



**Estudo de cerâmicas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$   
sintetizadas sob condições extremas**

Acadêmico: Roger Carvalho Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

---

Maringá, Fevereiro de 2019



**Estudo de cerâmicas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$   
sintetizadas sob condições extremas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Acadêmico: Roger Carvalho Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

---

Maringá, Fevereiro de 2019

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

O48e Oliveira, Roger Carvalho  
Estudo de cerâmicas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$   
sintetizadas sob condições extremas/ Roger Carvalho  
Oliveira. -- Maringá, 2019.  
112 f. : il. (algumas color.)

Orientador (a): Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1.  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ . 2. Materiais multiferróicos. 3.  
Criomoagem. 4. Sinterização por *Spark Plasma*. I.  
Dias, Gustavo Sanguino, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.413

MAS-CRB 9/1094

ROGER CARVALHO OLIVEIRA

**ESTUDO DE CERÂMICAS DE  $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$  SINTETIZADAS SOB  
CONDIÇÕES EXTREMAS**

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

Aprovado em: Maringá, 25 de fevereiro de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr. José Antônio Eiras  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

*"You can never know everything, and part of what you know is always wrong. Perhaps even the most important part. A portion of wisdom lies in knowing that. A portion of courage lies in going on anyway."*

---

Robert Jordan, *Winter's Heart*

# Sumário

Agradecimentos	x
Resumo	xi
Abstract	xiii
Introdução	1
Objetivos	4
<b>1 Revisão bibliográfica</b>	<b>5</b>
1.1 O composto $BiFeO_3$	5
1.2 Dopagem de $La$ no composto $BiFeO_3$	8
<b>2 Desenvolvimento Teórico</b>	<b>12</b>
2.1 Estrutura Cristalina	12
2.2 Sinterização	18
2.2.1 Sinterização por <i>Spark Plasma</i> ( <i>Spark Plasma Sintering - SPS</i> )	22
2.3 Propriedades Magnéticas	24
2.3.1 Origem dos Momentos Magnéticos	24
2.3.2 Interação dipolo-dipolo	25
2.3.3 Interação de troca direta	26
2.3.4 Interação de supertroca	27
2.3.5 Interação Dzyaloshinskii-Moriya	28
2.4 Ferromagnetismo	29
2.5 Ordenamento espiral	30
2.6 Ferroeletricidade	32

2.6.1	Polarização e Relaxação Elétrica . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>36</b>
3.1	Moagem em altas energias . . . . .	36
3.1.1	Velocidade de Moagem . . . . .	37
3.1.2	Tempo de Moagem . . . . .	38
3.1.3	Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas . . . . .	38
3.1.4	Criomoagem . . . . .	38
3.2	Difratometria de raios X . . . . .	39
3.2.1	Método de Scherrer . . . . .	42
3.3	Densidade Relativa . . . . .	44
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	44
3.5	Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM . . . . .	46
3.6	Resistividade elétrica . . . . .	48
3.7	Caracterização dielétrica . . . . .	49
3.8	Histerese ferroelétrica . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Procedimentos experimentais</b>	<b>53</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	53
4.1.1	Moagem em altas energias . . . . .	53
4.1.2	Compactação, conformação e tratamento térmico . . . . .	54
4.1.3	Criomoagem . . . . .	54
4.1.4	<i>Spark Plasma Sintering</i> - SPS . . . . .	55
4.1.5	Tratamento térmico em atmosfera de $O_2$ . . . . .	55
4.2	Caracterizações Estruturais . . . . .	56
4.2.1	Medidas de densidade . . . . .	56
4.2.2	Difração de Raios X . . . . .	56
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	56
4.3	Caracterização Magnética . . . . .	57
4.3.1	Magnetometria de amostra vibrante - VSM . . . . .	57
4.4	Caracterizações Elétricas . . . . .	57
4.4.1	Espectroscopia de impedância . . . . .	57
4.4.2	Resistividade Elétrica DC . . . . .	58

4.4.3	Medida Ferroelétrica . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>60</b>
5.1	Obtenção do pó cerâmico de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ . . . . .	60
5.1.1	Características micro estruturais do pó em função do tempo de cri- omoagem . . . . .	65
5.1.2	Caracterização magnética dos pós cerâmicos . . . . .	68
5.2	Obtenção dos corpos cerâmicos por sinterização via <i>Spark Plasma</i> . . . . .	74
5.2.1	Caracterizações estruturais das amostras de SPS . . . . .	78
5.2.2	Caracterizações elétricas e dielétrica das cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ obtidas por SPS . . . . .	81
5.2.3	Caracterização microestrutural da amostra obtida por SPS . . . . .	85
5.2.4	Propriedades ferroelétricas das amostras obtidas por SPS . . . . .	90
5.2.5	Análise magnética das amostras obtidas por SPS . . . . .	92
	<b>Conclusões</b>	<b>97</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>100</b>

# Lista de Figuras

1	Esquema da interação entre os diferentes tipos de ordenamentos ferroicos. O campo elétrico $E$ (amarelo) controla a polarização $P$ (amarelo), o campo magnético $H$ (azul) controla a magnetização $M$ (azul) e o $stress$ $\sigma$ (vermelho) controla o $strain$ (vermelho). Nos materiais multiferroicos pode ocorrer a interação entre duas ou mais ordens ferroicas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização $P$ e um campo elétrico pode controlar a magnetização $M$ (flechas verdes) [1]. . . . .	2
1.1	Célula unitário do $BiFeO_3$ (a) na simetria romboédrica (amarelo) e cúbica (azul), em (b) esquemático do arranjo antiferromagnético do tipo G, destacando o ordenamento ferromagnético no plano (111), em (c) ilustra que os spins antiferromagnéticos do $BiFeO_3$ estão no plano (111) e a inclinação destes spins produz uma pequena magnetização ( $M$ ) que se encontra neste plano, em (d) esquema da célula unitária cúbica de $BiFeO_3$ com polarização ( $\vec{P}$ flecha branca) ao longo de uma das direções [111], as setas pretas indicam os possíveis ângulos de rotação que a polarização pode fazer tanto devido a um campo elétrico aplicado ou através de um domínio parede e em (e) esquema dos três tipos de paredes de domínio permitidas no $BiFeO_3$ , adaptada de [2]. . . . .	6
1.2	Representação esquemática da estrutura cicloidal de spin presente no BFO. Os spin inclinados antiferromagneticamente, flechas azuis e verdes, resultam em um momento magnético, flechas roxas, que por sua vez resultam em um momento macroscópico nulo devido a estrutura cicloidal [3]. . . . .	7

1.3	Diagrama de fase estrutural do composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ , onde $R$ é uma fase romboédrica polar, $O_1$ é uma nova fase ortorrômbica não polar e $O_2$ é uma fase ortorrômbica anti-polar, adaptado de [4]. . . . .	9
1.4	Comparação entre o diagrama de fases encontrado por Dong et al. com os mais comumente encontrados na literatura, adaptado de [5]. . . . .	10
2.1	Célula unitária e seus parâmetros de rede $a, b$ e $c$ e $\alpha, \beta$ e $\gamma$ . . . . .	13
2.2	As quatorze tipos de redes de Bravais adaptado de [6]. . . . .	14
2.3	Ilustração de um esquema de indexação de uma direção cristalográfica, onde $a, b, c$ são os parâmetros de rede [7]. . . . .	16
2.4	Ilustração de um esquema de indexação de um plano cristalográfico, indexado pelos índices de Miller (121) [7]. . . . .	17
2.5	Representação esquemática dos fenômenos básicos envolvidos no processo de sinterização, relacionando a densificação e o crescimento de grão a mudanças na área superficial de contato entre as partículas assim como mudanças na energia superficial. . . . .	19
2.6	Curva de retração linear e de taxa de contração linear (linha pontilhada) durante os diferentes estágios do processo de sinterização bem como sua evolução microestrutural. . . . .	21
2.7	Interação de supertroca de dois íon de $Mn^{2+}$ mediada por um íon de $O^{2-}$ . [8]	27
2.8	Quatro tipos de ordenamentos antiferromagnéticos, onde “+” representa o spin no estado <i>up</i> e “-” o estado <i>down</i> . . . . .	28
2.9	A presença da interação Dzyalonshinskii-Morya ( $\vec{D} \neq 0$ ) induz uma leve inclinação dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização resultante ( $\vec{M} \neq 0$ ) [9]. . . . .	29
2.10	Comportamento de uma material ferromagnético: (a) alinhamento dos momentos de dipolos magnéticos, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) magnetização em função do campo externo aplicado [7]. . . . .	30
2.11	Ilustração esquemática de estruturas magnéticas (a) senoidal, (b) parafuso, (c) cicloidal e (d)-(e) cônicas, todas apresentam a mesma direção orientacional mas diferentes graus de ordenamento. . . . .	31

2.12	Ilustração esquemática dos domínios ferroelétricos alinhados aleatoriamente (a), alinhados na direção do campo aplicado (b) e orientados na direção do campo mesmo após sua retirada (c). . . . .	32
2.13	Curva de polarização em função do campo elétrico aplicado para um material ferroelétrico, destacando a polarização de saturação $P_s$ , polarização remanescente $P_r$ e campo coercitivo $E_c$ . . . . .	33
3.1	Representação da colisão de duas esferas com a amostra [10]. . . . .	37
3.2	Feixe de raios-x incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos de distância interplanar $d$ , com um ângulo de incidência $\theta$ . . . . .	40
3.3	Esquema de um difratômetro de raios X onde A é o tubo de raios X, B e D são os colimadores, C é a amostra e E o detector, adaptado de [11]. . . . .	41
3.4	Difratograma de raios X do pó cerâmico de $(Bi_{0,85}La_{0,15})FeO_3$ . . . . .	41
3.5	Larguras de picos de difração de raio X, adaptado de [12]. . . . .	43
3.6	Esquemático de um microspório eletrônico de varredura. [13] . . . . .	45
3.7	Interação de um feixe de elétrons e uma amostra qualquer, destacando a região de formação dos elétrons secundários, retroespalhados e dos raios X característicos. [13] . . . . .	46
3.8	Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante onde observa-se a amostra em 1, o auto-falante em 2, a bobina geradora do campo magnético externo em 3 e as bobinas coletoras em 4, adaptado de [14] . . . . .	47
3.9	Modelo do circuito utilizado para a medida de resistividade [15]. . . . .	49
3.10	Representação do circuito <i>Sawyer-Tower</i> [7] . . . . .	51
4.1	Diagrama do sistema utilizado para a medida ferroelétrica [16]. . . . .	59
5.1	Resultados da difração de raio X para os pós cerâmicos de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ em diferentes tempos de criomoagem, indicando os planos cristalográficos da fase principal e indexando as fases secundárias presentes. . . . .	61
5.2	Comparação do difratograma da amostra de 150 minutos de criomoagem com as simulações dos difratogramas das fases $R3c$ e $Pnam$ do composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ . . . . .	63
5.3	Comportamento do tamanho médio de cristalito e micro <i>strain</i> em função do tempo de criomoagem para o composto $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ . . . . .	65

5.4	Micrografias em diferentes ampliações da amostra de 30 minutos ilustrando o comportamento dos aglomerados presentes em todas as amostras.	66
5.5	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras criomóidas em forma de pó de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ com tempo moagem total de (a) 0 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos e (f) 150 minutos.	67
5.6	Histerese magnética para o BFO sem criomoagem e para o BLFO em diferentes tempos de criomoagem.	68
5.7	Comportamento da magnetização à 15 kOe (a), magnetização remanescente (b) e campo coercitivo (c) em função do tempo de criomoagem, as curvas de tamanho médio de cristalito e micro <i>strain</i> em função do tempo de criomoagem foram adicionadas para melhor compreensão de sua influência.	71
5.8	Evolução da temperatura (preto), contração (vermelho) e taxa de contração (azul) dentro da câmara durante a sinterização por SPS para os patamares de (a) 625°C, (b) 650°C, (c) 675°C e (d) 700°C.	76
5.9	Difratogramas das amostras de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ sinterizadas por SPS em diferentes temperaturas, 625°C (preto), 650°C (vermelho), 675°C (verde) e 700°C (azul).	78
5.10	Difratogramas das amostras de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ sinterizadas por SPS em diferentes temperaturas após serem lixadas, 650 °C (preto), 675 °C (vermelho) e 700 °C (azul).	81
5.11	Comparação entre os comportamentos das curvas de constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) em função da frequência à temperatura ambiente para as amostras SPS-650, SPS-675, SPS-700.	83
5.12	Curvas de constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) em função da frequência para a amostra SPS-700 antes e depois de passar pelo processo de re-oxidação por 24 horas e 48 horas.	84
5.13	Diagrama de preparação da amostra para MEV (a) onde a linha em vermelho indica um corte realizado e a região em azul é o pedaço apresentado em (b) onde "A" são as faces superior e inferior da amostra e "B" é a região mais externa da amostra.	86

5.14	A micrografia em (a) apresenta uma região central da amostra. Em (b) é apresentado uma região próxima à superfície "A" da amostra. . . . .	87
5.15	(a) micrografia da cerâmica obtida a partir do sinal gerado por elétrons retroespalhados, onde o ponto com estrela preta é constituída por BLFO, confirmado pelo EDS apresentado em (b) e o quadrado branco é um ponto pertencente à uma impureza confirmada pelo EDS apresentado em (c), o círculo em branco identifica a região onde se encontra a impureza. . . . .	89
5.16	Curvas de polarização em função do campo elétrico externo aplicado obtidas da amostra de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ logo após sinterizadas por <i>Spark Plasma</i> (a) e reoxidadas por (b) 24 horas (c) 48 horas. . . . .	90
5.17	Curvas de magnetização para as cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ obtidas por sinterização por <i>Spark Plasma</i> e reoxidadas por 24 e 48 horas. . . . .	93

# Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de rede e geometria da célula unitária para as 7 simetrias de Bravais. . . . .	15
2.2	Indexação da direção cristalográfica do vetor apresentado na figura 2.3. . .	16
2.3	Indexação do plano cristalográfico apresentado na figura 2.4. . . . .	16
5.1	Valores de magnetização à 15 <i>kOe</i> ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) para diferentes tempos de criomoagem do pó cerâmico de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ . . . . .	69
5.2	Tamanho médio de cristalito e micro <i>strain</i> para as amostras sinterizadas via SPS e para o pó precursor. . . . .	80
5.3	Resistividade elétrica DC das amostras sinterizadas por <i>Spark Plasma</i> . . .	83
5.4	Resistividade elétrica DC da amostra SPS-700 nos diferentes estágios de reoxidação. . . . .	84
5.5	Resultados das medidas ferroelétricas para a amostra SPS-700 antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, onde $P_r$ é a polarização remanescente e $P_m$ a polarização máxima. . . . .	91
5.6	Comparação dos valores das propriedades ferroelétricas encontradas na literatura com o obtido neste trabalho. . . . .	92
5.7	Valores de magnetização à 15 <i>kOe</i> ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) da cerâmica de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ obtida por sinterização por <i>Spark Plasma</i> e reoxidadas por 24 e 48 horas. . . . .	93

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a minha família por todo o apoio e carinho que permitiu que eu conseguisse concluir mais essa etapa da minha vida acadêmica.

