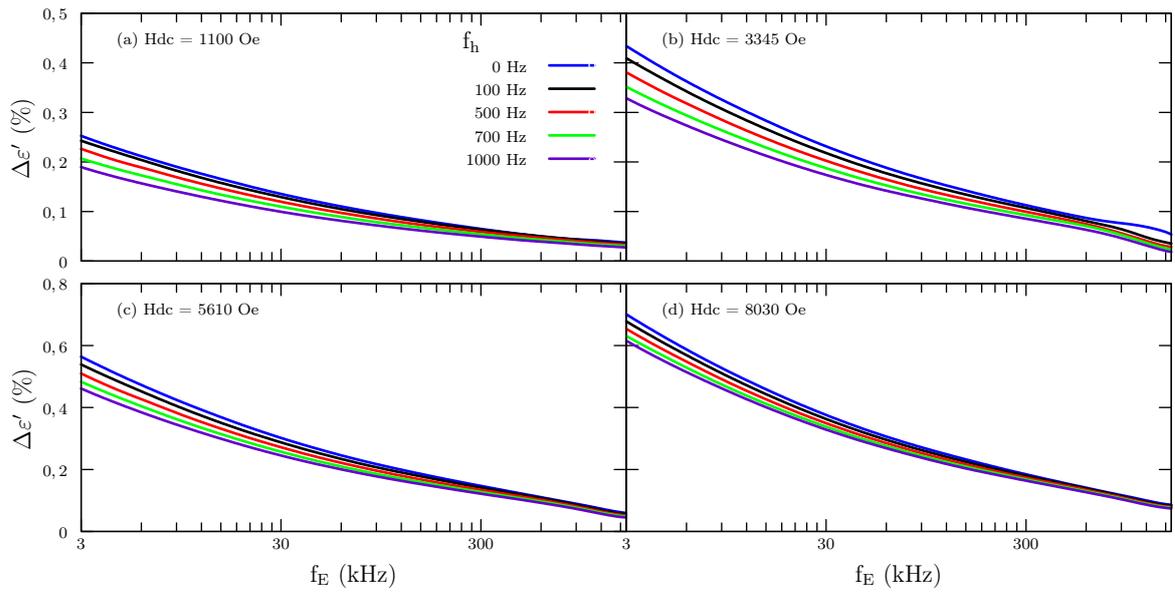


Figura 4.67: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

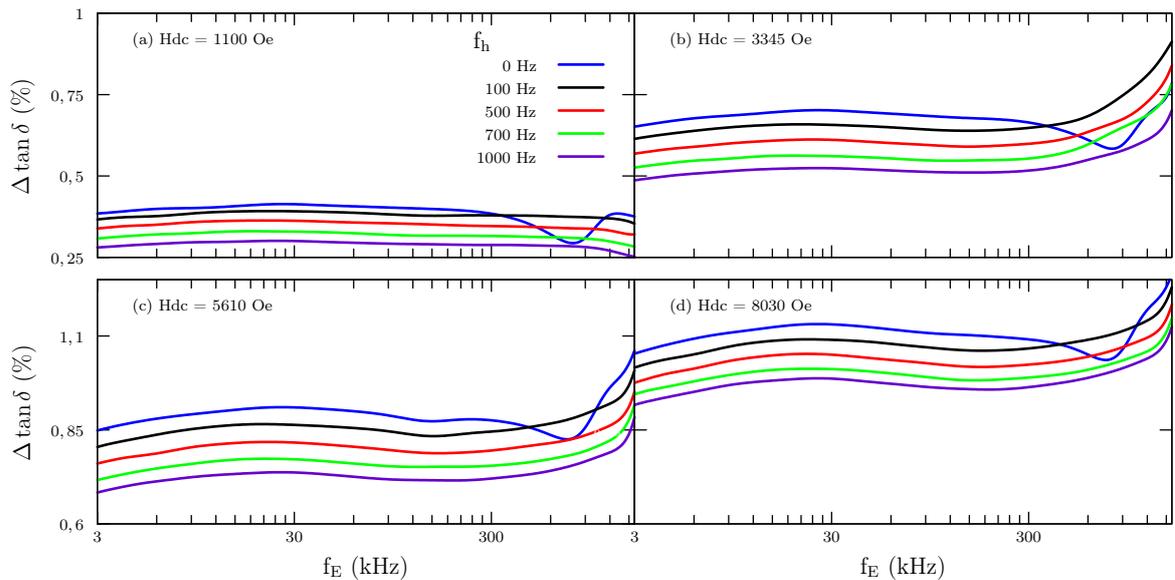


Figura 4.68: Medida da variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co1,5% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

4.7.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas de $\Delta\epsilon'$ e $\Delta\tan\delta$ nas cerâmicas Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%. Mais uma vez, para as três amostras estudadas, os valores de $\Delta\epsilon'$ e $\Delta\tan\delta$ são muito baixos. Nas figuras 4.69, 4.70, 4.71, 4.72, 4.73 e 4.74 são apresentados os resultados para o intervalo de f_E entre 3 e 700 kHz.

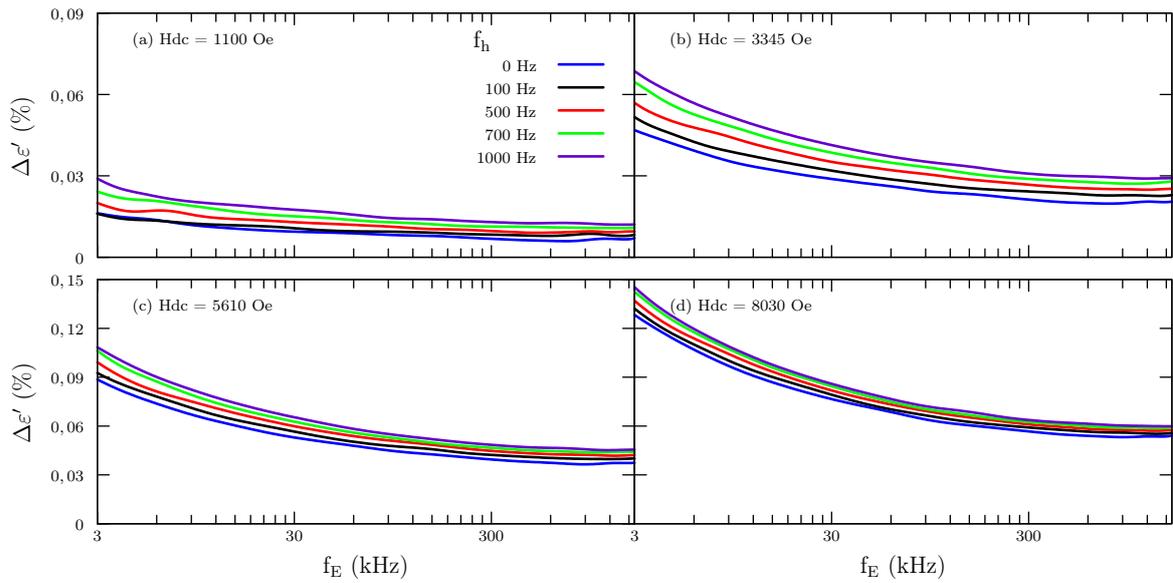


Figura 4.69: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd5%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

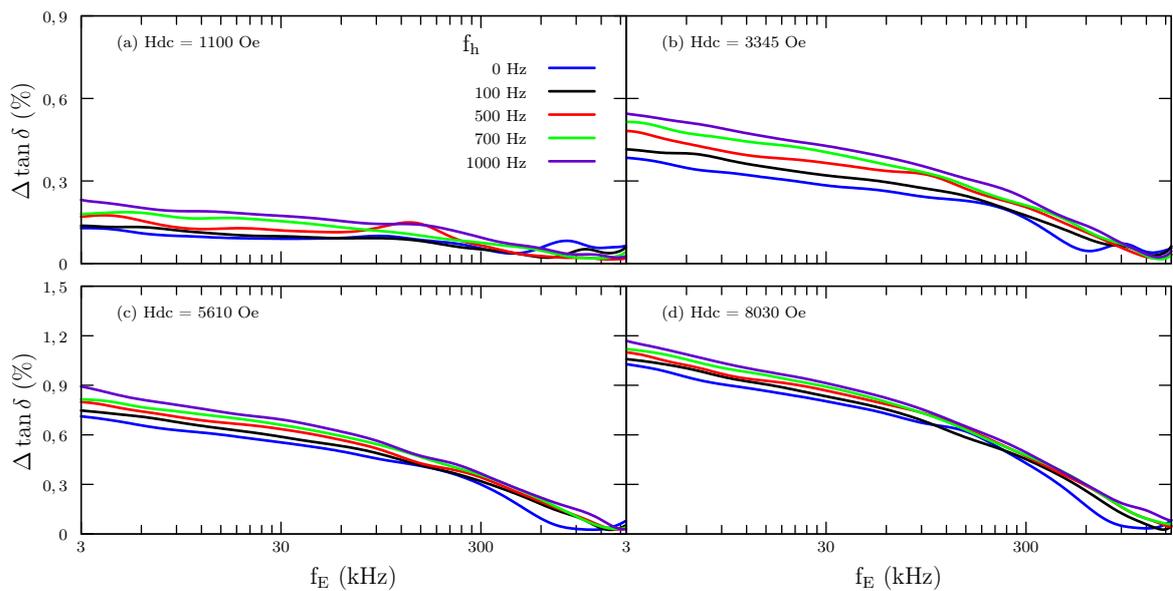


Figura 4.70: Medida d evariação da tangente de perda para o sistema com Nd5%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

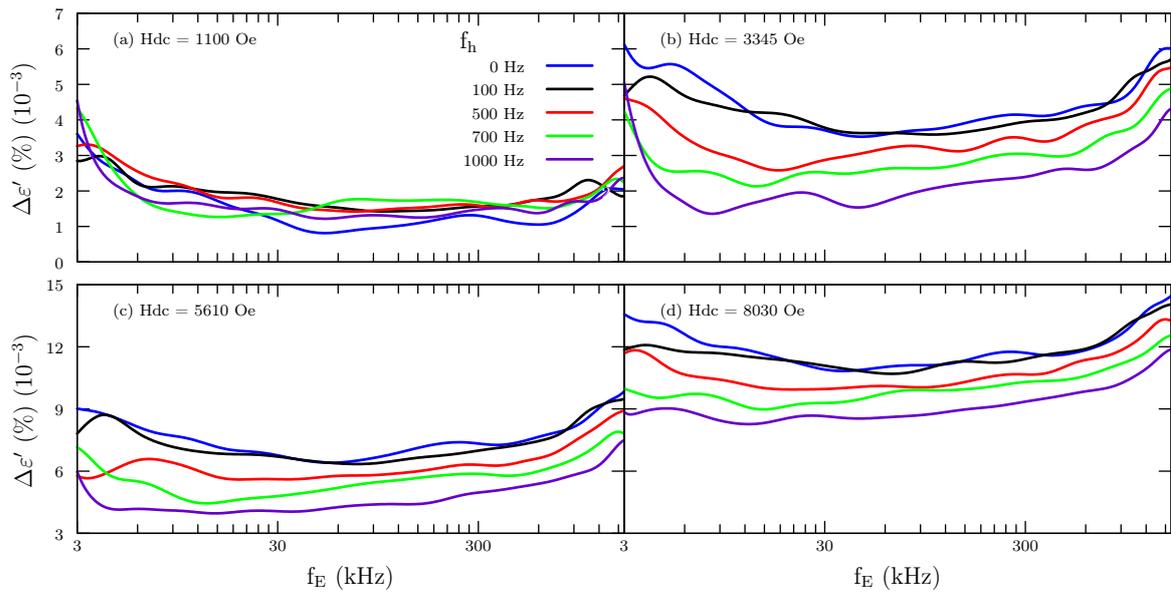


Figura 4.71: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd10%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

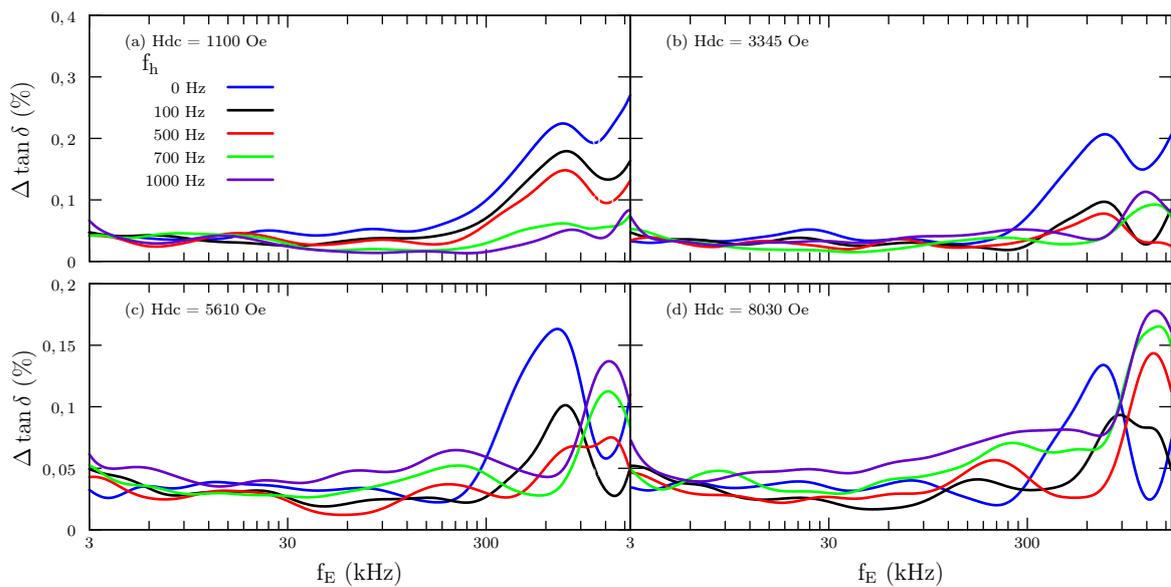


Figura 4.72: Medida de variação da tangente para o sistema com Nd10%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

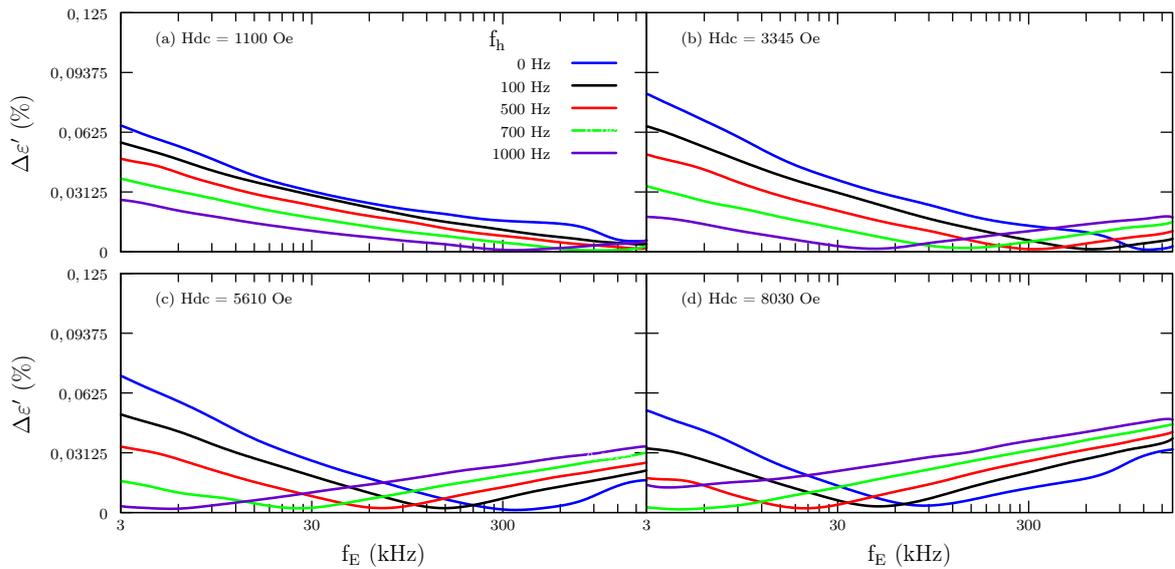


Figura 4.73: Variação da constante dielétrica para o sistema com Nd20%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

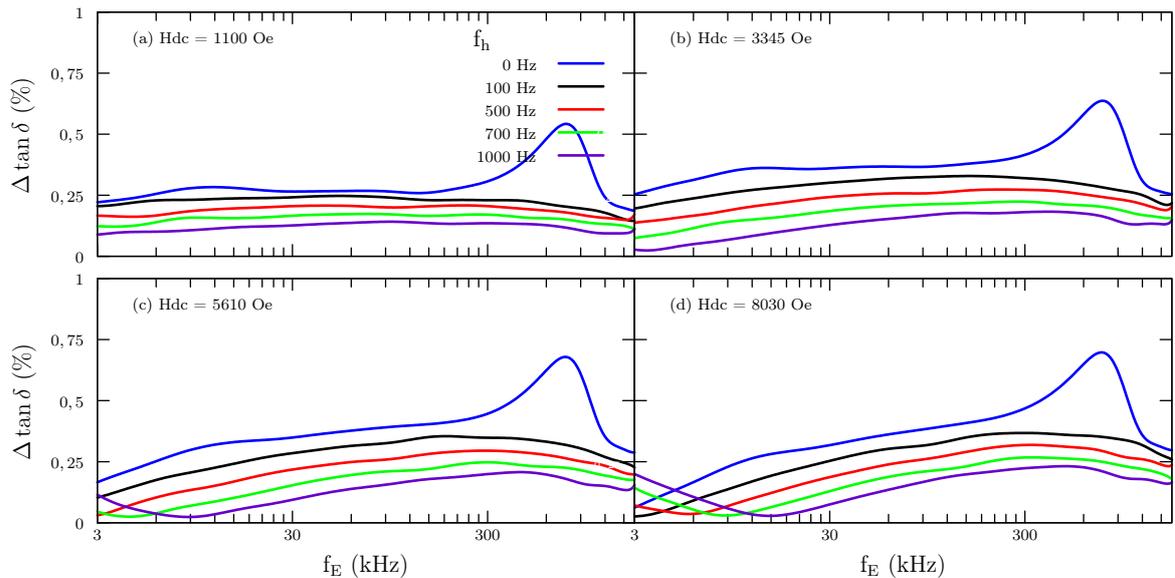


Figura 4.74: Medida de variação da tangente de perda para o sistema com Nd20%Co2% para os campos magnéticos DC (a) 1100 Oe, (d) 3345 Oe, (c) 5610 Oe e (d) 8030 Oe, respectivamente.

A partir da imensa quantidade de resultados gerados pelas medidas magnetodielétricas acima, a discussão se estendera nesta sessão. Primeiramente abordaremos alguns fundamentos relacionado a este tipo de medida, isto é, as variações da constante dielétrica $\Delta\epsilon'$ e tangente de perda $\Delta\tan\delta$ sob ação de um campo magnético DC. As análises abordadas aqui seguem uma linha do que vem sendo reportada nos últimos anos, pois não existe uma quantidade significativa de trabalho realizados abordando este tipo de material e também

a forma como realizada a medida. No entanto, em trabalhos similares a este, porem com outros materiais [92], Lawes deixa claro que o grau de liberdade entre a ferroeletricidade e o magnetismo estão acoplados, e que as medidas da variação da constante dielétrica em função de um campo magnético externo modifica-se os sistemas expostos.

De acordo com Singh [93] a ferrita de bismuto dopado com bário apresenta variações na sua constante dielétrica assim que aumenta-se a intensidade do campo magnético DC, ou seja, nas medidas apresentadas nesta trabalho pode-se concluir os mesmos comportamentos mesmo com diferentes dopantes. Mais um dos raros trabalhos envolvendo o BiFeO_3 é o de Jing-Bo [94] porém agora dopado com gadolínio, mostra também um aumento nos valores da constante dielétrica quando se varia o campo magnético DC. Um outro trabalho recente para o BiFeO_3 puro e com adição de hólmio [95] mostra resultados similares quando aumenta-se a intensidade do campo magnético DC. Nota-se que no sistema contendo somente neodímio, os valores das variações da constante dielétrica $\Delta\epsilon'$ são maiores que outros sistemas proposto neste trabalho. Em outras palavras pode-se dizer que a substituição de bismuto por neodímio influencia mais a constante dielétrica a medida que aumenta-se o campo magnético DC.

Por outro lado, nos outros sistemas contendo apenas cobalto e depois simultaneamente as substituições de neodímio e cobalto, observa-se valores considerados baixos de acordo com as referencias [93–95] utilizadas para comparar os resultados obtidos aqui. Não se pode afirmar claramente a origem dos efeitos observados em todos sistemas propostos, pois, existe uma grande variação de estequiometrias e, por isso, as origens podem ser diversas. Porém, alguns autores [58, 63, 91] dizem, como existe o acoplamento entre a ferroeletricidade e o magnetismo, logo a constante dielétrica também sera afetada pelo campo magnético aplicado. O que prevalece nesse estudo e o deixa interessante para continuar sendo estudado é que as poucas literaturas existentes assim como os resultados dessa tese mostram que existe um fenômeno decorrente nesse tipo de abordagem, ou seja, algo ocorre nas propriedades dielétricas das amostras quando aplica-se H_{DC} e H_{AC} .

De forma geral pode-se observa que tanto $\Delta\epsilon'$ como $\Delta \tan \delta$ variam de forma razoável sob a ação H_{dc} e f_{AC} . Isto significa que podemos usar as cerâmicas do sistema

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ produzidas neste trabalho como sensores de campos magnéticos AC e DC, identificando suas intensidades e frequências.

4.8 Comportamento da impedância elétrica sob ação de um campo magnético

Nesta sessão continuaremos com o mesmo sistema de medidas apresentado na figura 3.7, porém agora estudaremos o comportamento da variação impedância elétrica (ΔZ) das cerâmicas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ quando estas são submetidas a campos magnéticos externos AC e DC.

4.8.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Nesta sessão são estudadas as cerâmicas Nd2,5%, Nd5%, Nd7,5%, Nd10%, Nd15% e Nd20%.

Para a cerâmica Nd2,5%, observa-se um aumento gradativo nos valores da mudança da impedância elétrica a medida que aumenta-se o campo magnético DC. Isso pode ser observado para valores de baixa frequência do campo elétrico f_E . Estes valores variam de aproximadamente 1,4% para $H_{dc} = 1100$ Oe figura 4.75(a) até próximo de 3,5% para $H_{dc} = 8030$ Oe (figura 4.75)(d). O valor de ΔZ decresce para valores até próximo de zero em torno de $f_E = 10$ kHz para todos os valores de H_{dc} . A partir deste valor de f_E , os valores de ΔZ crescem novamente até ~ 150 kHz, voltando a cair para frequências do campo elétrico mais altas.