Em segundo lugar gostaria de agradecer meu orientador, o professor Dr. Gustavo Sanguino Dias e ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, por toda a ajuda, conselhos, orientação e paciência.

Agradeço também ao professor Dr. Maurício Antônio Custódio de Melo por sua amizade e conselhos durante toda essa etapa.

Ao meus colegas de laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) por toda sua ajuda em diversas ocasiões, em especial ao Daniel de Matos Silva e ao Eduardo Azzolini Volnistem por me ensinarem o dia-a-dia do laboratório, me auxiliarem em diversos experimentos, por todas as discussões e pela amizade.

Ao professor Dr. Valdirlei Fernandes Freitas da UNICENTRO pelas medidas de polarização elétrica.

Aos professores Dr. José Antônio Eiras e a professora Dra. Dulcinei Garcia por ajudar a possibilitar minha estadia na Universidade Federal de São Carlos e por toda a ajuda prestada e à Lais Conservan Nogueira por toda a ajuda durante os ensaios de sinterização por *Spark Plasma*.

Aos meus colegas e amigos por toda a amizade, apoio e discussões, em especial: Marcus, Arthur, Larissa, Andreia, Rafael e Thiago.

A todos os funcionários do Departamento de Física e do programa de Pós-Graduação em Física da UEM.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) pela realização das medidas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

À Capes (Procad), CNPq e UEM pelo apoio financeiro.

# Resumo

Para a confecção de amostras cerâmicas nanoestruturadas e monofásicas na forma de pó de  $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$  foi utilizado o método de moagem em altas energias combinado com sinterização rápida (*fast firing*) seguida de criomoagem. Os pós obtidos apresentam tamanho médio de cristalito de 45 nm com micro *strain* próximo a 0,5%, sua estrutura revela a coexistência das fases romboédrica ( $R3c$ ) e ortorrômbica ( $Pnam$ ) do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  e sua microestrutura revela aglomerados compostos por partículas nanométricas de morfologia preferencialmente esférica. Suas curvas de magnetização apresentam um forte componente não linear indicando a quebra/supressão da ciclóide de spins (62 nm) característica da ferrita de bismuto, valores de 0,289 emu/g à 15 kOe foram atingidos. Para a confecção do corpo cerâmico via *Spark Plasma* observou-se que a temperatura de 700 °C foi a qual ocorreu a melhor intensificação das propriedades elétricas e magnéticas, na qual a densidade obtida foi de 7,89 g/cm<sup>3</sup> (97,52%), sua morfologia é característica de uma amostra densa e apresenta baixa porosidade, notou-se também um aumento no micro *strain* chegando à 1,09% e uma redução no tamanho médio de cristalito chegando à 22 nm. Tratamentos térmicos em atmosfera positiva de oxigênio foram realizados para intensificar as propriedades elétricas da amostra. Sua resistividade aumentou em duas ordens de grandeza chegando à  $2,19 \times 10^{11} \Omega cm$ , enquanto a constante dielétrica encontrada no intervalo de frequências de 1 kHz à 2 MHz se encontra entre 172 e 157, com perdas variando de 2,7% à 1,9%. As curvas de magnetização em função do campo aplicado refletem a diminuição do tamanho médio de cristalito e aumento do micro *strain*. sua componente não-linear é intensificada e sua magnetização máxima é melhorada chegando a um valor de 0,377 emu/g para 15 kOe. As curvas de polarização em função do campo elétrico refletem o aumento na resistividade e perdem parte do seu aspecto arredondado, chegando a apresentar 2,04  $\mu C/cm^2$  de polarização à um campo de 53 kV/cm. Através do conjunto de técnicas utilizadas foi possível obter um panorama

geral das propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas, elétricas e ferroelétricas das amostras obtidas. Obteve-se amostras cerâmicas densas e nanoestruturadas utilizando a criomoagem e sinterização por *Spark Plasma*. Os resultados observados após a sinterização por SPS mostram uma grande redução do tamanho médio de cristalito e um grande aumento no micro *strain*, essas mudanças refletiram na resposta magnética do material na forma de aumento da magnetização à 15 *kOe* e mudança no aspecto da curva de magnetização. Através do processo de reoxidação foi possível melhorar de forma significativa as propriedades elétricas e ferroelétricas ao preencher as vacâncias de oxigênio presentes devido à sinterização por *Spark Plasma*.

**Palavras chave:**  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ , multiferróicos, criomoagem, sinterização por *Spark Plasma*.

# Abstract

For the confection of nanostructured single-phased  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  powders samples it was used a high energy ball milling method combined with fast firing sintering followed by cryomilling. The obtained powder shown crystallite size of 45 nm with micro strain close to 0,5%, its structure reveal the coexistence of the romboedric ( $R3c$ ) and ortorombic ( $Pnam$ ) phase of the  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  and its microstructure reveal agglomerates composed of nanometric particles of preferably spherical morphology. Powder magnetization curves present a strong nonlinear component indicating the break/suppression of the characteristic spins cycloid (62 nm) of bismuth ferrite, values of 0,289 emu/g at 15 kOe were achieved. For the preparation of the ceramic body via Spark Plasma sintering it was observed that the temperature of 700 °C was the one that better enhanced the electrical and magnetic properties, in which the density obtained was 7.89 g/cm<sup>3</sup> (97,52%), its morphology is characteristic of a dense sample and presents low porosity, it was also noticed an increase in the micro strain reaching 1.09% and a reduction in mean crystallite size reaching 22 nm. Thermal treatments in positive oxygen atmosphere were carried out to intensify the electrical properties of the sample, its resistivity increased by two orders of magnitude reaching  $2.19 \times 10^{11}$  Ωcm, the dielectric constant found in the frequency range of 1 kHz to 2 MHz is between 172 and 157, with losses ranging from 2.7% to 1.9%. The magnetization curves as a function of the applied magnetic field reflect the decrease of the mean crystallite size and increase of the micro strain, its nonlinear component is intensified and its maximum magnetization is improved to a value of 0.377 emu/g at 15 kOe. The polarization curves as a function of the electric field reflect the increase in resistivity and lose part of their rounded appearance, reaching 2,04 μC/cm<sup>2</sup> of polarization at 53 kV/cm. Through the set of techniques used it was possible to obtain an overview of the structural, microstructural, magnetic, electrical and ferroelectric properties of the samples obtained, during SPS sintering there was a large reduction in mean crystallite

size and a large increase in micro strain, these changes reflected in the magnetic response of the material in the form of increase of the magnetization and change in the aspect of the magnetization curve, through the reoxidation process it was possible to significantly improve the electric and ferroelectric properties when filling the oxygen vacancies present due to the sintering by Spark Plasma.

**Keywords:**  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ , multiferroics, cryomilling, Spark Plasma sintering.

# Introdução

Os materiais multiferroicos, nas últimas décadas, vem se tornando foco de estudo de muitos trabalhos para o desenvolvimento de novos materiais, desde a sua produção até a sua aplicação. Dentre os materiais que se procuram desenvolver se encontram memórias de múltiplo estado, atuadores, sensores e diversos outros. Esses materiais buscam trazer melhorias na velocidade de processamento de dados, comunicação, segurança e em diversas outras áreas que dependam de dispositivos eletrônicos.

Um material multiferroico é aquele que possui mais de uma ordem ferroica em uma mesma fase. Além de possuir mais de uma ordem ferroica, em alguns casos, elas podem interagir entre si e por isso dispositivos construídos a partir de materiais multiferroicos tem sido o caso de muitos estudos e esses dispositivos são chamados de dispositivos multifuncionais. A figura 1 traz um esquema dos diferentes tipos de ordenamentos ferróicos e as possíveis interações entre si.

Um material magnetoelétrico é aquele em que ocorre um acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. Esse acoplamento permite a polarização ser controlada por um campo magnético externo, já a magnetização pode ser controlada por um campo elétrico aplicado [1]. Esse acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas traz um novo grau de liberdade no desenvolvimento de dispositivos.

Os materiais magnetoelétricos podem ser usados em aplicações que incluem a habilidade de armazenar/ler dados magneticamente devido à aplicação de um campo elétrico [17], a criação de memórias de quatro estados (polarização *up* e *down* e magnetização *up* e *down*) [18], uma nova geração de sensores magnéticos [19] e muitas outras.

Para compreender os materiais magnetoelétricos é necessário entender os mecanismos microscópicos promotores da ferroeletricidade e do magnetismo. A origem microscópica do magnetismo se dá pela presença de íons de metais de transição ou terras raras com as camadas d ou f semi preenchidas, de modo a terem um momento magnético resultante

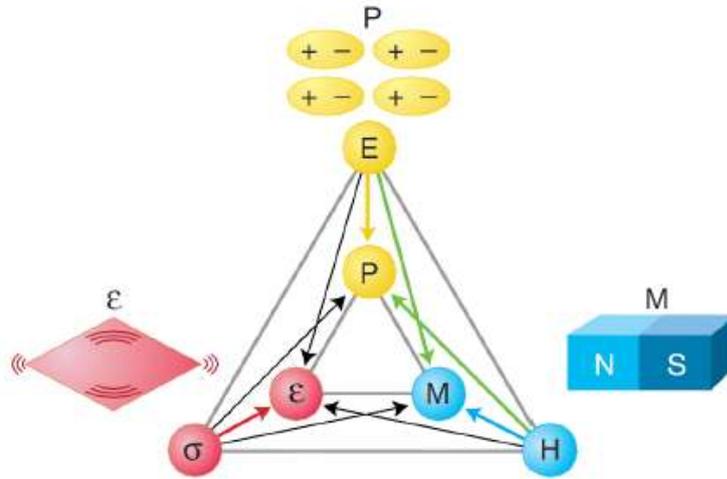


Figura 1: Esquema da interação entre os diferentes tipos de ordenamentos ferroicos. O campo elétrico  $E$  (amarelo) controla a polarização  $P$  (amarelo), o campo magnético  $H$  (azul) controla a magnetização  $M$  (azul) e o  $stress$   $\sigma$  (vermelho) controla o  $strain$  (vermelho). Nos materiais multiferroicos pode ocorrer a interação entre duas ou mais ordens ferroicas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização  $P$  e um campo elétrico pode controlar a magnetização  $M$  (flechas verdes) [1].

não nulo [20,21] e as interações de troca entre os momentos magnéticos dos diferentes íons resultam em um ordenamento magnético. Para que haja um ordenamento ferroelétrico existem diversos mecanismos microscópicos responsáveis. No caso do composto  $BiFeO_3$  a ferroeletricidade surge devido ao deslocamento dos íons de Bi, que com dois elétrons no orbital  $6s$ , denominados de “lone pair”, que se deslocam de sua posição centro-simétrica [22].

Quando há o acoplamento magnetoelétrico em geral ele é fraco com propriedades intensas, ou em alguns casos ele o acoplamento é intenso mas as propriedades ferroicas são fracas, o que dificulta ou impossibilita a aplicação desses materiais. Alguns dos materiais que apresentam acoplamento magnetoelétrico são as manganitas de terras raras ( $TbMnO_3$ ,  $Eu_{0,65}Sr_{0,35}Mn(1-x)Fe_xO_3$ ) e algumas ferritas como por exemplo a ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ).

Sabe-se que grande parte das propriedades dos sólidos são dependentes da sua microestrutura, ou seja, dependem de sua composição química, grupo espacial e tamanho. A variação de tamanho de grão e partícula pode alterar de forma considerável as propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas dos sólidos. Por essa razão a busca de materiais nanoestruturados vem aumentando e um dos compostos onde ocorre uma mudança em

suas propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas ao ser nanoestruturado é o  $BiFeO_3$  que é o objeto de estudo desse trabalho.

# Objetivos

Os estudos realizados para essa dissertação de mestrado tem como objetivo:

- Obter pós cerâmicos monofásicos e nanoestruturados de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ ;
- Realizar as caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas dos pós cerâmicos obtidos;
- Produzir corpos cerâmicos densos e monofásicos de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  utilizando a técnica de sinterização por *Spark Plasma*;
- Realizar as caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas dos corpos cerâmicos obtidos;

# Capítulo 1

## Revisão bibliográfica

### 1.1 O composto $BiFeO_3$

A ferrita de bismuto,  $BiFeO_3$  (BFO), é um material multiferróico magnetoelétrico amplamente estudado por apresentar uma temperatura de transição de fase antiferromagnética-paramagnética (temperatura de Neel) de  $643\text{ K}$  [23, 24] e uma temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (temperatura de Curie) de  $1103\text{ K}$  [25], o que faz com que o BFO seja um dos poucos materiais multiferróicos a temperatura ambiente, fazendo dele um material promissor para aplicações na construção de dispositivos eletrônicos.

O BFO apresenta, a temperatura ambiente, uma estrutura perovskita ( $ABO_3$ ) distorcida de simetria romboédrica, com parâmetros de rede  $a = b = c = 5,633\text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = \beta = \gamma = 59,4^\circ$ , pertencente ao grupo espacial  $R3c$  [3, 26, 27], ilustrada na figura 1.1. A polarização do BFO alinhada na direção [111], se origina devido ao deslocamento dos íons de  $Bi^{+3}$  na direção [111] e da distorção do octaedro de  $FeO_6$  [22].

Um alto valor para a temperatura de Curie geralmente é associado com uma alta polarização. A partir de cálculos teóricos de primeiros princípios para o BFO se estima que ele possua uma polarização de aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{C}$  [19, 20]. Medidas realizadas em monocristais e filmes finos de BFO demonstram que sua polarização pode chegar a esse valor [19], mas em amostras policristalinas os valores encontrados na literatura são bem menores, o que provavelmente está associado a uma alta condutividade e a presença de fases secundárias.

Enquanto os íons de  $Bi^{+3}$  são responsáveis pela ferroeletricidade no BFO, os íons de  $Fe^{+3}$  são responsáveis por uma estrutura magnética complexa. Como o magnetismo e a

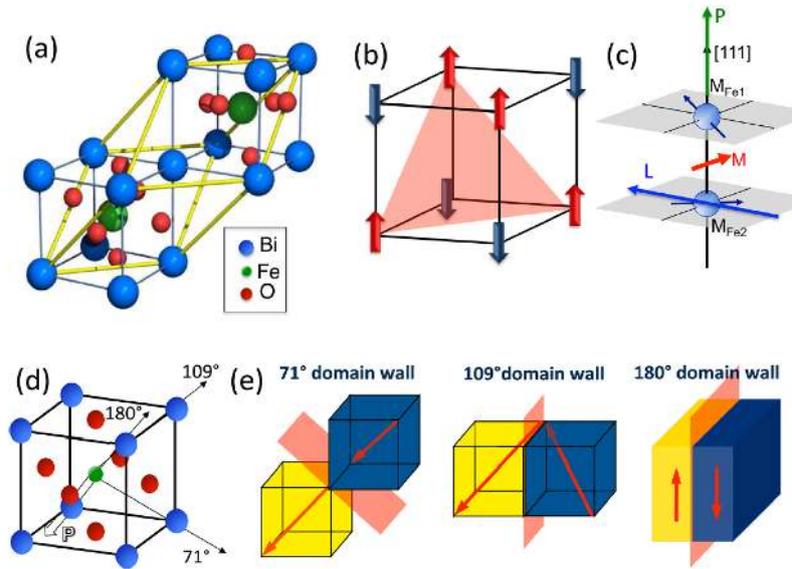


Figura 1.1: Célula unitário do  $BiFeO_3$  (a) na simetria romboédrica (amarelo) e cúbica (azul), em (b) esquemático do arranjo antiferromagnético do tipo G, destacando o ordenamento ferromagnético no plano (111), em (c) ilustra que os spins antiferromagnéticos do  $BiFeO_3$  estão no plano (111) e a inclinação destes spins produz uma pequena magnetização ( $M$ ) que se encontra neste plano, em (d) esquema da célula unitária cúbica de  $BiFeO_3$  com polarização ( $\vec{P}$  flecha branca) ao longo de uma das direções [111], as setas pretas indicam os possíveis ângulos de rotação que a polarização pode fazer tanto devido a um campo elétrico aplicado ou através de um domínio parede e em (e) esquema dos três tipos de paredes de domínio permitidas no  $BiFeO_3$ , adaptada de [2].

ferroeletricidade são oriundas de íons diferentes se espera um fraco acoplamento magnetoelétrico, o que não é verdade para o BFO que apresenta um forte acoplamento magnetoelétrico, permitindo o controle mútuo de domínios ferroelétricos e antiferromagnético [28].

Os íons de  $Fe^{+3}$  se ordenam em um antiferromagnetismo do tipo G, figura 1.1(b), onde seus momentos magnéticos forma uma cicloide com período aproximado de  $64\text{ nm}$  [23, 29], ilustrada na figura 1.2. O vetor propagação,  $\vec{q}$ , dessa estrutura cicloidial aponta na direção  $[10\bar{1}]$  e como visto anteriormente a polarização aponta na direção  $[111]$ . Essas duas direções de propagação definem o plano  $(\bar{1}2\bar{1})$  onde ocorre a rotação dos spins, figura 1.1(c).

A polarização que ocorre na direção  $[111]$  permite oito direções equivalentes nas quatro diagonais do cubo e ao aplicar um campo elétrico apropriado a polarização pode mudar para uma dessas oito posições equivalente, figura 1.1(d). Ao se mudar a direção da polarização também se observa uma mudança no plano de rotação dos spins [3]. O acoplamento em níveis atômicos entre a magnetização e a polarização no BFO é comprovado ao rotacionar a direção de polarização em  $71^\circ$ , ou seja, mudar da direção  $[111]$  para a direção

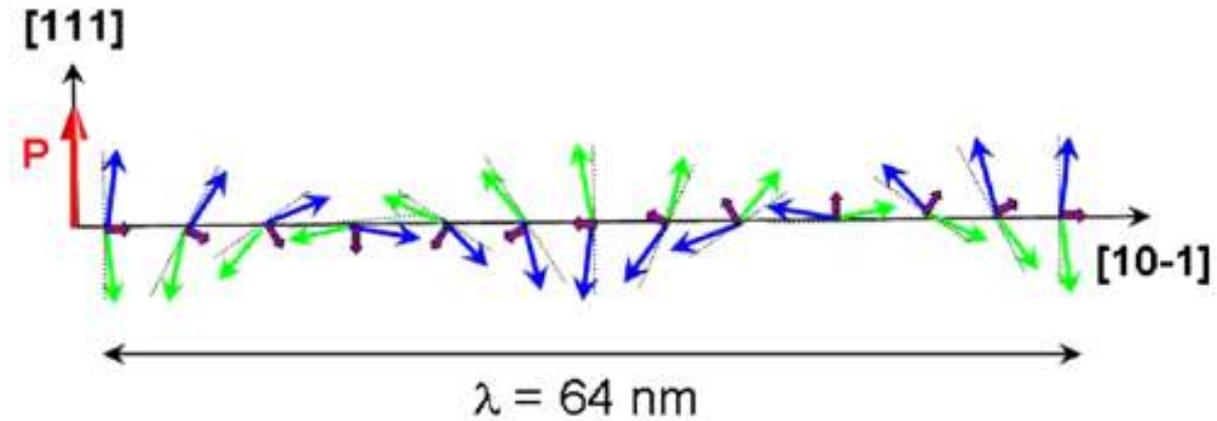


Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura cicloidal de spin presente no BFO. Os spins inclinados antiferromagneticamente, flechas azuis e verdes, resultam em um momento magnético, flechas roxas, que por sua vez resultam em um momento macroscópico nulo devido a estrutura cicloidal [3].

$[1\bar{1}1]$ , essa mudança induz uma inversão das sub-redes antiferromagnéticas [28].

O BFO não apresenta um efeito magnetoelétrico linear, uma vez que a sua magnetização resultante é nula devido a presença da estrutura cicloidal de spins [22]. Caso o BFO fosse um material paraelétrico, centrossimétrico, ele iria possuir um ordenamento antiferromagnético do tipo G com momento magnético macroscópico nulo. Por meio da interação Dzyaloshinskii–Moriya ocorre uma quebra do centro de simetria que induz uma pequena inclinação dos spins, entretanto, devido a ferroeletricidade do BFO também ocorre um ordenamento cicloidal desses spins, o que faz com que sua magnetização macroscópica seja nula [19].

A obtenção de um composto monofásico de BFO apresenta diversas dificuldades, frente a essas dificuldades diversas rotas de síntese foram empregadas com sucesso, como, por exemplo a moagem em altas energias [30, 31], sinterização por *Spark Plasma* [32, 33], por rotas químicas como as técnicas de Sol-Gel [34] e Pechini [35] entre diversas outras. As propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas apresentam forte dependência com as dimensões da amostras fazendo com que se busque obter um material nanoestruturado. Hung et al. reporta que a magnetização aumenta conforme ocorre uma diminuição do tamanho das partículas de BFO e atribui esse fenômeno à um aumento na distorção do octaedro  $FeO_6$  quando o tamanho das partículas são da ordem da estrutura cicloidal de spin [36]. Já Jiang et al. estudaram as propriedades ferroelétricas em cerâmicas nanoestruturadas de BFO com tamanho de grão menor que a ordem da estrutura cicloidal

de spins e observaram altos valores de campo coercitivos que é causado por efeitos de contorno de grão e possivelmente pela presença de monodomínios ferroelétricos [37].

O composto  $BiFeO_3$  encontra dificuldades em ser utilizado para o desenvolvimento de dispositivos por dois principais motivos, primeiro é devido a altas correntes de fuga e segundo devido a presença da cicloide de spins [5, 38]. Uma alternativa muito utilizada para solucionar esses problemas é utilizar terras raras para realizar a substituição iônica do  $Bi^{3+}$  em diversas proporções, assim como a substituição do  $Fe$  ou uma combinação dos dois. Essas substituições iônicas tem como objetivo reduzir a condutividade assim como a corrente de fuga e melhorar suas propriedades ferroelétricas e ferro/antiferromagnéticas à temperatura ambiente [39–41].

## 1.2 Dopagem de $La$ no composto $BiFeO_3$

Ao realizar substituições iônicas de terras raras no sítio do bismuto pode ocorrer a destruição da estrutura cicloidial de spins presentes no composto  $BiFeO_3$  ao aumentar a anisotropia e tornar energeticamente desfavorável a estrutura cicloidial e spin [5, 42, 43]. A dopagem já é tida como um método efetivo de suprimir ou destruir a estrutura cicloidial de spins, melhorar as propriedades magnéticas e elétricas, e o  $La$  é um dos dopante mais utilizados para tal intuito, e ele tem a interessante propriedade de manter a natureza ferroelétrica do  $BiFeO_3$  [5, 23, 44].

A substituição parcial dos íons  $Bi^{3+}$  por íons de  $La^{3+}$  evita a formação de fases indesejáveis durante a síntese e melhora as propriedades ferroelétricas e a magnetização [45], assim como melhora o momento ferromagnético e reduz significativamente a corrente de fuga [46]. Dependendo da concentração de  $La$  pode ocorrer uma série de transições de fases estruturais e a concentração com que ocorre a transição ou a coexistência dessas fases ainda é muito estudada e não há um consenso sobre elas [5, 45].

Lin et al. reportou que abaixo de 10% de  $La$  o composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  mantém a estrutura romboédrica presente no  $BiFeO_3$ , ao atingir 20% de dopagem ocorre uma transição para uma fase ortorrômbica e, aos 30% outra transição ocorre, dessa vez, para uma fase tetragonal [44]. Resultados mais detalhados sobre a coexistência de fase são reportados por Karpinsky et al., os autores construíram um diagrama de fases apresentado na figura 1.3, nele os autores mostram as regiões onde ocorrem cada uma das fases

citadas acima. Para 15% de *La* os autores reportaram uma fase única pertencente ao grupo espacial *R3c*, para 16% encontraram uma coexistência das fases romboédrica *R3c* e ortorrômbica *Pnam* e ao atingir uma dopagem de 20% a única fase presente identificada foi a fase ortorrômbica *Pnam* [4].

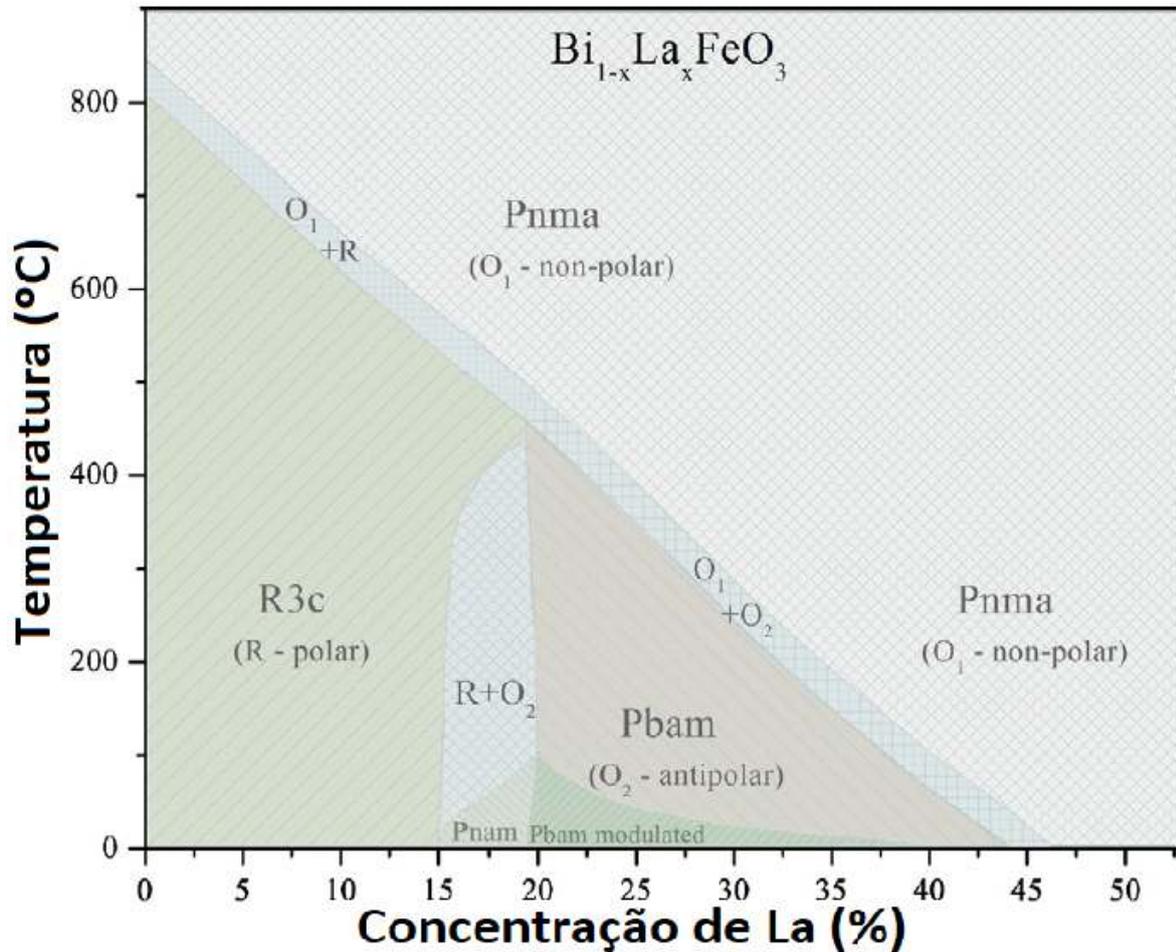


Figura 1.3: Diagrama de fase estrutural do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ , onde *R* é uma fase romboédrica polar,  $O_1$  é uma nova fase ortorrômbica não polar e  $O_2$  é uma fase ortorrômbica anti-polar, adaptado de [4].