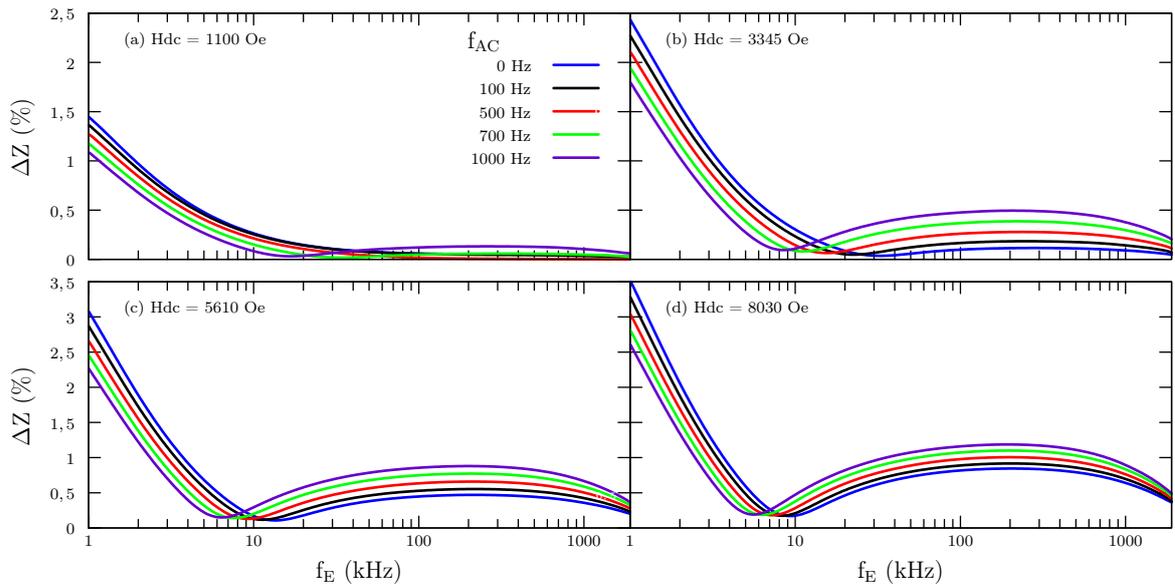


Figura 4.75: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd2,5%.

Na cerâmica Nd5% os valores de ΔZ para cada medida se mantém constantes até $f_E \sim 400$ kHz. Com o aumento de H_{dc} observa-se um aumento nos valores de ΔZ de 0,24% em 1100 Oe (figura 4.76(a)) até 0,50% em 8030 Oe figura 4.76(d). Pode se observar em todas as medidas que conforme a f_{AC} aumenta o valor de ΔZ diminui.

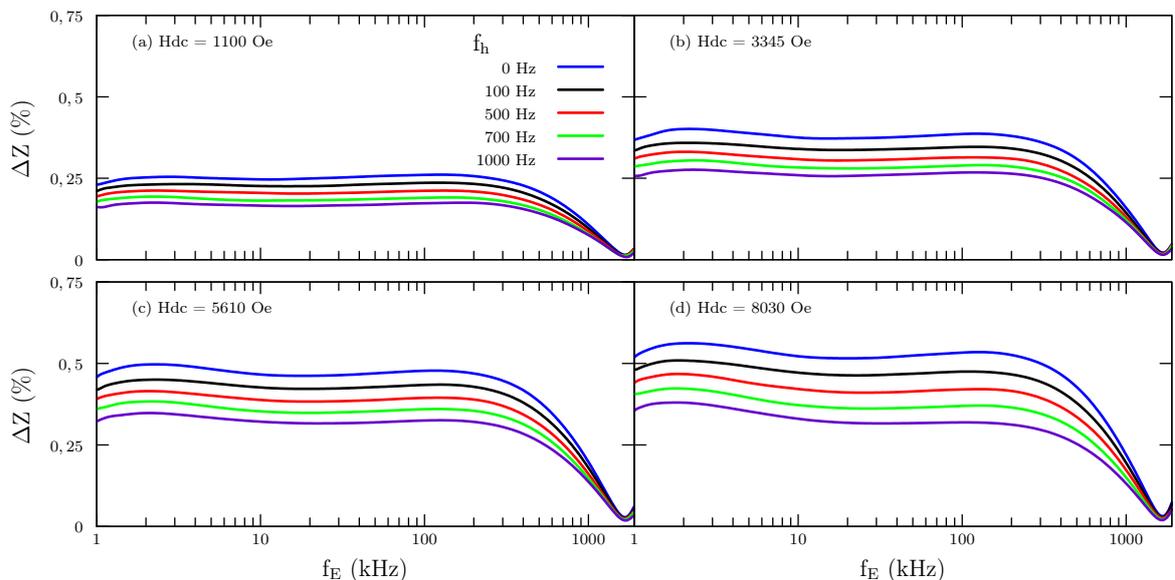


Figura 4.76: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%.

Nas medidas da variação da impedância na cerâmica Nd7,5% (figura 4.77) observa-se um ponto de mínimo nos valores de ΔZ em função de f_E em torno de 5 kHz. A medida

que H_{dc} aumenta, os valores de ΔZ também aumentam, chegando a $\sim 3,5\%$.

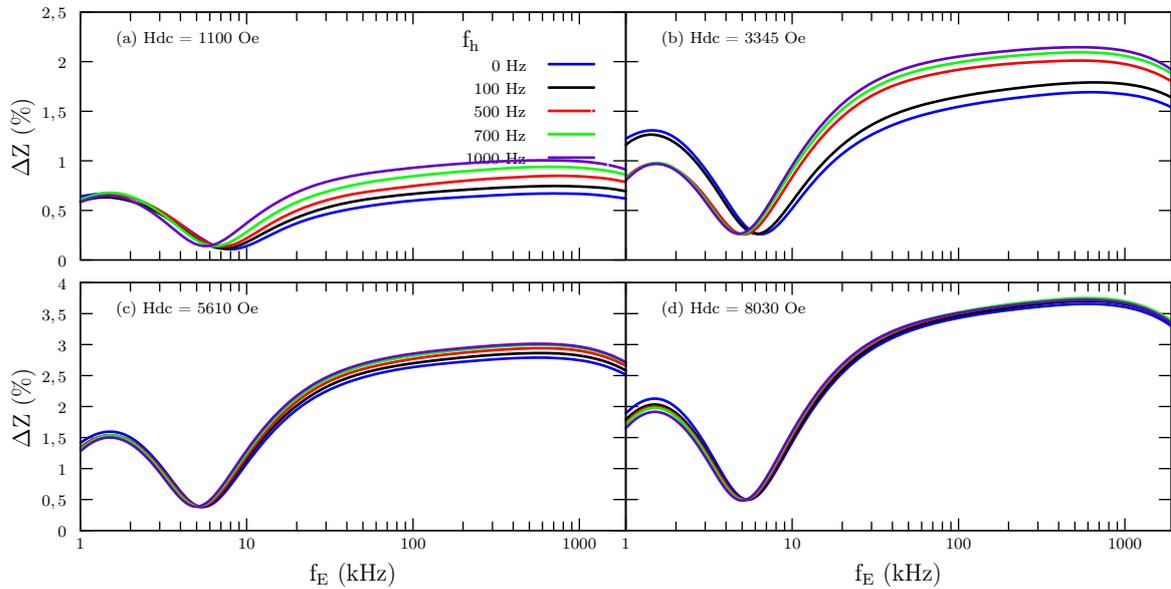


Figura 4.77: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd7,5%.

Na figura 4.78 são apresentados os resultados para a variação da impedância elétrica na cerâmica Nd10%. Comparando com as medidas da figura 4.77 pode se observar uma semelhança entre os comportamentos. Temos aqui também uma queda em torno de 5 kHz, porém suas f_{AC} permanecem separadas, chegando a um valor de ΔZ de 2,5% em $H_{dc} = 8030$ Oe (figura 4.78(d)).

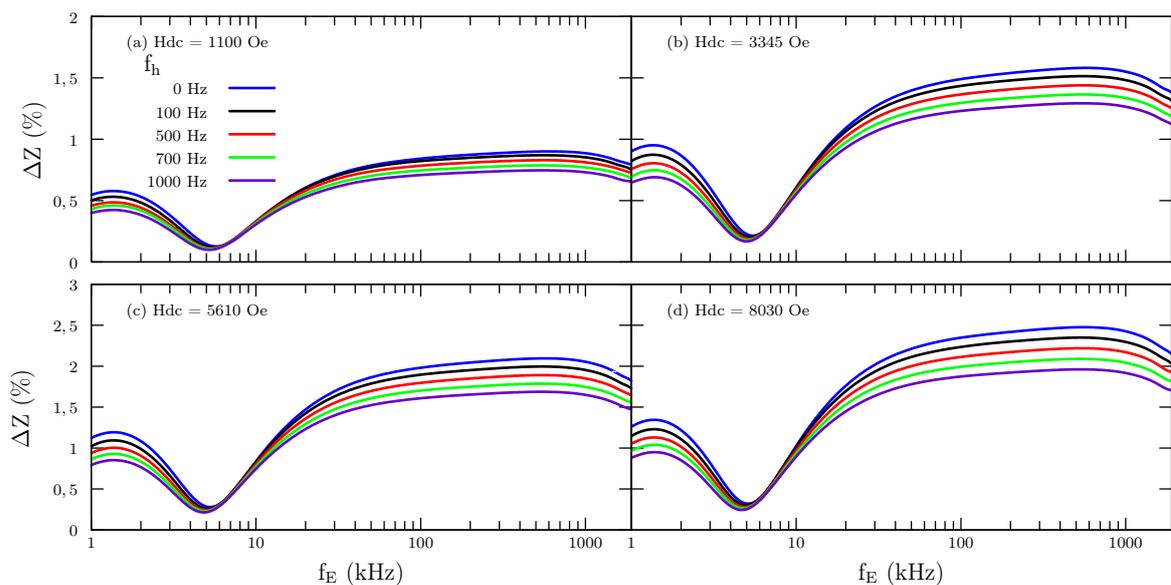


Figura 4.78: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%.

Na cerâmica Nd15% pode se observar uma mudança de padrão nas curvas de ΔZ figura 4.79. Porém, ainda existe um ponto de mínimo, agora em torno de $f_E = 10$ kHz.

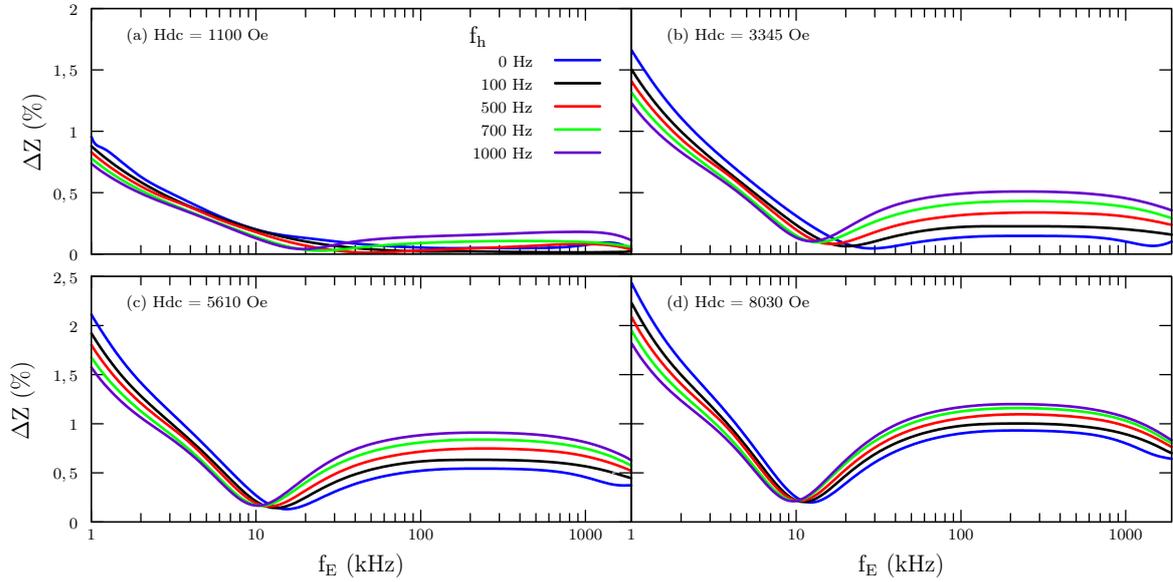


Figura 4.79: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd15%.