Um estudo mais recente realizado por Dong et al. [5] sobre a região de coexistência das fases romboédricas e ortorrômbicas na faixa de dopagem entre 0% e 20% apresenta resultados ligeiramente diferentes. A figura 1.4 apresenta o diagrama de fase obtido por Dong et al. e o compara com alguns dos diagramas mais comumente encontrados na literatura [47, 48]. Dong et al. reporta que o simples fato de inserir o *La* na rede do  $BiFeO_3$  já causa coexistência da fase romboédrica, *R3c*, com a fase ortorrômbica, *Pbam*, mas essa coexistência só se torna visível por difração de raios x após uma dopagem de 10%, uma vez que os cátions de *La* entram em uma fase estrutural secundária que

é diferente da fase  $R3c$  impedindo assim sua detecção [5]. Uma descoberta feita por Bielecki et al. que se deve manter em mente ao analisar os resultados dos diagramas de fases presentes na literatura é que as simetrias ortorrômbicas  $Pbam$  e  $Pnam$  são muito difíceis de serem diferenciadas devido ao seu arranjo atômico e seu padrão de difração serem muito semelhantes [49].

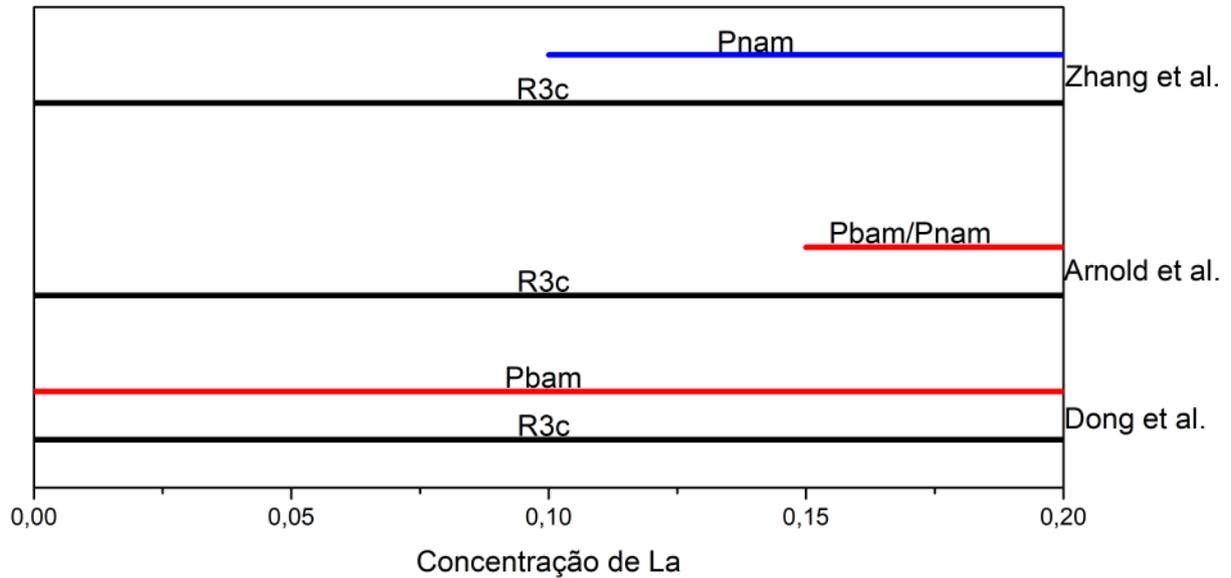


Figura 1.4: Comparação entre o diagrama de fases encontrado por Dong et al. com os mais comumente encontrados na literatura, adaptado de [5].

Para a investigação das propriedades elétricas do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  costuma-se utilizar a técnica de espectroscopia de impedâncias para obter os valores da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da frequência. Alguns trabalhos na literatura, como o de Yu et al. que utilizaram dopagens de 15% de lantânio trazem resultados próximos ao do BFO puro, os autores obtiveram constante dielétrica próximo a 40 com altas perdas (60%), na região de 1 MHz [50]. Outros autores como Das et al. traz diversas dopagens diferentes de lantânio, para 15% de lantânio os autores apresentam constante dielétrica inferior a 20 com perdas próximas de 20% para a frequência de 1 MHz [51]. Os trabalhos mais comuns são os que apresentam alto valor de constante dielétrica, superior a 1000, juntamente com altas perdas, superior a 100% [48, 52, 53], em geral as amostras apresentadas nesses trabalhos contêm fases secundárias e alta condutividade o que acaba por mascarar o real valor da constante dielétrica e dificultar a comparação desses resultados com os obtidos neste trabalho.

A dopagem de lantânio traz modificações na rede do BFO, uma delas é uma distorção das ligações  $Fe - O - Fe$  que possivelmente resultam em uma diminuição da rotação

do octaedro de  $FeO_6$  [36]. Essas mudanças resultam na curva de resposta magnética que passa a possuir uma componente não linear mais intensa fazendo com que ela deixe de possuir o comportamento antiferromagnético característico do BFO. Diversos autores reportam uma magnetização próxima a  $0,3 \text{ emu/g}$  à  $15 \text{ kOe}$  [54–57] para dopagens de lantânio próximas à 15%. Uma característica importante que tem grande influência na resposta magnética mas que poucos autores apresentam é o tamanho médio de cristalito e micro *strain* que desempenham um papel fundamental, uma vez que o tamanho de cristalito atinge valores menores que o tamanho da cicloide de spins do BFO nota-se uma melhora considerável das propriedades magnéticas [58].

# Capítulo 2

## Desenvolvimento Teórico

No decorrer desse capítulo serão abordados de forma sucinta os conceitos teóricos mais importantes para a compreensão deste trabalho. Os tópicos abordados estarão relacionados a estruturas cristalinas, propriedades magnéticas e elétricas dos materiais e métodos de sinterização.

### 2.1 Estrutura Cristalina

Quando os átomos que constituem um material se encontram ordenados de forma periódica e esse arranjo se estende por grandes distância atômicas (ordenamento de longo alcance) podemos classificar esse material como um sólido cristalino. Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos, como por exemplo suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas estão ligadas diretamente a forma com que os átomos, íons e moléculas que o constituem estão arranjos espacialmente [59].

Os sólidos cristalinos são compostos de átomos ou moléculas arranjos de forma periódica em uma rede, seu arranjo nessa rede é tal que sua energia livre por unidade de volume é mínima. Para que sua energia livre seja mínima é necessário que a neutralidade elétrica seja preservada, que os átomos se arranjam da forma mais compacta possível, que ocorra a minimização das repulsões íons-íons e que o caráter direcional das ligações covalentes seja satisfeito [60].

Como pode haver uma imensa quantidade de arranjos atômicos diferentes é necessário que haja algum tipo de sistema para classificar esses arranjos de forma a facilitar os estudos de suas propriedades. Utiliza-se então do conceito de redes cristalinas, rede, nesse

contexto é um arranjo infinito de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança. Dentro desse arranjo há um agrupamento de átomos que quando repetido em todas as direções resultará na estrutura cristalina, esse agrupamento recebe o nome de célula unitária e nela está contida toda a informação espacial do sistema [60].

A figura 2.1 representa uma célula unitária e seus parâmetros de rede, onde  $a, b$  e  $c$  são os comprimentos das arestas e  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são os ângulos entre as arestas. Sabendo os parâmetros de rede pode-se construir qualquer célula unitária e ao aplicar determinadas restrições entre esses parâmetros é possível obter 7 simetrias diferentes conhecidas como simetrias de Bravais, os vínculos e denominações de cada simetria resultante estão presentes na tabela 2.1. Os pontos de uma rede ainda podem ser arranjados de 14 formas distintas, denominadas de rede de Bravais, figura 2.2, as quais incluem as 7 simetrias de Bravais [61].

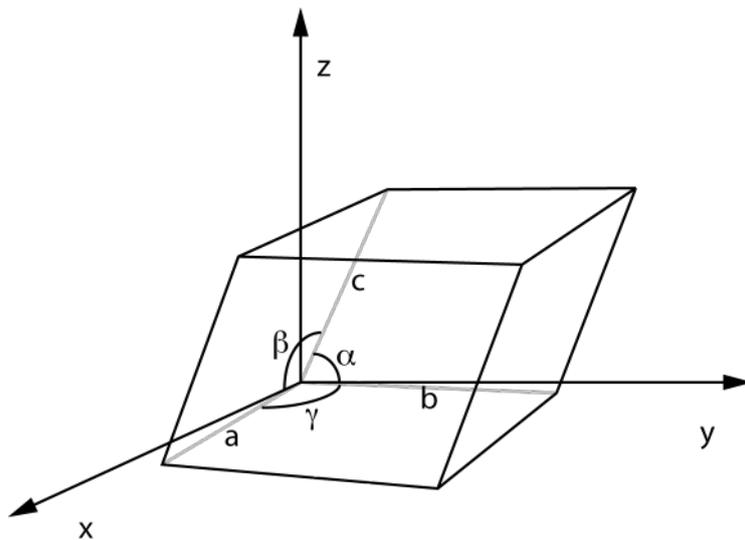


Figura 2.1: Célula unitária e seus parâmetros de rede  $a, b$  e  $c$  e  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ .

Para localizar regiões dentro de uma célula unitária se utiliza de um sistema de indexação proposto por William Hallowes Miller em 1839 que veio a ser conhecido como índices de Miller ( $hkl$ ), os quais são utilizados para localizar direções e planos cristalográficos dentro de uma célula unitária. Para a determinação de uma direção cristalográfica os seguintes passos devem ser seguidos:

- Se constrói um sistema de coordenadas cartesianas e por conveniência se coloca a origem em um canto da célula unitária;
- Determina-se um vetor que passa pela origem até o ponto desejado;

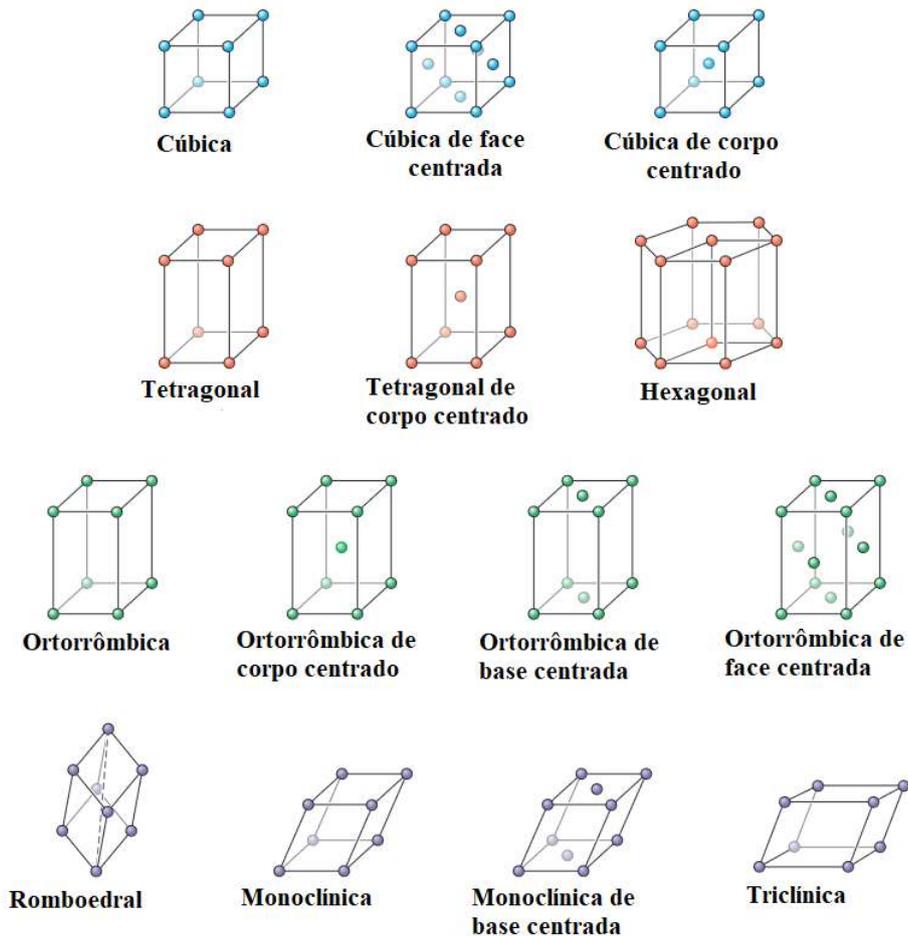


Figura 2.2: As quatorze tipos de redes de Bravais adaptado de [6].

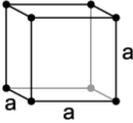
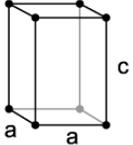
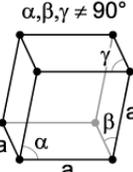
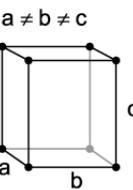
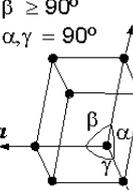
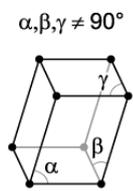
- A projeção do vetor sobre os eixos do sistema de coordenadas é determinado em termos dos parâmetros de rede;
- Reduz-se os valores das projeções à mínimos inteiros;
- Representa-se os valores entre colchetes na forma  $[uvw]$ ;

Um exemplo de indexação de direção cristalográfica seguindo os passos acima pode ser observado na figura 2.3 e na tabela 2.2.

A determinação dos índices de Miller para um plano cristalográfico, por sua vez, segue os passos listados abaixo:

- Verificar se o plano passa pela origem, caso ele passe é necessário construir um novo plano paralelo à ele dentro da célula unitária ou fixar uma nova origem;
- Determina-se a coordenada para a intersecção do plano cristalográfico com cada um dos eixos em função dos parâmetros de rede  $a, b$  e  $c$ ;

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e geometria da célula unitária para as 7 simetrias de Bravais.

Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos Interaxiais	Geometria
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

- Os recíprocos das intersecções são obtidos e caso o plano seja paralelo ao eixo o recíproco é zero;
- Reduz-se as medidas à mínimos inteiros;
- Os índices são representados entre parênteses na forma  $(hkl)$  e os inteiros  $h$ ,  $k$  e

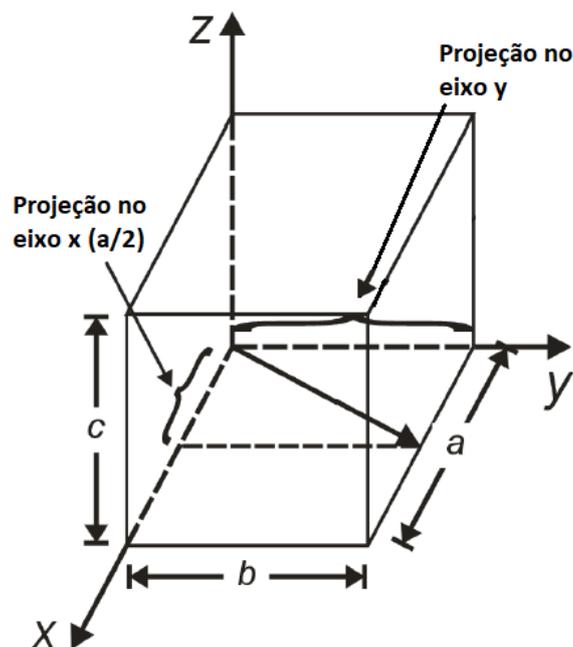


Figura 2.3: Ilustração de um esquema de indexação de uma direção cristalográfica, onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são os parâmetros de rede [7].

Tabela 2.2: Indexação da direção cristalográfica do vetor apresentado na figura 2.3.

	x	y	z
Projeção	$a/2$	$b$	$0c$
Projeção em termos dos parâmetros de rede	$1/2$	$1$	$0$
Redução a mínimos inteiros	$1$	$2$	$0$
Notação	[120]		

l correspondem à intercepção normalizada dos valores recíprocos referenciados aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente.

Tabela 2.3: Indexação do plano cristalográfico apresentado na figura 2.4.

	x	y	z
Pontos de intersecção	$a$	$b/2$	$c$
Pontos de intersecção em termos dos parâmetros de rede	$1$	$1/2$	$1$
Inversos	$1$	$2$	$1$
Inversos reduzidos a mínimos inteiros	$1$	$2$	$1$
Notação	(121)		

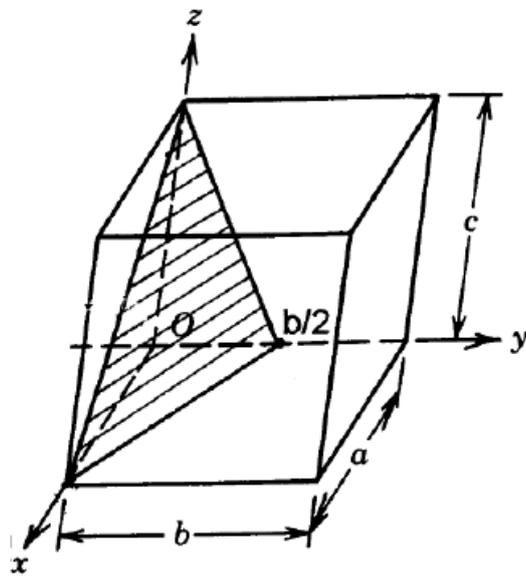


Figura 2.4: Ilustração de um esquema de indexação de um plano cristalográfico, indexado pelos índices de Miller (121) [7].

## 2.2 Sinterização

A transformação de pós compactos em corpos rígidos por processos ativados termicamente é chamado de sinterização. Tal processo depende de diversos fatores relacionados a estrutura, microestrutura e variáveis termodinâmicas, por exemplo: sua composição química, seu arranjo atômico, forma, etc. A sinterização por estado sólido é considerada termicamente irreversível e tal processo ocorre devido a diminuição da energia livre associada à área superficial dos pós [62], as modificações estruturais que ocorrem durante o processo de sinterização dependem dos efeitos de densificação e do crescimento de grão que ocorrem.

Pode-se dizer que a força motriz que rege o processo de sinterização é a energia livre superficial do sistema que está relacionada à diferença de curvaturas nas superfícies das partículas o que cria uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico dando origem ao processo de transporte de massa. A energia livre superficial do sistema pode ser escrita em função de um termo que corresponde à redução da área superficial e das interfaces do composto, responsável pelo crescimento de grão ( $\Delta A$ ) e outro termo correspondente a substituição das interfaces de sólido-gás por interfaces sólido-sólido que é responsável pela densificação ( $\Delta\gamma$ ), de forma que as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização são resultados da combinação dos efeitos de densificação e de crescimento de grão [63]. A redução da energia livre superficial do sistema pode ser expressa por:

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma) + \gamma(\Delta A) \quad (2.1)$$

Através da densificação de grãos ocorre um processo de diminuição da energia superficial que causa um movimento de material em alguma região das partículas para uma região de contato entre elas causando a formação de pescoços e o preenchimento de poros. Esse movimento de matéria é causado por processos de difusão e por evaporação-condensação. Esses mecanismos promovem mudanças microestruturais de modo a consolidar o corpo em uma configuração mais estável. Um simples modelo esquemático representando o processo de densificação e crescimento de grão durante a sinterização pode ser observado na figura 2.5.

O transporte de massa pode ocorrer de duas formas distintas no que diz respeito ao caminho percorrido durante o transporte de massa, ele pode ocorrer de forma superfi-

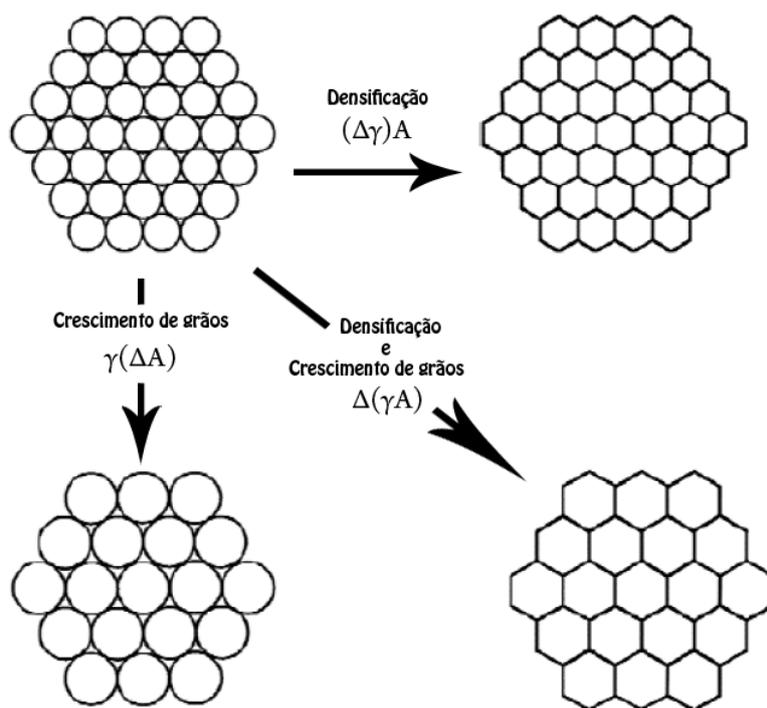


Figura 2.5: Representação esquemática dos fenômenos básicos envolvidos no processo de sinterização, relacionando a densificação e o crescimento de grão a mudanças na área superficial de contato entre as partículas assim como mudanças na energia superficial.

cial ou de forma volumétrica. Durante o transporte superficial o fluxo de massa ocorre na superfícies da partícula, ele promove o crescimento de pescoços entre as partículas enquanto evita o encolhimento ou densificação. Os mecanismos que fazem parte do transporte superficial são a difusão superficial, evaporação-condensação e difusão volumétrica. O fluxo de massa durante o transporte volumétrico é devido a fontes internas de massa, esse processo também causa o crescimento de pescoços mas ele, ao contrário do transporte superficial, causa contração e densificação das partículas que se encontram em contato. Os mecanismos que fazem parte do transporte volumétrico são a difusão por contorno de grão, difusão volumétrica, fluxo plástico e viscoso.

A difusão superficial possui energia de ativação menor que a dos outros mecanismos fazendo com que esta ocorra em mais baixas temperaturas, sendo assim considerada o contribuidor inicial para a sinterização de quase todos os materiais. A difusão superficial ocorre durante o aquecimento e é um processo dominante para o fluxo de massa, mas conforme a área superficial diminui ou os defeitos superficiais diminuem a difusão superficial também diminui e altas taxas de aquecimento também causam esse efeito. A difusão superficial aumenta quando um material possui partículas pequenas, uma vez que quanto

menor a partícula maior é sua área superficial comparada ao seu volume [63].

O mecanismo de evaporação-condensação ocorre com maior frequência em materiais onde a perda de massa durante a sinterização é observada. Esse efeito é intensificado em materiais com menor tamanho de partícula que contribui para uma maior pressão de vapor e o controle da atmosfera durante a sinterização pode induzir o transporte de massa. Já para materiais amorfos e com a presença de fase líquida no contorno de grão o fluxo viscoso ocorre mais frequentemente, com o aumento de temperatura durante a sinterização observa-se a diminuição da viscosidade e se densificam em resposta a tensões superficiais que atuam durante a sinterização. O fluxo plástico ocorre de forma similar e é decorrente de tensões superficiais que é favorecido durante o aquecimento [63].

Para boa parte dos materiais cristalinos o principal mecanismo responsável por sua densificação é o mecanismo de difusão por contorno de grão, ele possui uma energia de ativação que se encontra entre a observada na difusão superficial e na difusão volumétrica e quanto menor o grão presente no material maior será a área dos contornos e conseqüentemente o mecanismo de difusão por contorno de grão ganha mais importância. Já o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina é o efeito que caracteriza o mecanismo de difusão volumétrica, esse mecanismo elimina as vacâncias presentes no contorno de grão ou no interior da estrutura cristalina promovendo assim uma densificação e contração das partículas ou contribui para a formação de pescoços superficiais sem causar densificação ou contração.

De forma geral o processo de sinterização ocorre em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial ocorre uma redução significativa da área superficial e na porosidade devido a um rearranjo das partículas fazendo com que também ocorra a formação dos pescoços ou dos contornos deles, há uma redução significativa na energia superficial (mais de 50%), não ocorre o crescimento de grão e a densificação é mínima (< 3%). No estágio intermediário ocorre um arredondamento e alargamento dos poros causando uma grande densificação (mais de 90%) e o processo de crescimento de grão começa a ocorrer. Por fim no estágio final ocorre a eliminação dos poros residuais e crescimento de grão e o processo de densificação diminui drasticamente ou deixa de ocorrer [63]. De modo a obter um material nanoestruturado deve-se evitar o estágio final de sinterização de modo que não ocorra o crescimento de grão.

Pode-se associar os estágios de sinterização com intervalos de retração linear em fun-

ção do tempo/temperatura, essa associação depende de diversos fatores como a homogeneidade da microestrutura, taxa de aquecimento e densidade a verde. Na figura 2.6 é possível observar a evolução microestrutural durante o processo de sinterização utilizando uma curva de retração linear e a taxa de retração linear (linha pontilhada). A taxa de retração linear atinge um máximo em uma determinada temperatura e os mecanismos densificantes se encontram em uma temperatura abaixo ou próxima a essa temperatura, de forma que torna possível afirmar que caso se queira obter um material com boa densificação e evitar o crescimento de grão, deve-se evitar atingir temperaturas referentes ao estágio final de sinterização uma vez que a densificação ocorre de forma efetiva em temperaturas presentes no estágio intermediário.