Na cerâmica Nd20% (figura 4.80), observa-se que os valores de ΔZ são menores do que aqueles das amostras vistas até agora. Novamente temos uma mudança de padrão das curvas. Inicialmente temos um crescimento nos valores de ΔZ e em $f_E \sim 10$ kHz estes valores alcançam um patamar. Para $f_{AC} = 1000$ Hz temos os maiores valores de ΔZ .

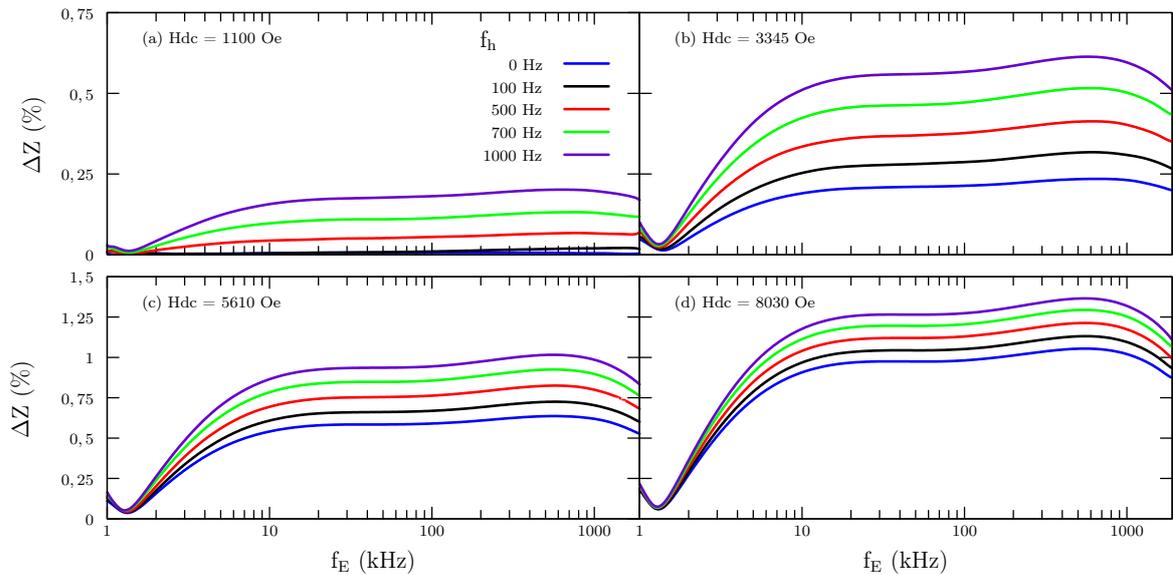


Figura 4.80: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%.

4.8.2 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

As medidas de ΔZ em função de H_{dc} , f_{AC} e f_E para as amostras Co1%, Co1,5% e Co2% são apresentadas nas figuras 4.81, 4.82 e 4.83.

Pode-se observar que, assim como nas análises magnetodielétricas, para as três amostras os valores de $\Delta Z\%$ são muito menores do que aqueles das amostras analisadas até agora e não são muito estáveis, principalmente em baixas e altas frequências. Por isso nas figuras 4.81, 4.82 e 4.83 apresentamos os resultados apenas para o intervalo entre 3 e 700 kHz. Apesar desta instabilidade, os valores de $\Delta Z\%$ aumentam com o aumento de H_{dc} .

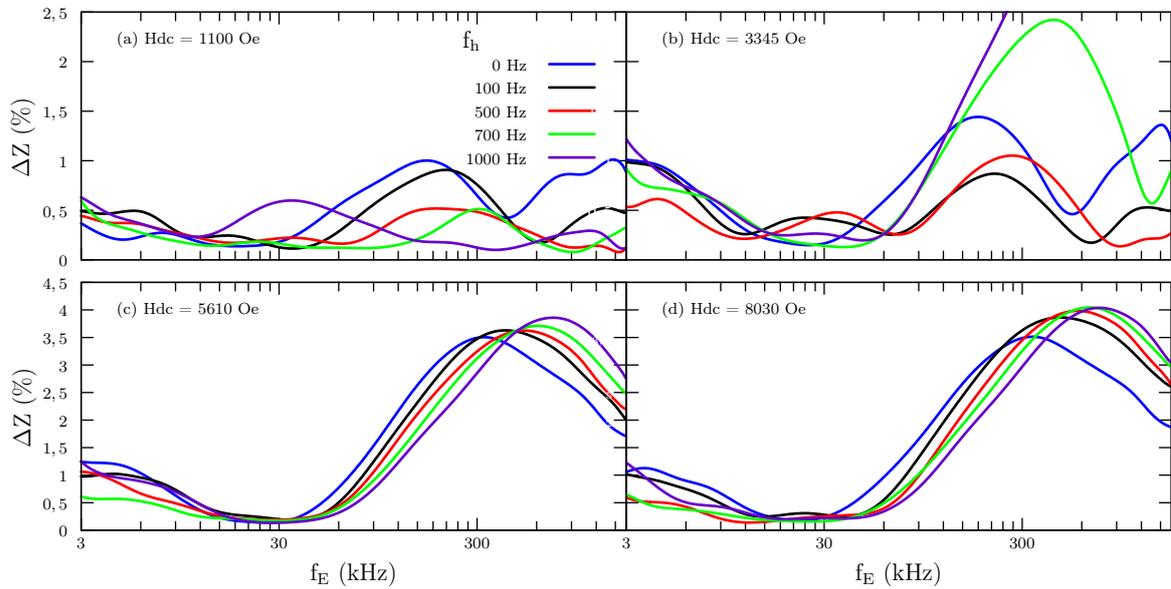


Figura 4.81: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co1%.

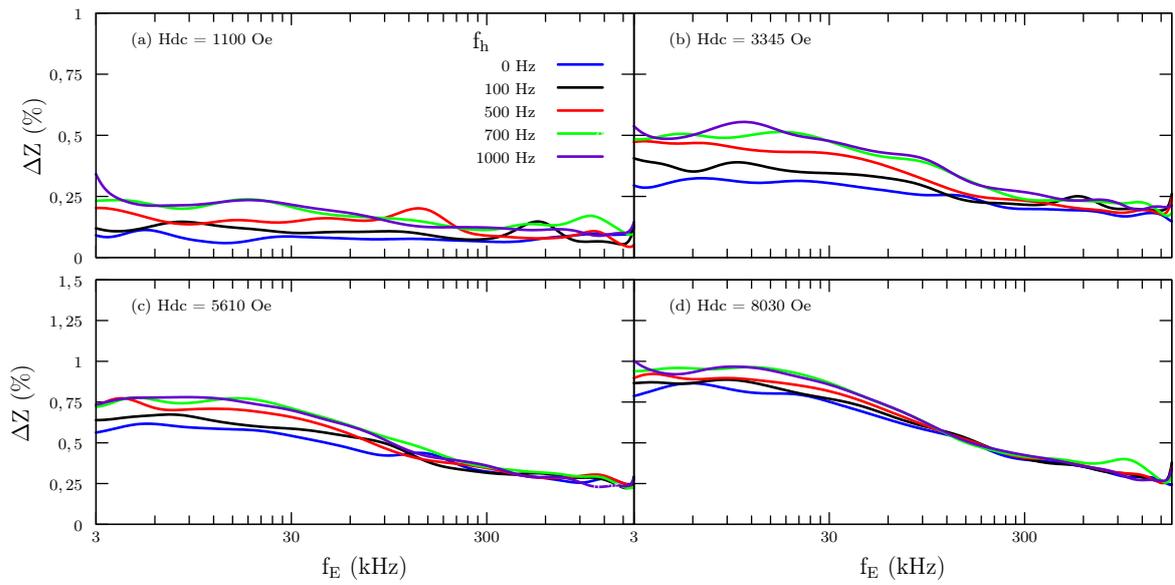


Figura 4.82: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co1,5%.

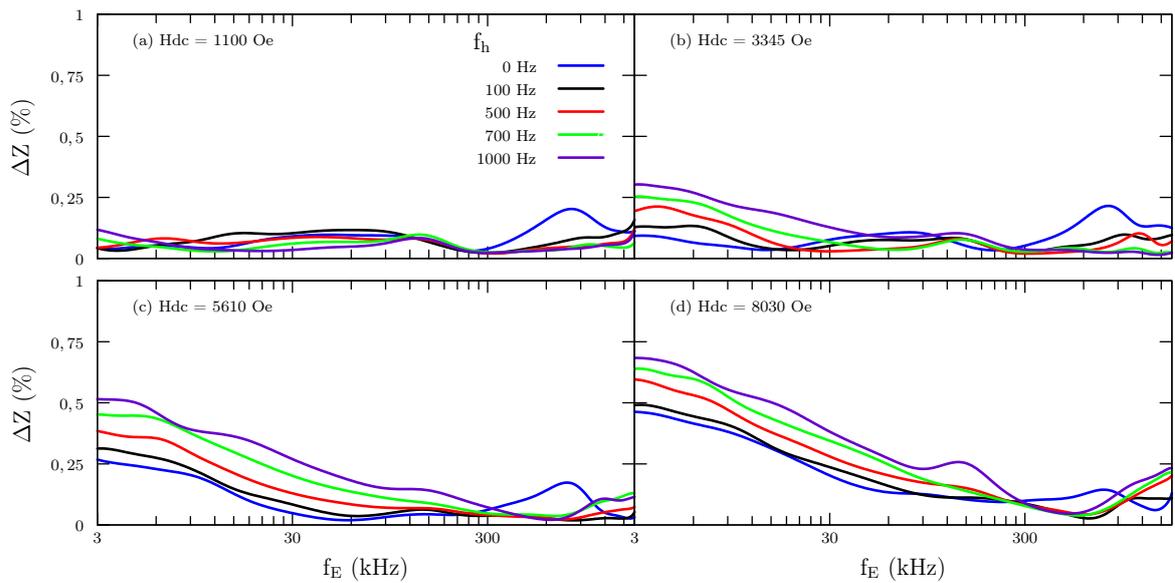


Figura 4.83: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Co2%.

4.8.3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas de ΔZ em função de H_{dc} , f_{AC} e f_E nas cerâmicas Nd5%Co1%, Nd10%Co1% e Nd20%Co1%.

Da mesma forma que no sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, para as três amostras os valores de ΔZ são baixos. Novamente, por problemas de estabilidade nas medidas em baixas e altas

frequências, nas figuras 4.84, 4.85 e 4.86 apresentamos os resultados apenas para o intervalo entre 3 e 700 kHz. Aqui também os valores de ΔZ aumentam com o aumento de H_{dc} . Uma diferença é que as medidas de ΔZ se estabilizam para a amostra Nd20%Co1%.

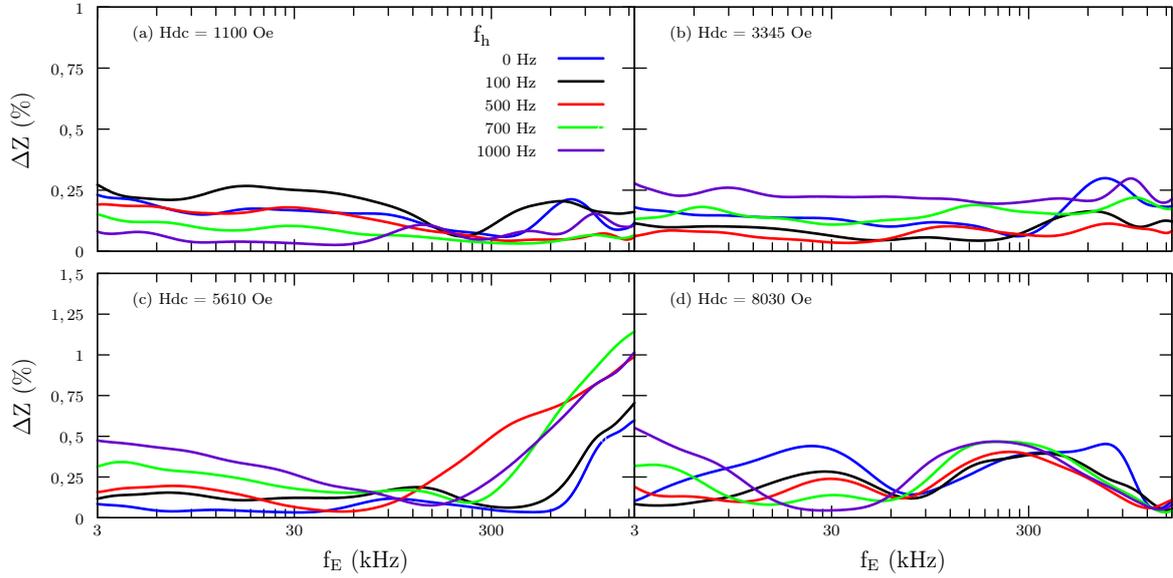


Figura 4.84: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co1%.