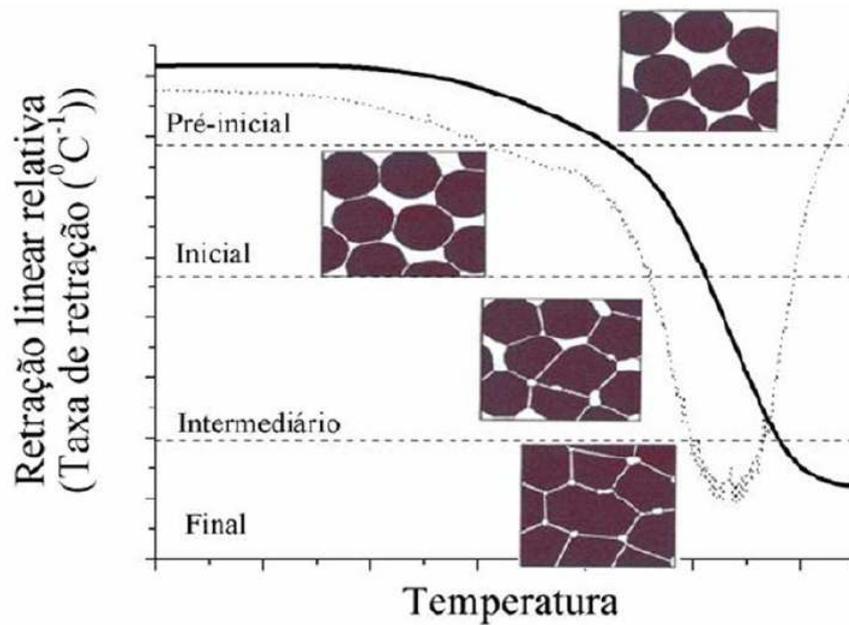


Figura 2.6: Curva de retração linear e de taxa de contração linear (linha pontilhada) durante os diferentes estágios do processo de sinterização bem como sua evolução microestrutural.

### 2.2.1 Sinterização por *Spark Plasma* (*Spark Plasma Sintering* - *SPS*)

A técnica de sinterização por *Spark Plasma* usa de uma alta corrente elétrica pulsada DC para ativar o processo de sinterização bem como a aplicação simultânea de pressão, tornando possível utilizar tempos curtos de patamar, altas taxas de aquecimento, menor temperatura de sinterização e, como discutido anteriormente, tais características são essenciais para a obtenção de materiais densos e nanoestruturados. A técnica de SPS consiste basicamente em submeter a amostra à uma pressão uniaxial em um molde de grafite enquanto é submetida à passagem de corrente pulsada DC. Maiores detalhes sobre a técnica serão apresentados mais adiante no capítulo referente as técnicas experimentais. A seguir será discutido resumidamente os principais fatores que influenciam o resultado final da técnica de sinterização por *Spark Plasma*: aplicação da pressão, taxa de aquecimento e aplicação da corrente DC.

#### **Influência da pressão**

Além de melhorar o processo de difusão, a aplicação de pressão mecânica durante o processo de sinterização promove um melhor empacotamento e auxilia na remoção de poros fazendo assim com que aumente o processo de densificação em menores temperaturas. Outra característica interessante da aplicação da pressão é que caso o pó precursor contenha aglomerados, a probabilidade deles se quebrarem aumenta à medida que a pressão é aplicada. Também é possível obter uma densificação completa em menores temperaturas [64], tornando possível o controle de crescimento de grão. O crescimento de grão ocorre por mecanismos de transporte superficial quando altas temperaturas são utilizadas simultaneamente com a aplicação da pressão [65].

#### **Influência da taxa de aquecimento**

Ao aquecer uma amostra ela passa pelos diferentes estágios de sinterização ilustrados na figura 2.6. Ao utilizar altas taxas de aquecimento é possível ocorrer uma rápida passagem pelo estágio inicial evitando os mecanismos não densificantes como a difusão superficial e atingir rapidamente o estágio intermediário onde ocorre a ativação de mecanismos densificantes eficientes como a difusão volumétrica e difusão por contorno de

grão. Como ocorre uma boa densificação durante o aquecimento se torna possível a utilização de um curto tempo de patamar e/ou menor temperatura de sinterização. A taxa de aquecimento não depende exclusivamente da aplicação da corrente elétrica, ela também depende da geometria do molde, da amostra, de suas propriedades térmicas, elétrica e da potência aplicada [66].

É possível obter amostras densas sem que ocorra o crescimento de grão ao permitir que a retração linear seja concluída durante o aquecimento, Wang et al. obteve amostras de alumina com altas densidades e sem crescimento de grão ao utilizar taxas de aquecimento superiores à 50 °C) de modo que a retração linear é completada durante o aquecimento, ou seja, não se nota contração ao chegar no patamar de temperatura desejado [67]. Caso se deseje obter materiais densos e evitar o crescimento de grão é necessário a escolha adequada da taxa de aquecimento utilizada. Ao utilizar uma baixa taxa de aquecimento torna-se necessário utilizar temperaturas mais elevadas de patamar para que o processo de retração linear ocorra por completo o que acaba resultando em crescimento de grão. Esse fato ocorre pois, durante a sinterização por *Spark Plasma* os mecanismos de difusão por contorno de grão e a migração por contorno de grão são ativados pelo campo elétrico originado da corrente elétrica DC pulsada utilizada [64].

### **Influência da corrente DC**

A sinterização por *Spark Plasma* é considerada uma sinterização resistiva, ou seja, a amostra aquece por efeito Joule devido a passagem da corrente elétrica DC. Caso a amostra seja condutiva, tanto o molde (usualmente de grafite, que possui alta condutividade elétrica e térmica) quanto a amostra, convertem energia em calor quando os elétrons livres transferem energia para os átomos do material através de colisões que causam um aumento na vibração dos átomos e conseqüentemente um aumento em sua temperatura. Por outro lado, caso a amostra não seja condutiva, acredita-se que o aquecimento provém da condução térmica do molde. A influência da corrente DC é observada para amostras condutivas e não condutivas no processo de sinterização através da melhoria do transporte de massa, mas não há consenso sobre o papel da corrente em mecanismos de sinterização como a formação de plasma, eletromigração ou geração e mobilidade de defeitos pontuais [68].

A direção da corrente aplicado não interfere no resultado final da sinterização o que indica que o transporte de massa não é causado pelo movimento gradual de íons do

material (eletromigração), já o mesmo não pode ser dito sobre o fluxo de corrente [63]. Apenas uma pequena parte da corrente aplicada total passa pela amostra, o que indica que a descarga deve ser resultado do campo elétrico criado pela corrente pulsada e a intensidade da descarga depende da intensidade do pulso aplicado assim como de fatores como tamanho de poros, densidade e tamanho de partícula. O processo de descarga auxilia no processo de densificação no estágio inicial de sinterização e a taxa de sinterização e densificação dependem da reatividade do pó utilizado, como observado por Shen et al. ao estudar 20 marcas diferentes de pó de  $Al_2O_3$  onde os autores observaram que ao sinterizar pós com grandes áreas superficiais a produção de microestruturas homogêneas ocorre mais facilmente do que ao sinterizar pós de granulação mais grossa [64].

Em uma amostra muito porosa a maior parte da sua resistência está localizada no contato entre os grãos e ao aplicar uma voltagem em tal material ocorrerá um aquecimento local em nível microestrutural por efeito Joule que favorece a soldagem dos grãos. O contato entre os grãos podem ser descritos por capacitâncias elétricas que ao serem atravessados por uma corrente AC (ou pulsos de corrente DC) promovem uma descarga iônica, auxiliando o processo de transporte de massa. Os pulsos de corrente DC são aplicados periodicamente o que garante uma descarga iônica na região de contorno de grão para diferentes materiais, o que ajuda na melhora do processo de transporte de massa [63].

## 2.3 Propriedades Magnéticas

Um material magnético é aquele cujo os átomos apresentam momento magnético. O ordenamento dos momentos magnéticos de um material têm origem em interações de troca quânticas, para as quais a energia magnética associada pode favorecer diferentes tipos de alinhamento entre si dando origem à fenômenos macroscópicos [8].

### 2.3.1 Origem dos Momentos Magnéticos

Considerando um átomo livre na ausência de campos magnéticos externos, existem duas contribuições que dão origem ao seu momento magnético total. Uma contribuição está relacionada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo, ou seja, está relacionada ao momento angular orbital. O momento magnético de um elétron devido ao movimento orbital depende do estado eletrônico ocupado pelo elétron que é definido por

seus números quânticos  $l$  e pode ser escrito como [69]:

$$\mu_{orbital} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.2)$$

sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr que é uma quantidade fundamental do magnetismo.

A segunda contribuição está associada ao momento angular intrínseco do elétron, ou seja, está associada ao seu momento de spin. Por sua vez, o spin de um elétron é definido pelo seu número quântico  $s$  que pode ser  $\pm 1/2$ . O momento de spin está associado a um momento magnético e pode ser escrito como [69]:

$$\mu_{spin} = \mu_B g \sqrt{s(s+1)} \quad (2.3)$$

onde  $g$  é o fator giromagnético de valor aproximado 2, esse fator tem esse valor para que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo  $z$ , seja aproximadamente  $\pm \mu_B$ .

Uma vez que os momentos magnéticos orbitais e de spin são grandezas vetoriais, o momento magnético total de um átomo é a soma vetorial desses momentos. O comportamento magnético macroscópico é oriundo do alinhamento desses momentos magnéticos, que depende da soma vetorial dos mesmos e há dois possíveis resultados para sua soma. Os momentos magnéticos podem estar orientados de forma a se cancelarem, resultando em um momento magnético total nulo. Em qualquer outra orientação eles resultam em um momento magnético total não nulo, resultando assim, por meio das forças de interação, em um ordenamento magnético macroscópico do material [69].

### 2.3.2 Interação dipolo-dipolo

Considerando a energia de dois dipolos magnéticos,  $\vec{\mu}_1$  e  $\vec{\mu}_2$ , separados por uma distância  $\vec{r}$ , temos:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})) \quad (2.4)$$

Essa energia depende do alinhamento entre os dipolos e da sua distância de separação. A interação entre dois dipolos magnéticos é muito pequena para resultar em qualquer tipo de resposta macroscópica uma vez que ela é inibida por outras interações, como as interações de troca [70].

### 2.3.3 Interação de troca direta

Weiss em 1907 postulou que um campo molecular interno atua nos materiais ferromagnéticos com o intuito de alinhar os seus momentos magnéticos paralelamente uns aos outros [8]. A origem desse campo só foi compreendida quando Heisenberg mostrou que ele é causado por um fenômeno quântico denominado de forças de troca. Esse fenômeno explica o porque de dois átomos de hidrogênio se juntarem para formar um molécula.

Cada átomo de hidrogênio é composto por um elétron e um próton, quando eles estão separados por uma certa distância existem forças eletrostáticas atrativas entre os elétrons e os prótons, existem também forças eletrostáticas repulsivas entre os elétrons-elétrons e prótons-prótons. Além dessas duas forças há ainda uma terceira, que depende da orientação relativa dos spins de dois elétrons e essa é a força de troca [8].

Para que ocorra a formação da molécula a força de troca deve ser atrativa, ou seja, os spins devem estar alinhados antiparalelamente. Caso os spins estejam alinhados paralelamente essa força é repulsiva e os dois átomos se repelem. As forças de troca respeitam o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, dois elétrons só podem possuírem a mesma energia se tiverem spins em diferentes estados [8].

Quando dois átomos de hidrogênio estão próximos entre si, eles podem ocupar aproximadamente a mesma região do espaço. Uma vez que elétrons são partículas indistinguíveis deve-se levar em consideração que o elétron que orbita o átomo 1 e o elétron que orbita o átomo 2 podem trocar de lugar. Essa consideração introduz um termo extra, referente a energia de troca, na expressão para a energia total de dois átomos, equação 2.4.

A interação entre dois spins vizinhos,  $S_i$  e  $S_j$  pode ser descrita pelo modelo de Heisenberg, na forma de uma hamiltoniana dada por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (2.5)$$

onde  $J_{ij}$  é a integral de troca que descreve o acoplamento entre dois spins ou momentos magnéticos e depende diretamente da distância entre os spins ou momentos magnéticos. Se  $J_{ij}$  for positivo o alinhamento paralelo de spins é favorecido e o sistema passa a possuir um ordenamento ferromagnético. Se  $J_{ij}$  for negativo o alinhamento antiparalelo é favorecido e o sistema passa a possuir um ordenamento antiferromagnético [69].

### 2.3.4 Interação de supertroca

Quando a interação de troca ocorre por intermédio de um átomo vizinho ela é denominada de interação de supertroca, também conhecida como troca indireta. Esse tipo de interação é responsável por respostas de longo alcance e ocorre principalmente em óxidos. Nesse tipo de interação os íons com momentos magnéticos estão muito longes um dos outros pra que ocorra o mecanismo de troca direta de forma que os íons dos átomos não magnéticos passam a intermediar essa interação [70].

Para exemplificar esse tipo de troca pode-se pensar em dois íons de  $Mn^{2+}$ . Em um primeiro momento eles são aproximados, de uma distância muito grande, para perto de um íon de  $O^{2-}$  conforme ilustra a figura 2.7(a). Nesse primeiro momento os momentos magnéticos dos dois íons de  $Mn^{2+}$  se encontram desalinhados. Quando um íon de  $Mn^{2+}$  com o spin na posição *up* se aproxima do íon de  $O^{2-}$  ocorre uma superposição dos orbitais 3d do íon de  $Mn^{2+}$  com o orbital 2p do íon de  $O^{2-}$ , essa superposição faz com que a componente do spin *up* do íon de  $O^{2-}$  sofra um deslocamento, como ilustrado na figura 2.7(b). Agora, ao aproximar um segundo íon de  $Mn^{2+}$  pelo outro lado ele é forçado a assumir a posição de spin *down* formando um alinhamento antiferromagnético [8].