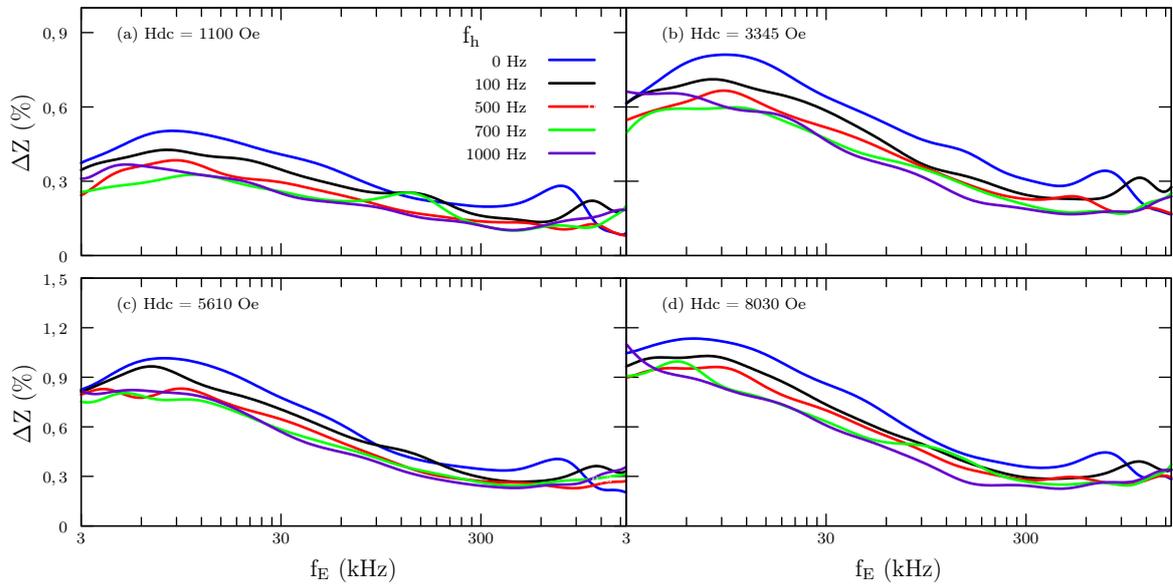


Figura 4.85: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co1%.

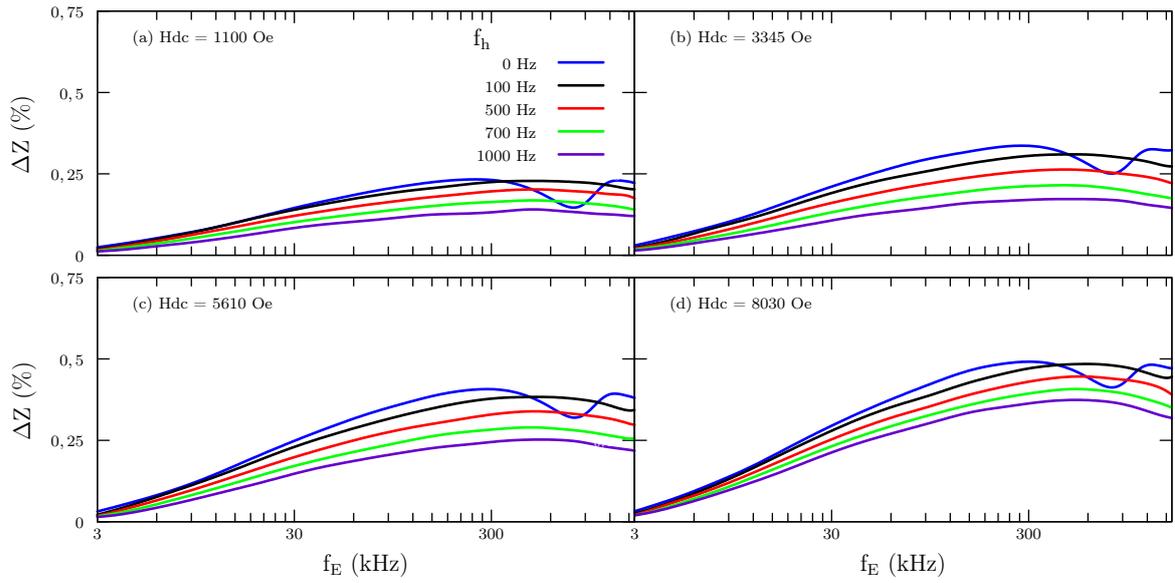


Figura 4.86: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co1%.

4.8.4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,015}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas da variação da parte real impedância elétrica em função de H_{dc} , f_{AC} e f_E nas cerâmicas Nd5%Co1, 5%, Nd10%Co1, 5% e Nd20%Co1, 5%. Aqui também, para as três amostras estudadas, os valores de ΔZ são baixos. Nas figuras 4.87, 4.88 e 4.89 são apresentados os resultados para o intervalo de f_E entre 3 e 800 kHz. Novamente as medidas de ΔZ se estabilizam para a amostra com 20% de substituição de neodímio Nd20%Co1, 5%.

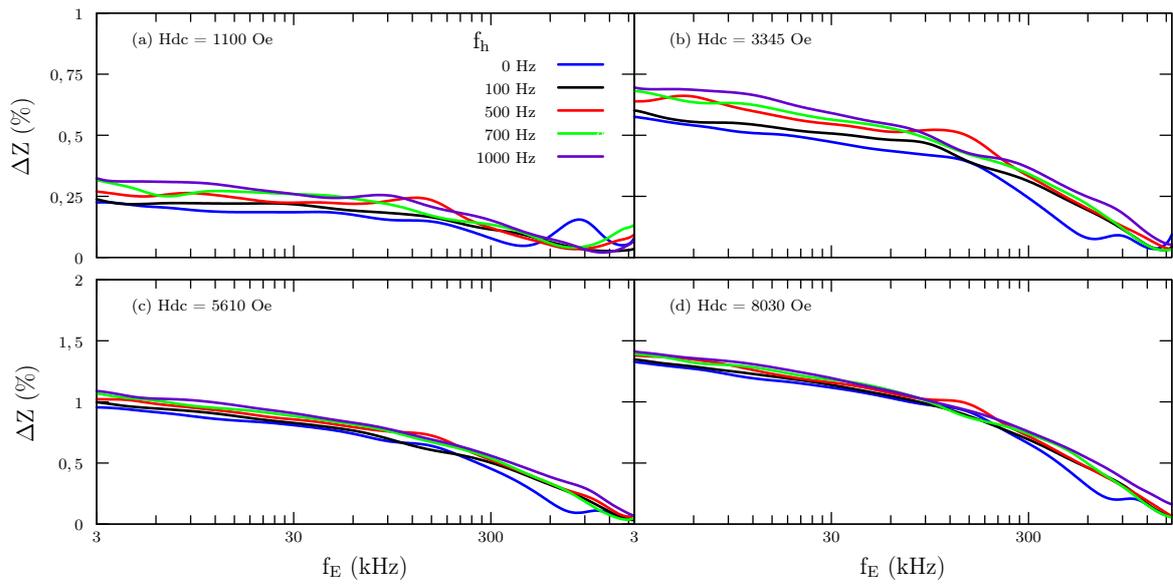


Figura 4.87: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co1, 5%.

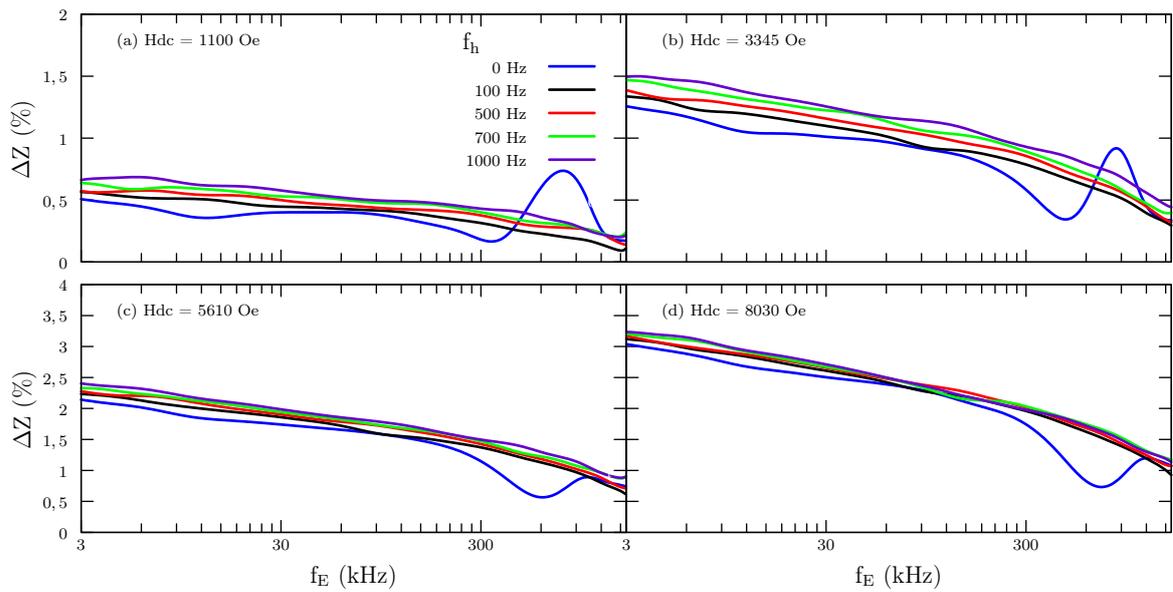


Figura 4.88: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co1, 5%.

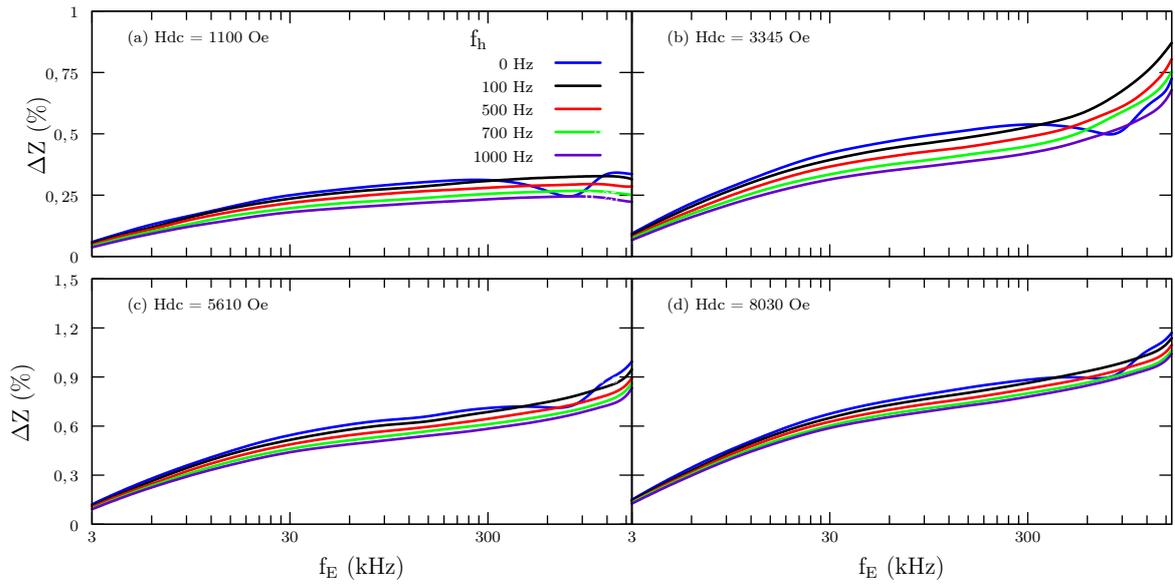


Figura 4.89: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co1, 5%.

4.8.5 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Nesta sessão apresentamos as medidas de ΔZ nas cerâmicas Nd5%Co2%, Nd10%Co2% e Nd20%Co2%. Mais uma vez, para as três amostras estudadas, os valores de ΔZ são muito baixos. Nas figuras 4.90, 4.91 e 4.92 são apresentados os resultados para o intervalo de f_E entre 3 e 700 kHz.

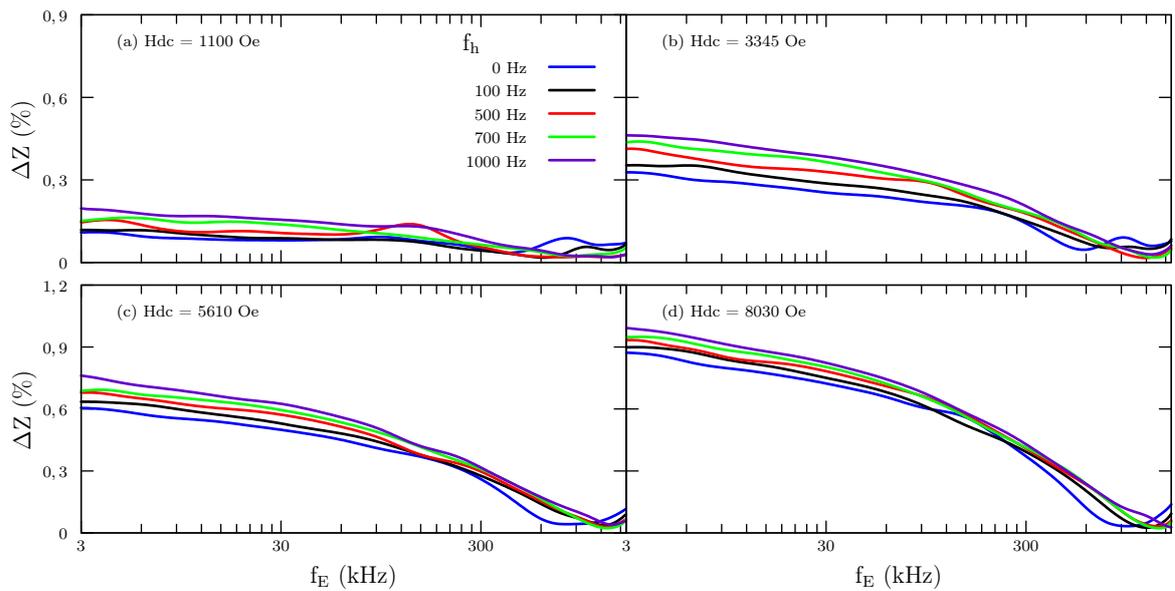


Figura 4.90: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd5%Co2%.

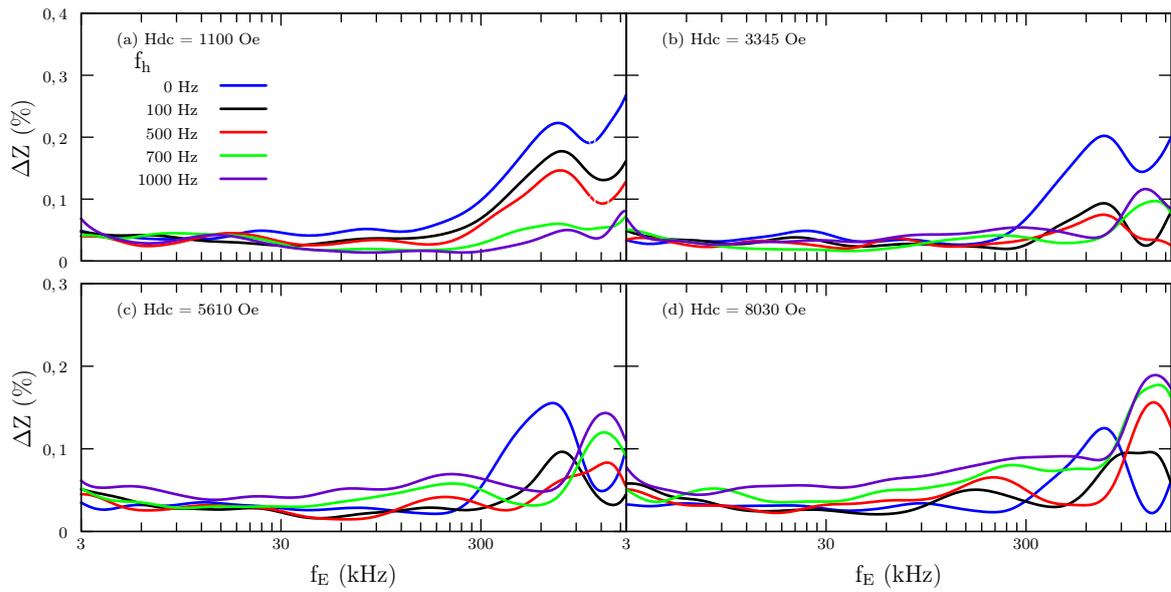


Figura 4.91: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd10%Co2%.

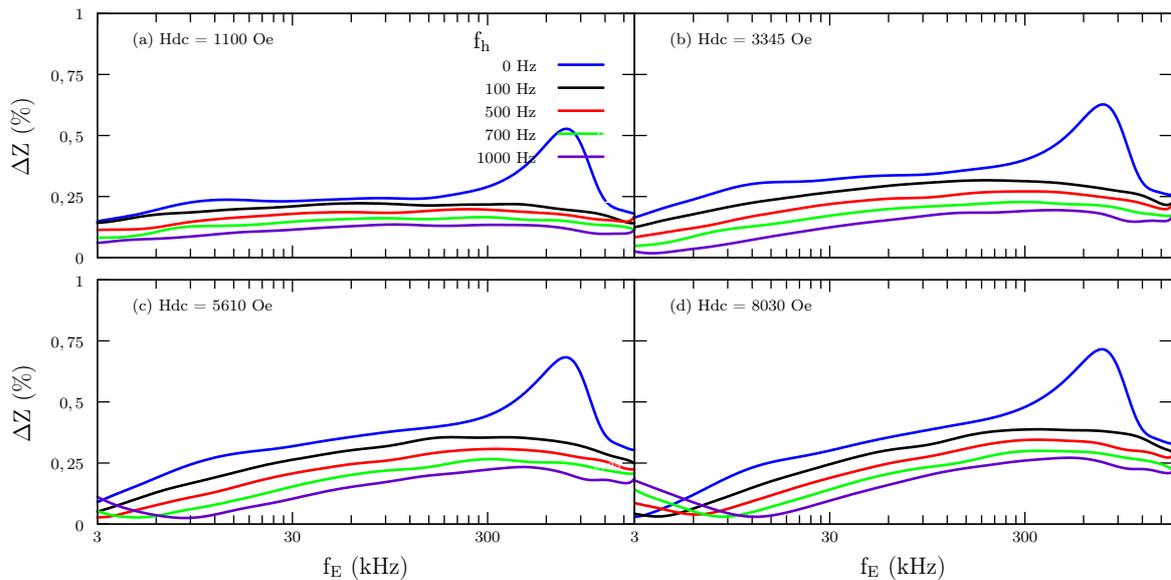


Figura 4.92: Medida de impedância em função do campo magnético e frequência para o sistema para o sistema com Nd20%Co2%.

Assim como os resultados das medidas magnetodiélicas, os resultados referente a esta ultima sessão, sendo a variação da impedância elétrica sob ação de um campo magnético DC, não existe referências diretas para fazer uma comparação segura sobre a fenomenologia encontrada aqui, sobre tudo porque os materiais nem sempre são na forma de cerâmicas. De qualquer forma, os trabalhos existentes [96–99] e que puderam ser confrontados indiretamente a este trabalho, assim foi realizado. A ideia por trás do interesse

das medidas de impedância elétrica em função de campo magnético magnético DC, são os sensores de campo magnético [98, 100]. Com isso em mente seguem as análises. De fato, quando submetemos campos magnéticos externo para medida da impedância elétrica [101] as propriedades do sistema muda, assim como as medidas realizada neste trabalho. Um recente trabalho envolvendo o BiFeO_3 e $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ [99] mostrou que para intensidades de campo magnético e frequência de campo elétrico relativamente altos ocorre uma resposta significativa, isto é, em alguns valores encontrados aqui, obtemos os mesmos comportamentos, na qual a medida inicia-se a partir de zero e aumentam a medida que aumenta-se o campo magnético DC e a frequência do campo elétrico. Por outro lado, também existe resultados como as figuras 4.82, 4.83, 4.85, 4.87, 4.88 e 4.90 que iniciam-se com valores acima de zero e vão aumentando gradativamente com a sequencia de campo magnético e em seguida decaem com o aumento da frequência do campo elétrico como é o caso semelhante da referencia [99].

Portanto, um aumento de ΔZ a medida que aumenta-se o valor H_{DC} foi observado para todas as amostras estudadas. Novamente não pudemos afirmar claramente a origem dos efeitos observados em todos sistemas propostos, pois, existe uma grande variação de estequiometrias e, por isso, as origens podem ser diversas. Assim como nas medidas magnetodielétricas, o que prevalece nesse estudo e o deixa interessante para continuar sendo estudado é que os resultados mostram que existe um fenômeno decorrente nesse tipo de abordagem, ou seja, algo ocorre na impedância elétrica das amostras quando aplicamos H_{DC} e H_{AC} . De forma geral pudemos observar que ΔZ varia sob a ação H_{DC} e f_{AC} . Isto significa que podemos usar este tipo de abordagem em cerâmicas do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para produzir sensores de campos magnéticos AC e DC, identificando suas intensidades e frequências.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foram sintetizadas cerâmicas de composição $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$. Os resultados dos refinamentos estruturais mostraram que a maioria das amostras cristalizaram na simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$. As amostras com substituições de $\text{Nd} \geq 20\%$ precisam ser melhor estudadas, pois certamente está ocorrendo uma mudança estrutural no sistema, levando a uma fase mais próxima da ortorrômbica. Em relação à microestrutura, obteve-se grãos na forma de cubos e paralelepípedos e em alguns casos com poros devido a sinterização. A partir destas análises concluímos que todas as cerâmicas propostas atingiram as densidades e corpos físicos desejados. Medidas dielétricas foram realizadas para se estudar o comportamento dos dipolos/cargas no interior das amostras. O comportamento das propriedades dielétricas mudou de característica à medida que substituímos só neodímio ou só cobalto ou dois simultaneamente. Pode-se observar efeitos de relaxação na cerâmica com $\text{Nd}15\%$. Em particular nas cerâmicas com substituição de neodímio observamos um grande efeito de condutividade elétrica. Por outro lado, quando fizemos a substituição de cobalto no sítio do ferro o sistema parece ficar mais estável, isto é, apresenta comportamentos menos condutivos. Para as medidas magnéticas, observaram-se comportamentos antiferromagnéticos para as amostras contendo apenas a substituição por neodímio e para as medidas contendo apenas cobalto e simultaneamente os dois elementos, houve curvas de magnetização características de um estado ferromagnético fraco, evidenciando que a estrutura cicloidal dos *spins* foi quebrada. Para as medidas do efeito magnetoelétrico, observou-se que os coeficientes magnetoelétricos

são diretamente proporcionais a medidas de magneto- e eletro-estrição, revelando que o acoplamento é de segunda ordem. Para as medidas dielétricas e impedância elétrica sob ação de um campo magnético externo, existe uma variação da resposta dielétrica real, da tangente de perda e da impedância elétrica. Em todos os sistemas, a medida que se aumentou a intensidade do campo magnético DC ocorreu um ganho nos valores tanto da variação da constante dielétrica, assim como a variação da impedância elétrica, em outras palavras quanto maior a intensidade do campo magnético, maior é sua resposta. Também houveram variações significativas com a mudança da frequência do campo magnético AC.