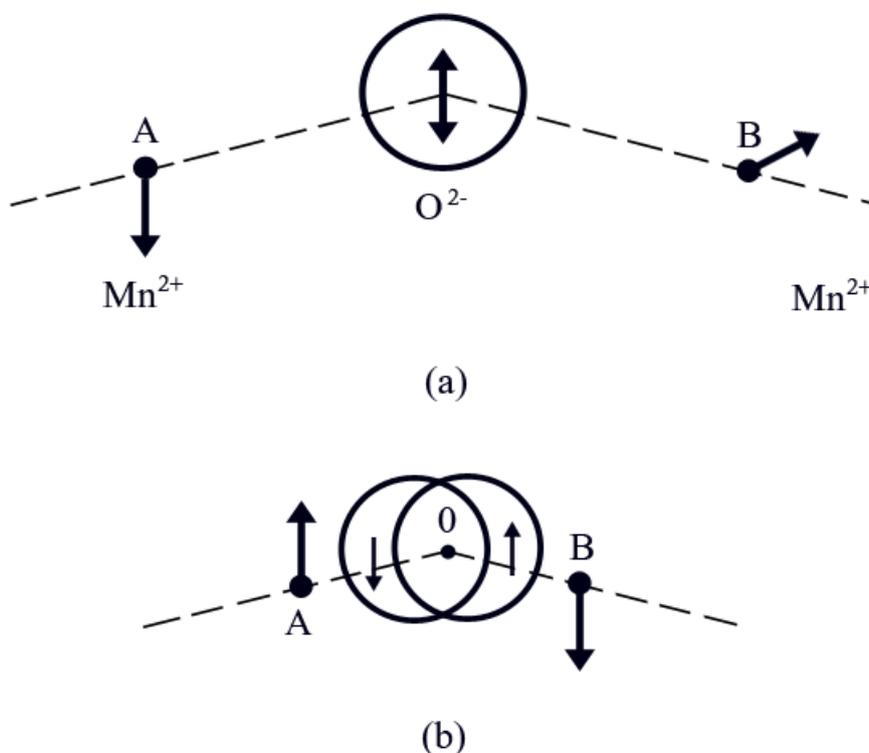


Figura 2.7: Interação de supertroca de dois íon de  $Mn^{2+}$  mediada por um íon de  $O^{2-}$ . [8]

A interação de supertroca permite que diversos arranjos de spins possam se formar na rede e a maneira com que esses spins irão se arranjar dependem das relações de simetria e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos dos átomos envolvidos. Apesar de possibilitar diversos arranjos de spin eles sempre irão se arranjar em um número igual de spins *up* e *down* ou em um alinhamento ferromagnético [8]. Esse alinhamento ferromagnético ocorre quando o acoplamento por meio do íon não magnético acontece entre um íon magnético com orbital ocupado e outro íon magnético com o orbital não ocupado, alguns possíveis ordenamentos antiferromagnéticos são ilustrados na figura 2.8 [70].

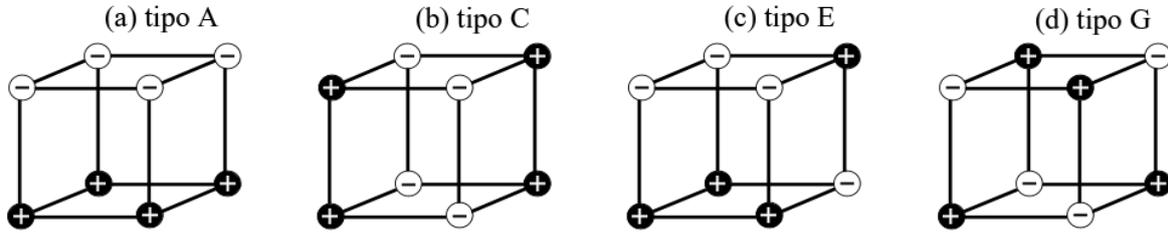


Figura 2.8: Quatro tipos de ordenamentos antiferromagnéticos, onde “+” representa o spin no estado *up* e “-” o estado *down*.

Nas estruturas perovskitas como o do composto  $BiFeO_3$  e do  $LaFeO_3$  é comum que ocorra um ordenamento do tipo G, figura 2.8(d), uma vez que as interações de supertroca induzem os primeiros vizinhos magnéticos a se alinharem de forma antiparalela. A força desse acoplamento antiparalelo que ocorre entre os íons metálicos depende do ângulo das ligações  $M-O-M$ ,  $M$  sendo um íon metálico, e em geral ela é maior quando esse ângulo é de  $180^\circ$  [8, 70].

### 2.3.5 Interação Dzyaloshinskii-Moriya

Ao incluir a interação entre spin-órbita surge um novo termo na hamiltoniana da interação. Essa interação spin-órbita recebe o nome de interação de Dzyaloshinskii-Moriya e é uma interação de troca que ocorre entre os estados excitados de um íon magnético e o estado fundamental do íon vizinho. Seu hamiltoniano tem a seguinte forma [71]:

$$\mathcal{H} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.6)$$

onde  $\vec{D}$  é o vetor de Dzyaloshinskii-Moriya, sendo este constante e dependente da simetria do material. Caso haja um centro de inversão no ponto médio entre os dois íons

magnéticos, o vetor  $\vec{D}$  será nulo [71].

A interação de Dzyaloshinskii-Moriya busca minimizar a energia e para tal é necessário que o ângulo entre os spins seja de  $90^\circ$ , em um plano perpendicular a  $\vec{D}$  e em uma orientação na qual a energia seja negativa. Na prática isso é difícil de acontecer uma vez que também há a energia de troca de Heisenberg que, em geral, é muito maior que a energia da interação de Dzyaloshinskii-Moriya. A troca de Heisenberg favorece uma inclinação de  $0^\circ$  ou  $180^\circ$  enquanto a interação de Dzyaloshinskii-Moriya favorece uma inclinação de  $90^\circ$ , uma vez que as trocas de Heisenberg e a interação de Dzyaloshinskii-Moriya ocorrem simultaneamente no material a inclinação resultante é uma combinação dos dois efeitos, ilustrado na figura 2.9.

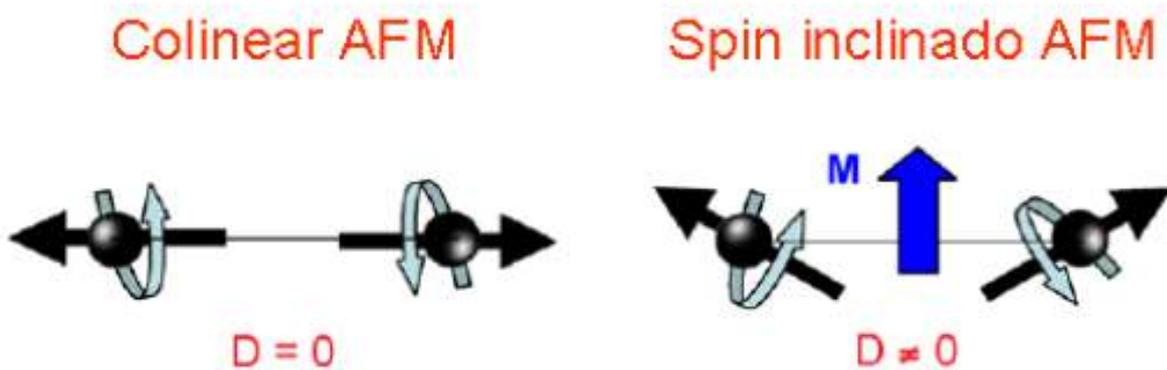


Figura 2.9: A presença da interação Dzyalonshinskii-Morya ( $\vec{D} \neq 0$ ) induz uma leve inclinação dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização resultante ( $\vec{M} \neq 0$ ) [9].

## 2.4 Ferromagnetismo

Cada átomo que constitui um material ferromagnético possui um momento magnético diferente de zero, podendo eles interagir entre si, o que possibilita que o material mantenha uma magnetização macroscópica não nula sem a necessidade da aplicação de um campo externo. Os alinhamentos de seus dipolos não possuem uma direção preferencial e as regiões onde essa orientação é a mesma são chamadas de domínios magnéticos.

Na ausência de um campo magnético externo os domínios magnéticos estão aleatoriamente arranjados, o que faz a magnetização macroscópica seja nula. Ao serem submetidos a um campo externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção desse campo aumentando a magnetização do material até atingir um limite de saturação. Ao remover

esse campo observa-se uma magnetização remanescente não nula como pode ser observado na figura 2.10(c). Essa magnetização remanescente ocorre pois parte dos domínios magnéticos permanecem alinhados com o campo que foi removido [8].

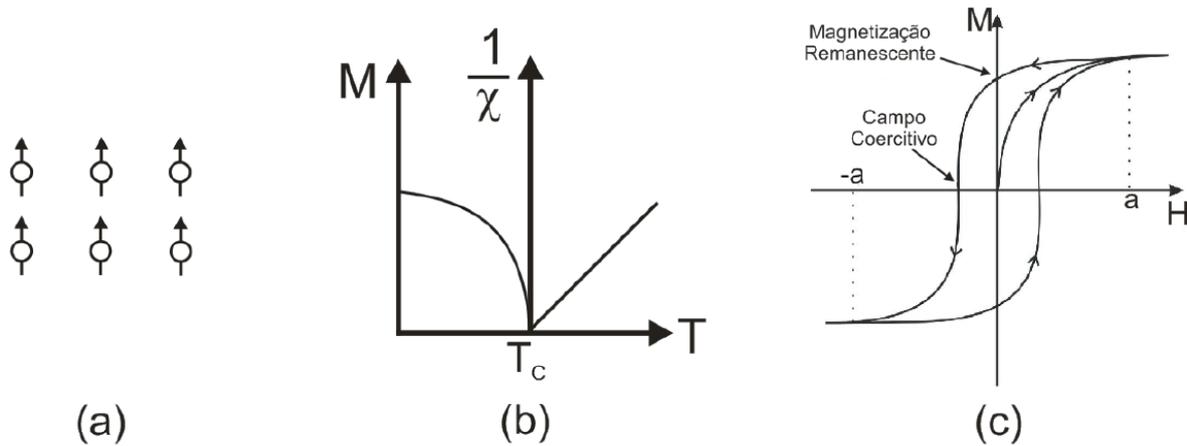


Figura 2.10: Comportamento de uma material ferromagnético: (a) alinhamento dos momentos de dipolos magnéticos, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) magnetização em função do campo externo aplicado [7].

Os materiais ferromagnéticos ao serem submetidos a altas temperaturas podem perder sua magnetização espontânea e então se comportarão como um material paramagnético. A temperatura acima da qual ele se torna um material paramagnético é conhecida como temperatura Currie ( $T_c$ ). A figura 2.10(a) apresenta o comportamento dos momentos de dipolo magnético dos átomos de um material ferromagnético após a aplicação de um campo magnético externo. Na figura 2.10(b) observa-se o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Na figura 2.10(c) é apresentado o comportamento da curva de magnetização em função do campo aplicado para um material ferromagnético, onde nota-se a magnetização de saturação, em  $(-a$  e  $a)$ , a magnetização remanescente e o campo coercitivo, que é o campo necessário para remover a magnetização remanescente do material.

## 2.5 Ordenamento espiral

Além dos tipos mais comuns de ordenamentos magnéticos (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo) existem outros tipos com menor ocorrência, um deles e de fundamental importância para esse trabalho é o

ordenamento espiral, uma vez que o composto  $BiFeO_3$  apresenta um ordenamento cicloidal. Tal ordenamento é de ocorrência mais frequente em materiais onde os arranjos de dipolos ocorrem em forma de camada e esse arranjo espiral pode tomar diversas formas conforme representado na figura 2.11, onde  $\vec{S}$  é uma matriz unidimensional de momentos magnéticos e o vetor  $\vec{\epsilon}_{ij}$  é o vetor diretor que liga os vizinhos  $i$  e  $j$  e está situado no sentido do vetor propagação da estrutura espiral  $\vec{q}$ . Os vetores de rotação estão dentro de um plano tal que os componentes da rotação ao longo de dois eixos em ângulos retos no plano têm uma variação periódica ao longo de alguma direção arbitrária no cristal [72].

A figura 2.11 (b) representa o caso em que o eixo de rotação dos spins é paralelo ao vetor de propagação formando assim uma estrutura em forma de parafuso, já a figura 2.11 (c) representa o caso onde o eixo de rotação do spin é perpendicular ao vetor de propagação do spin gerando assim uma estrutura cicloidal. Quando ocorre a coexistência de uma componente ferromagnética com uma estrutura na forma de parafuso tem-se o observado na figura 2.11 (d) e quando a coexistência é com uma estrutura do tipo cicloidal observa-se o mostrado na figura 2.11 (e).