Como conclusão final, pudemos observar que as cerâmicas das composições $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ apresentaram uma transição estrutural em torno de $x = 0,15$. Também pudemos concluir que a substituição de íons de cobalto no sítio do ferro diminuiu drasticamente os efeitos de condutividade elétrica. A substituição de íons de cobalto no sítio do ferro também causou a quebra da estrutura cicloidal dos *spins*, levando a uma intensificação das propriedades magnéticas. Ainda, as cerâmicas produzidas, sem passar por um processo de polarização elétrica, apresentaram um acoplamento magnetoelétrico de segunda ordem, ou seja, um efeito magnetoelétrico não-linear. Por fim, através das medidas da variação das propriedades dielétricas e da impedância, podemos afirmar que as cerâmicas produzidas nesta tese podem ser utilizadas como sensores de campos magnéticos AC e DC.

Apêndice A

Produções bibliográficas

A.1 Artigos completos publicados em periódicos

Mincache, A. J., Oliveira, O. G., Silva, D. M., Dias, G. S., Santos, G. M., Cótica, L. F., Santos, I. A., Bhalla, A. S., Guo, R., “Evidencing the magnetoelectric coupling in BiNdFeO compositions through ferroic characterizations,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, p. 98–103, 2016.

Mincache, A. J., Montanher, D. Z., Silva, D. M., Santos, I. A., Guo, R., Bhalla, A. S., Cótica, L. F., “Synthesis and study of ferroic properties BiFe_(1-y)Co_yO₃ compositions,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 166, p. 175–179, 2015.

A.2 Artigos aceitos em periódicos

Micache, A. J., Oliveira, O. G., Silva, R., Silva, D. M., Volnistem, E. A., Dias, G. S., Santos, I. A., Guo, R., Bhalla, A. S., Cótica, L. F., “Synthesis and ferroic and multiferroic studies on Bi_{1-x}Nd_xFe_{0.99}Co_{0.01}O₃ compositions,” *Ferroelectrics*, 2017.

Micache, A. J., Silva, R., Oliveira, O. G., Dias, G. S., Santos, I. A., Guo, R., Bhalla, A. S., Cótica, L. F., “Study of the origin of ferroic properties using crystal and electronic structures in BiFeO₃-based compositions,” *Ferroelectrics*, 2017.

Micache, A. J., Oliveira, O. G., Volnistem, E. A., Dias, G. S., Santos, I. A., Guo, R., Bhalla, A. S., Cótica, L. F., “Synthesis and study of ferroic properties Bi_{1-x}Nd_xFe_{1-y}Co_yO₃ compositions,” *Ferroelectrics*, 2017.

A.3 Resumos publicados em anais de eventos

Study of magnetoelectric coupling in BiFe_{1-y}Co_yO₃ compositions using fer-

roic characterizations, 2017, San Antonio; International Meeting on Ferroelectricity–IMF.

Study of magnetoelectric coupling in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.01})$ composition using ferroic characterizations, 2016. XV Brazilian MRS Meeting, in Campinas-SP.

Interactions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ Compositions, *Conference Tools for Materials Science & Technology 2015*, Columbus–Ohio–USA;

Study of magnetoelectric couplings, and magnetodielectric magnetoimpedance based systems in BiFeO_3 , 2015. International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials, 2015, Maringá

Structural and Ferroic Properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ Compositions, 2014. International Symposium on Emerging Multifunctional and Bio-Directed Materials. San Antonio–TX–USA.

Structural and Ferroic Properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$, 2014. Evento: *Materials Science & Technology Conference 2014*, Pittsburgh.

A.4 Doutorado sanduíche

Período sanduíche em University of Texas at San Antonio (Orientador: Amar Bhalla)
Título: **Estudo dos Acoplamentos Magnetoelétrico, Magnetodielétrico e Magnetoimpedância em Sistemas Baseados no BiFeO_3** , 2015

A.5 Prêmios

Valero Foreign Visiting PhD Student Award, Valero Energy Corporation, 2015

Evidencing the magnetoelectric coupling in $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ compositions through ferroic characterizations

A. J. Mincache^a, O. G. Oliveira^a, D. M. Silva^a, G. M. Santos^a, G. S. Dias^a, I. A. Santos^a, L. F. Cótica^a, R. Guo^b, and A. S. Bhalla^b

^aDepartment of Physics, State University of Maringá, Maringá - PR, Brazil; ^bDepartment of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX, USA.

ABSTRACT

The study of multiferroic crystalline materials is of great technological and academic interest due to the correlation between their ferroelectric and ferromagnetic properties. In this work, ferroic properties of Nd-modified (A-site substitution) BiFeO_3 (BNFO) compounds were studied. Ceramic compositions of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.10$ and 0.20) were obtained through a route that included high-energy ball milling, isostatic pressing (to obtain the ceramic shape) and sintering in air. The X-ray diffraction data showed that these compositions have a distorted perovskite structure, with relative densities reaching 93%. Dielectric measurements showed a frequency independent step-like relaxation for the $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ composition and indicative indications of thermally activated conduction processes for the $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ composition. Magnetic studies showed a breakdown of the typical magnetic cycloidal structure of BiFeO_3 .

ARTICLE HISTORY

Received 30 July 2015
Accepted 1 December 2015

KEYWORDS

BiFeO_3 composites; A-site substitutions; ferric properties

Introduction

Multiferroic materials have been the focus of great research interest since last decade due to the possibility of coexistence of two or more ferroic properties in a single material [1, 2]. As an example, the ability of reorienting of spins in the magnetic phase and electric dipoles in the ferroelectric phase has opened paths to new technologies that can explore both electrical and magnetic polarizations to store and manipulate information [2]. Single-phased materials are the most suitable for the study of the origin of the magnetoelectric coupling. Among single-phased multiferroics, BiFeO_3 (BFO) has been widely studied because the coupling between the ferroelectric and magnetic orders occurs at room temperature. At room temperature, bulk BFO crystallizes in a rhombohedrally distorted perovskite structure with $R3c$ space group [3]. Due to the existence of the $6s^2$ lone pair mechanism in this structure, both Bi^{3+} and Fe^{3+} cations are displaced along the three fold $[111]_P$ polar axis and off-centered with respect to the center of the oxygen polyhedra, which in turn

CONTACT L. F. Cótica  lfcotica@dfi.uem.br

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ginf.

© 2016 Taylor & Francis Group, LLC

Q1

Synthesis and Study of Ferroic Properties $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ Compositions

A. J. MINCACHE,¹ D. Z. MONTANHER,¹ D. M. SILVA,¹
I. A. SANTOS,¹ R. GUO,² A. S. BHALLA,²
AND L. F. COTICA^{1,2,*}

¹Department of Physics, State University of Maringá, Maringá-PR – 87020-900, Brazil

²Department of Electrical and Computer Engineering, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX 78249, USA

The study of multiferroic materials is of great technological and academic interest because the correlation between ferroelectric and ferromagnetic properties. Among these materials, the compounds with perovskite structures such as those based on BiFeO_3 are extensively studied. In this study $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ceramics were processed by high-energy ball-milling followed by isostatic pressing to shape the ceramics and, finally, fast sintering in an air atmosphere. X-ray diffraction data pointed out to compositions with rhombohedral symmetry and space group $R3c$. Dielectric and magnetic measurements were performed to study the ferroic properties of obtained compositions. Thermally activated conduction processes were observed from dielectric permittivity and loss tangent measurements; magnetic studies showed a breakdown of the magnetic cycloidal structure typical of BiFeO_3 .

Keywords BiFeO_3 ; fast sintering; multiferroic properties

Introduction

Multiferroics have many physical properties of great interest; special attention deserves to the magnetoelectric coupling, which can be defined as the electrical response due to the application of an external magnetic field or the reverse effect is the observation of a magnetic response to application of an external electric field in the material [1]. One of the few and most promising magnetoelectric multiferroic materials is the BiFeO_3 (BFO) composition. The BiFeO_3 is ferroelectric below the Curie temperature (T_C) = 1083 K [2] and antiferromagnetic below the Néel temperature (T_N) = 625 K [3]. BFO has a distorted perovskite structure with rhombohedral symmetry and space group $R3c$ [4]. Due to its simple chemical formula and its high Néel and Curie temperatures, BFO is a choice among the multiferroic materials for fundamental, theoretical and experimental studies [5–8]. However, BFO has no net magnetization due to a cycloidal-like magnetic structure. Thus, aiming to break the cycloidal-like structure to obtain a net magnetization, in this work, we

Received in final form June 13, 2015.

*Corresponding author. E-mail: lfcotica@dfi.uem.br

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ginf.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [2] G. Lawes, T. Kimura, C. Varma, M. S. d, N. Rogado, R. Cava, and A. Ramirez, “Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 37, pp. 40–54, 2009.
- [3] S. Dong, J. F. Li, D. Viehland, J. Cheng, and L. E. Cross, “A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 16, pp. 3534–3536, 2004.
- [4] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. Materials engineering, Taylor & Francis, 2000.
- [5] I. P. Suzdalev, “Multifunctional nanomaterials,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 78, no. 3, pp. 249–282, 2009.
- [6] E. P. Harrison, G. L. Turney, and H. Rowe, “Electrical properties of wires of high permeability,” *Nature*, vol. 135, p. 961, 1935.
- [7] R. S. Beach and A. E. Berkowitz, “Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 26, pp. 3652–3654, 1994.
- [8] L. V. Panina and K. Mohri, “Magneto-impedance effect in amorphous wires,” *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 9, pp. 1189–1191, 1994.
- [9] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, pp. 759–765, 2006.
- [10] R. E. Newnham, “Domains in minerals,” *American Mineralogist*, vol. 59, pp. 906–918, 1974.
- [11] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [12] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 8, p. R123, 2005.
- [13] K. F. Wang, J. M. Liu, and Z. F. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009.

- [14] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and D. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, pp. 031101–1–031101–35, 2008.
- [15] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H.-E. Kim, “Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials,” *Journal of Electroceramics*, vol. 8, no. 2, pp. 107–119.
- [16] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694–6709, 2000.
- [17] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 014113, 2005.
- [18] M. Valant, A.-K. Axelsson, and N. Alford, “Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 ,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 5431–5436, 2007.
- [19] V. Fruth, L. Mitoseriu, D. Berger, A. Ianculescu, C. Matei, S. Preda, and M. Zaharescu, “Preparation and characterization of BiFeO_3 ceramic,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 35, no. 2–4, pp. 193–202, 2007. International Conference on Perovskites at EMPA, 2005. Properties and Potential Applications.
- [20] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and A. W. Hewat, “Atomic displacements in BiFeO_3 as a function of temperature: neutron diffraction study,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 63, no. 4, pp. 537–544, 2007.
- [21] A. V. Zalesky, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush, V. S. Pokatilov, and A. K. Zvezdin, “ ^{57}Fe NMR study of spin-modulated magnetic structure in BiFeO_3 ,” *Europhysics Letters*, vol. 50, no. 4, p. 547, 2000.
- [22] S.-T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu, C.-L. Du, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, Y.-Y. Zhu, N.-B. Ming, and X. Q. Pan, “Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 16, pp. 162901–1–162901–2, 2006.
- [23] Y.-H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.-W. Nan, L. Chen, and J. Yu, “Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO_3 polycrystalline ceramic by La doping,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, pp. 172507–1–172507–3, 2007.
- [24] Z. X. Cheng, A. H. Li, X. L. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S. J. Zhang, and T. R. ShROUT, “Structure ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, pp. 07E507–1–07E507–3, 2008.
- [25] G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu, and Z. G. Liu, “Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ multiferroic ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 5, pp. 052905–1–052905–3, 2006.
- [26] V. Khomchenko, D. Kiselev, E. Selezneva, J. Vieira, A. Lopes, Y. Pogorelov, J. Araujo, and A. Kholkin, “Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped

- Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics,” *Materials Letters*, vol. 62, no. 12-13, pp. 1927–1929, 2008.
- [27] 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.
- [28] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “Epitaxial bifeo3 multiferroic thin film heterostructures,” *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [29] H. Matsuda, T. Iijima, H. Uchida, I. Okada, T. Watanabe, H. Funakubo, M. Osada, and M. Kakihana, “Synthesis and electrical properties of Sr- and Nb-cosubstituted Bi_{4-x}Sr_xTi_{3-x}Nb_xO₁₂ polycrystalline thin films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 8A, p. L949, 2003.
- [30] Z. Gabbasova, M. Kuz’min, A. Zvezdin, I. Dubenko, V. Murashov, D. Rakov, and I. Krynetsky, “Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics,” *Physics Letters A*, vol. 158, no. 9, pp. 491–498, 1991.
- [31] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*. Springer US, 2nd ed., 2006.
- [32] A. Moulson and J. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, 2nd ed., 2003.
- [33] G. P. Rodrigue, “Microstructure and ferrites,” in *Properties and Microstructure* (R. K. MACCRONE, ed.), vol. 11 of *Treatise on Materials Science & Technology*, pp. 383–450, Elsevier, 1977.
- [34] Y. Zhang, H. X. Yang, Y. Q. Guo, C. Ma, H. F. Tian, J. L. Luo, and J. Q. Li, “Structure, charge ordering and physical properties of LuFe₂O₄,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 184105, 2007.
- [35] B. K. Bang, T. Kouh, and C. S. Kim, “Magnetic property and charge ordering effect in polycrystalline LuFe₂O₄,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E307, 2008.
- [36] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Dover, 1954.
- [37] K. Olive and P. D. Group, “Review of particle physics,” *Chinese Physics C*, vol. 38, no. 9, p. 090001, 2014.
- [38] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3rd ed., 1999.
- [39] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [40] C. A. Balanis, *Advanced Engineering Electromagnetics*. Wiley, 1989.
- [41] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*. New York: Elsevier, 1952.
- [42] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss*. Monographs on the physics and chemistry of materials, Clarendon Press, 1958.

- [43] J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and system,” p. 346, New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [44] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, “The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 48, p. 7753, 2005.
- [45] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [46] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier Science, 2004.
- [47] P. Debye, *Polar Molecules*. Dover books and science, Dover, 1929.
- [48] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [49] A. M. G. M. E. Lines, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 1977.
- [50] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [51] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*. Course of theoretical physics, Pergamon Press, 2nd ed., 1984.
- [52] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 10, pp. 628–629, 1959.
- [53] R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure: Anisotropy, Symmetry, Structure*. New York: Oxford University Press Inc, 2005.
- [54] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 3, pp. 031101–1–031101–35, 2008.
- [55] T. O’Dell, *The electrodynamics of magneto-electric media*. Series of monographs on selected topics in solid state physics, North-Holland Pub. Co., 1970.
- [56] R. Blinc, *Advanced Ferroelectricity*. Oxford University Press, 2011.
- [57] N. D. M. W. Eerenstein and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [58] N. D. M. W. Eerenstein and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [59] R. Pirc, R. Blinc, and J. F. Scott, “Mesoscopic model of a system possessing both relaxor ferroelectric and relaxor ferromagnetic properties,” *Physical Review B*, vol. 79, p. 214114, 2009.

- [60] R. Pirc and R. Blinc, “Nonlinear magnetoelectric effect in magnetically disordered relaxor ferroelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 400, no. 1, pp. 387–394, 2010.
- [61] A. Kumar, G. L. Sharma, R. S. Katiyar, R. Pirc, R. Blinc, and J. F. Scott, “Magnetic control of large room-temperature polarization,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 38, p. 382204, 2009.
- [62] H. Schmid, “Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 434201, 2008.
- [63] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, “Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 180401, 2003.
- [64] E. P. Harrison, G. L. Turney, H. Rowe, and H. Gollop, “The electrical properties of high permeability wires carrying alternating current,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 157, no. 891, pp. 451–479, 1936.
- [65] G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, “Magnetodielectric effects from spin fluctuations in isostructural ferromagnetic and antiferromagnetic systems,” *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 257208, 2003.
- [66] M. Knobel, M. Vázquez, M. L. Sánchez, and A. Hernando, “Effect of tensile stress on the field response of impedance in low magnetostriction amorphous wires,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 169, pp. 89–97, 1997.
- [67] M. A. Corrêa, F. Bohn, C. Chesman, R. B. da Silva, A. D. C. Viegas, and R. L. Sommer, “Tailoring the magnetoimpedance effect of nife/ag multilayer,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 29, p. 295004, 2010.
- [68] L. Kraus, “Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 195, no. 3, pp. 764–778, 1999.
- [69] K. Kawashima, T. Kohzawa, H. Yoshida, and K. Mohri, “Magneto-inductive effect in tension-annealed amorphous wires and MI sensors,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 29, no. 6, pp. 3168–3170, 1993.
- [70] A. Yelon, D. Ménard, M. Britel, and P. Ciureanu, “Calculations of giant magnetoimpedance and of ferromagnetic resonance response are rigorously equivalent,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 20, pp. 3084–3085, 1996.
- [71] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, “Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic BiFeO_3 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, p. 172115, 2007.
- [72] G. S. Dias, “Mecanosíntese e Caracterização de Cerâmicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

- [73] A. J. Mincache, “Síntese e estudo de propriedade ferroicas do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- [74] D. Khomskii, “Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, no. 1, pp. 1–8, 2006.
- [75] L. Luo, K. Shen, Q. Xu, Q. Zhou, W. Wei, and M. Gondal, “Preparation of multiferroic co substituted BiFeO_3 with enhanced coercive force and its application in sorption removal of dye molecules from aqueous solution,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 558, pp. 73–76, 2013.
- [76] 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, pp. 4835–4846, 1982.
- [77] O. G. de Oliveira, “Refinamento Estrutural e Cálculos de Densidade Eletrônica no Sistema Multiferrítico $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [78] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Z. G. Liu, “Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 10, pp. 1731–1733, 2004.
- [79] Y. P. Wang, G. L. Yuan, X. Y. Chen, J.-M. Liu, and Z. G. Liu, “Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO_3 ceramic,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 10, p. 2019, 2006.
- [80] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, “Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO_3 ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 093903, 2005.
- [81] G. Yuan, S. Or, Y. Wang, Z. Liu, and J. Liu, “Preparation and multi-properties of insulated single-phase BiFeO_3 ceramics,” *Solid State Communications*, vol. 138, no. 2, pp. 76–81, 2006.
- [82] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Academic Press, 2004.
- [83] E. Markiewicz, B. Hilczer, M. Błaszcyk, and E. Pietraszko, A. and Talik, “Dielectric properties of BiFeO_3 ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders,” *Journal of Electroceramics*, vol. 27, no. 3, pp. 154–161, 2011.
- [84] J. M. Caicedo, J. A. Zapata, M. E. Gómez, and P. Prieto, “Magnetoelectric coefficient in BiFeO_3 compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E306, 2008.
- [85] S. D. de Oliveira, “Estudo de propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do BiFeO_3 modificado com terras raras,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

- [86] W.-S. Kim, Y.-K. Jun, K. H. Kim, and S.-H. Hong, “Enhanced magnetization in Co and Ta-substituted BiFeO₃ ceramics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 19, pp. 3262–3265, 2009.
- [87] Y. Geng, H. Das, A. L. Wysocki, X. Wang, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, C. J. Fennie, and W. Wu, “Direct visualization of magnetoelectric domains,” *Nature Materials*, vol. 13, pp. 163–167, 2014.
- [88] H. W. Chang, F. T. Yuan, K. T. Tu, Y. C. Lo, S. Y. Tu, C. R. Wang, A. B. Yang, C. S. Tu, S. U. Jen, and W. C. Chang, “Effect of ba substitution on the multiferroic properties of BiFeO₃ films on glass substrates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 17, p. 17C734, 2015.
- [89] N. Hernández, V. A. González-González, I. B. Dzul-Bautista, R. F. Cienfuegos-Pelaes, J. M. Barandiaran, J. Gutierrez, T. Hernández, U. Ortiz-Méndez, and A. F. Garcia-Loera, “Characterization and magnetic properties of Nd_xBi_{1-x}Fe_{0.95}Co_{0.05}O₃ nanopowders synthesized by combustion-derived method at low temperature,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 466–471, 2015.
- [90] S. Kuila, S. Tiwary, M. Sahoo, A. Barik, and P. Vishwakarma, “Measurement of temperature dependent magnetoelectricity in BiFe_(1-x)Co_xO₃; $x = 0, 0.01, 0.02$,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 709, pp. 158–164, 2017.
- [91] Y. Shen, J. Gao, Y. Wang, P. Finkel, J. Li, and D. Viehland, “Piezomagnetic strain-dependent non-linear magnetoelectric response enhancement by flux concentration effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 17, p. 172904, 2013.
- [92] G. Lawes, T. Kimura, C. Varma, M. Subramanian, N. Rogado, R. Cava, and A. Ramirez, “Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 40–54, 2009.
- [93] P. Singh and J. Jung, “Effect of oxygen annealing on magnetic, electric and magnetodielectric properties of ba-doped BiFeO₃,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 4, pp. 1086–1089, 2010.
- [94] L. Jing-Bo, R. Guang-Hui, X. Yin-Guo, L. Jun, L. Guang-Yao, C. Jing-Ran, and L. Jing-Kui, “Structure, dielectric and magnetodielectric properties of Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ ceramics,” *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 10, p. 107505, 2010.
- [95] S. R. Mohapatra, P. N. Vishwakarma, S. D. Kaushik, and A. K. Singh, “Effect of holmium substitution on the magnetic and magnetodielectric properties of multiferroic Bi₂Fe₄O₉,” *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 13, p. 134103, 2017.
- [96] R. E. Kammouni, G. Kurlyandskaya, M. Vázquez, and S. Volchkov, “Magnetic properties and magnetoimpedance of short CuBe/CoFeNi electroplated microtubes,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 248, pp. 155–161, 2016.
- [97] A. Chizhik, V. Vega, A. E.-M. A. Mohamed, V. Prida, T. Sánchez, B. Hernando, M. Ipatov, V. Zhukova, A. Zhukov, A. Stupakiewicz, L. Domínguez, and J. González, “Surface magnetic properties and giant magnetoimpedance effect in co-based amorphous ribbons,” *Intermetallics*, vol. 86, pp. 15–19, 2017.

- [98] B. Li, M. N. Kavaldzhiev, and J. Kosel, “Flexible magnetoimpedance sensor,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 378, pp. 499–505, 2015.
- [99] Y. Liu, Y. Yao, S. Dong, T. Jiang, S. Yang, and X. Li, “Colossal magnetocapacitance effect in $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ epitaxial films,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 17, pp. 5775–5778, 2012.
- [100] J. Maurya, S. Bhoraskar, and V. Mathe, “Effect of manganese substitution on magnetoimpedance and magnetostriction of cobalt ferrites,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 436, pp. 220–226, 2014.
- [101] T. Eggers, D. Lam, O. Thiabgoh, J. Marcin, P. Švec, N. Huong, I. Škorvánek, and M. Phan, “Impact of the transverse magnetocrystalline anisotropy of a coating layer on the magnetoimpedance response of FeNi-rich nanocrystalline ribbon,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 1105–1111, 2018.