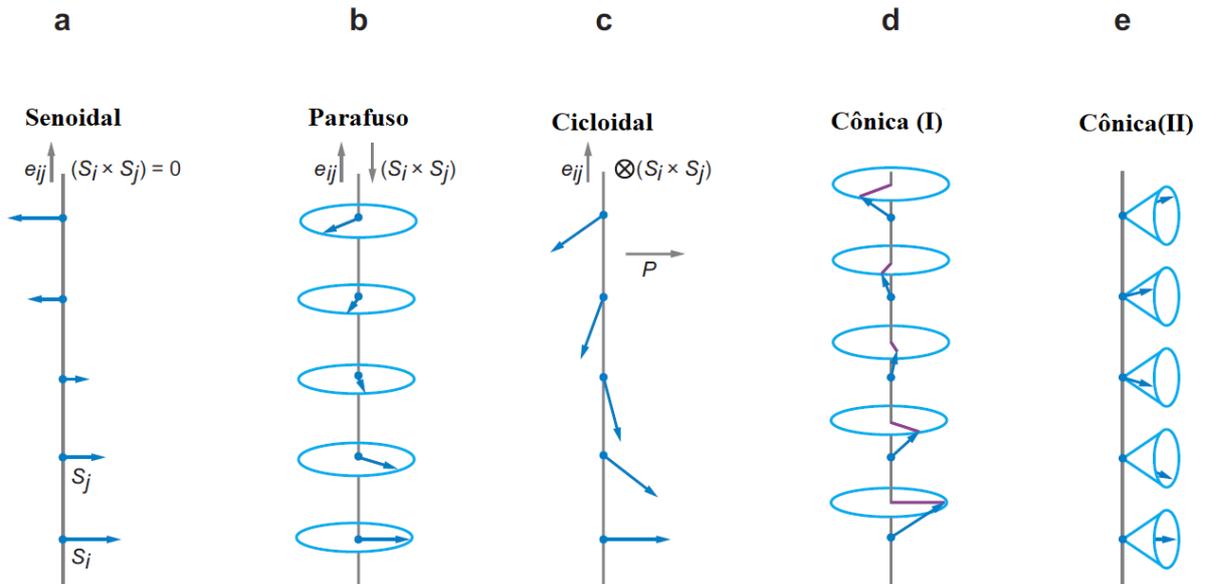


Figura 2.11: Ilustração esquemática de estruturas magnéticas (a) senoidal, (b) parafuso, (c) cicloidal e (d)-(e) cônicas, todas apresentam a mesma direção orientacional mas diferentes graus de ordenamento.

## 2.6 Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétrico são aqueles que mesmo na ausência de um campo elétrico externo apresentam uma polarização espontânea e essa polarização pode ser revertida ao submetê-lo à um campo elétrico externo [60]. A origem dessa polarização se dá pelo deslocamentos dos íons dentro da célula unitária, fazendo com que o centro das cargas positivas não coincidam com o centro das cargas negativas. No caso do composto  $BiFeO_3$ , que possui uma estrutura do tipo perovskita, a ferroeletricidade surge devido ao deslocamento dos íons de Bi, que com dois elétrons no orbital 6s, denominados de *lone pair*, que se deslocam de sua posição centro-simétrica [22].

Esses materiais são compostos por regiões que apresentam o mesmo alinhamento dos dipolos elétricos, essas regiões são chamadas de domínios ferroelétricos e a interface entre dois domínios é chamada de parede de domínio. Na figura 2.12(a) é apresentado a orientação aleatória dos domínios ferroelétricos de um material ferroelétrico não polarizado. Ao aplicar um campo elétrico externo, figura 2.12(b), os domínios tendem a se alinhar na mesma direção. Após remover o campo elétrico aplicado, figura 2.12(c), nota-se que parte dos domínios permanecem alinhados na mesma direção.

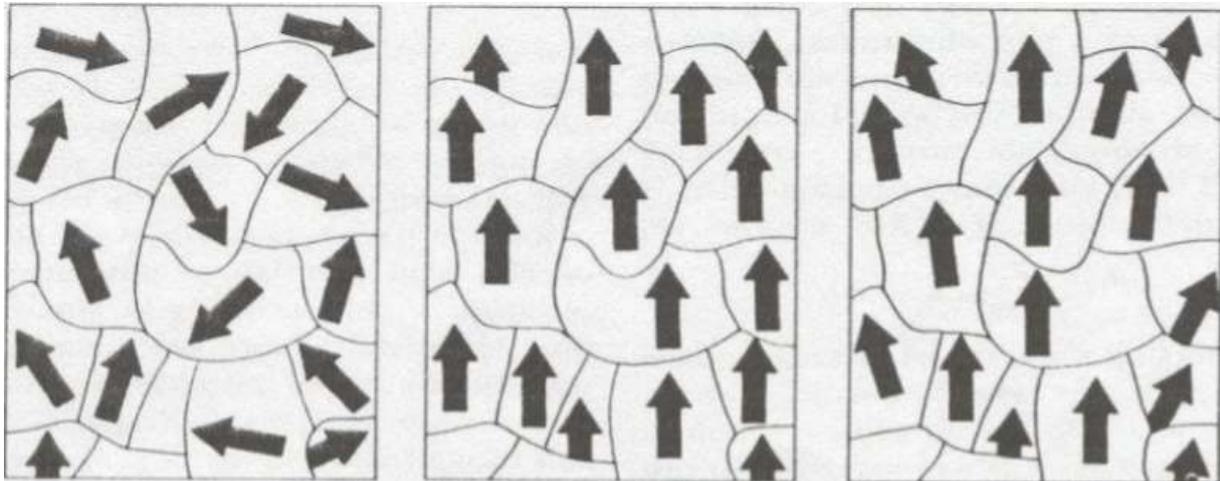


Figura 2.12: Ilustração esquemática dos domínios ferroelétricos alinhados aleatoriamente (a), alinhados na direção do campo aplicado (b) e orientados na direção do campo mesmo após sua retirada (c).

Ao estudar o comportamento da polarização em função do campo elétrico aplicado, nota-se a formação de uma curva de histerese ferroelétrica, apresentada na figura 2.13. A medida que se aumenta a intensidade do campo elétrico aplicado a polarização aumenta em consequência do alinhamento dos domínios ferroelétricos. A polarização cresce até um

valor máximo conhecido como polarização de saturação, ponto no qual o alinhamento dos domínios ferroelétricos com o campo aplicado é máximo. Ao se remover o campo aplicado nota-se uma polarização remanescente, consequência dos domínios ferroelétricos que permaneceram alinhados após a retirada do campo elétrico. Para remover essa polarização remanescente é necessário aplicar um campo elétrico em uma determinada intensidade, conhecido como campo coercitivo [73].

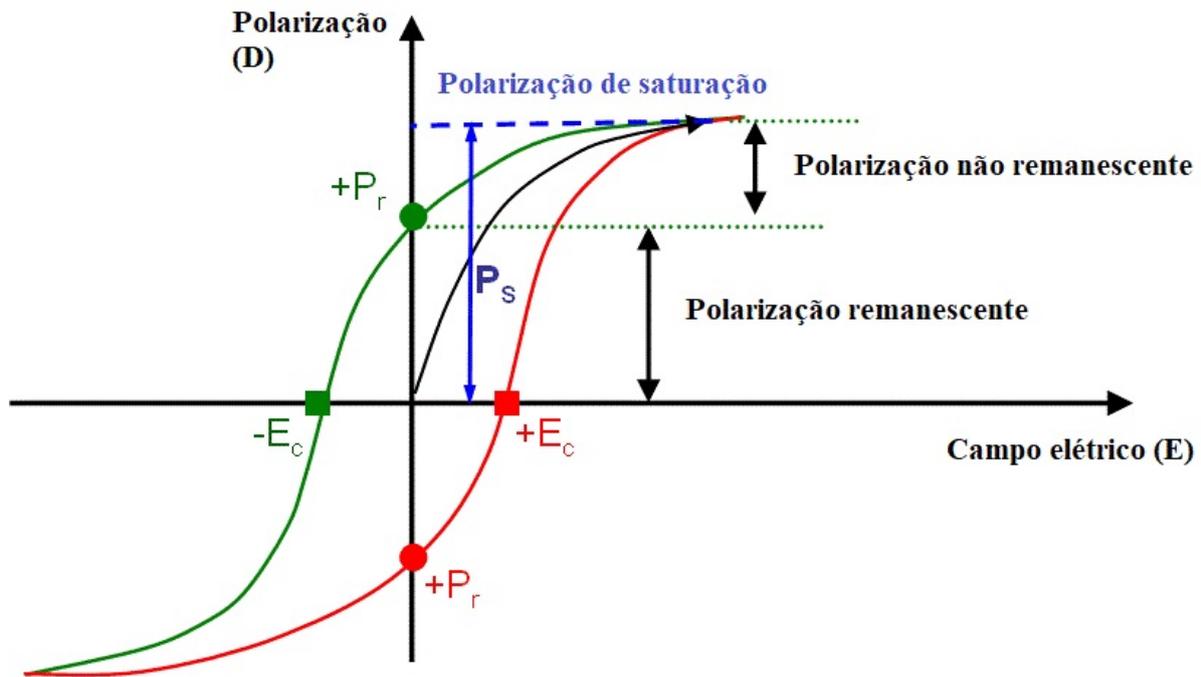


Figura 2.13: Curva de polarização em função do campo elétrico aplicado para um material ferroelétrico, destacando a polarização de saturação  $P_s$ , polarização remanescente  $P_r$  e campo coercitivo  $E_c$ .

Com o aumento da temperatura um material ferroelétrico passará por uma transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica e a temperatura na qual essa transição ocorre é chamada de temperatura de Curie, acima dessa temperatura o material é centro-simétrico e deixa de apresentar polarização espontânea [74]. Em geral, os materiais ferroelétricos apresentam alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica, elevada constante piezoelétrica e alta resistividade elétrica [75].

### 2.6.1 Polarização e Relaxação Elétrica

A polarização elétrica é um fenômeno que se refere ao deslocamento de cargas positivas e negativas de átomos ou moléculas, à orientação de dipolos presentes no material na direção do campo ou a separação de portadores de cargas nas interfaces de impurezas ou

nos limites de defeitos causados pela aplicação de um campo elétrico externo. Pode-se interpretar a polarização elétrica como sendo a redistribuição de cargas em um material causada pela presença de um campo elétrico externo [76].

Macroscopicamente a polarização é descrita como a soma dos momentos de dipolo em um determinado volume, ou seja:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.7)$$

onde  $\vec{p}_i$  é o  $i$ -ésimo momento de dipolo e  $V$  o volume que esta polarizado. Para uma distribuição qualquer de cargas pode-se calcular o momento de dipolo por:

$$\vec{p} = \int_v \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}), \quad (2.8)$$

ainda pode-se relacionar o momento de dipolo com o campo elétrico externo por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i, \quad (2.9)$$

sendo  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade e  $\vec{E}_i$  campo elétrico local na posição do átomo ou molécula. Logo a polarização em função do campo elétrico pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (2.10)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica, ou seja, é a facilidade com que o material é polarizado na presença de um campo elétrico externo. A susceptibilidade elétrica é uma constante que pode ser relacionada com a permissividade dielétrica através da seguinte expressão [76]:

$$\chi = \epsilon - \epsilon_0. \quad (2.11)$$

A permissividade dielétrica também é conhecida como constante dielétrica. Ela relaciona como um meio é influenciado pela presença de um campo elétrico externo e depende da estrutura química do material e da frequência do campo elétrico aplicado. Para um material dielétrico a polarização tem origem em três principais mecanismos, a polarização eletrônica, a polarização atômica ou iônica e a polarização orientacional.

A polarização eletrônica ocorre quando o campo elétrico causa distorções ou translações na distribuição de carga original causando mudanças nas nuvens eletrônicas dos

átomos do material. A polarização atômica ou iônica ocorre quando há o deslocamento de átomos ou íons de uma molécula poliatômica gerado pela presença de um campo elétrico externo, ela também é chamada de polarização vibracional uma vez que esses deslocamentos podem ser tratados como distorção dos modos normais de vibração da rede. Por sua vez, a polarização orientacional só ocorre quando o material é composto de moléculas ou partículas que possuem momento de dipolo permanente, durante essa polarização o campo elétrico aplicado faz com que esses dipolos se alinhem em sua direção [76].

Um quarto tipo de polarização pode ocorrer em materiais que possuem alta condutividade elétrica ou quando um alto campo elétrico é aplicado. Essa polarização ocorre devido à migração de portadores de carga e recebe o nome de polarização espacial de cargas, sendo dividida em interfacial e *hopping* (salto de portadores de carga). A contribuição interfacial é resultado da separação de cargas móveis positivas e negativas devido a um campo elétrico aplicado nas interfaces do material. Por sua vez a contribuição devido ao *hopping* ocorre quando portadores de carga localizados saltam de um sítio para outro sítio vizinho, superando uma barreira de potencial [76].

Ao levar em consideração os 4 mecanismos aqui apresentados pode-se escrever a polarização total de um material como:

$$\vec{P} = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_O + \vec{P}_D \quad (2.12)$$

onde  $\vec{P}_E$ ,  $\vec{P}_I$ ,  $\vec{P}_O$  e  $\vec{P}_D$  são as polarizações eletrônica, atômica, orientacional e de cargas, respectivamente.

Uma dependência importante desses mecanismos de polarização é com o tempo de relaxação, ou seja, o tempo necessário para as forças restauradoras levem o sistema à sua posição original. Os mecanismos de polarização e despolarização eletrônica e atômica ocorrem em tempos muito curtos ( $< 10^{-12}s$ ), já os mecanismos de polarização orientacional, de *hopping* e de cargas espaciais dependem do meio dielétrico e levam um tempo maior [76].

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

### 3.1 Moagem em altas energias

A moagem em altas energias (MAE) é um processo desenvolvido por volta de 1966 pelo laboratório da "*International Nickel Company*", trata-se de um processo de mecanossíntese no qual a transferência de energia mecânica para o sistema pode promover transformações químicas e físico-químicas no mesmo [10].

A MAE consiste no processamento de pós precursores dentro de um vaso de alta dureza que contém esferas de alta dureza, o movimento desse vaso faz com que as partículas desses precursores sejam soldadas a frio, sofram deformações, fraturas, laminação e ressoldamento. Para tal, diversos sistemas podem ser utilizados, dentre os mais comuns estão os moinhos *shakers* que para induzir o movimento das esferas utiliza de movimentos vibratórios em alta frequência, e os moinhos planetários que por sua vez utilizam um movimento planetário para induzir a movimentação das esferas no interior do vaso de moagem. [7].

A colisão de duas esferas ou esfera-vaso de moagem causa a compressão de uma certa quantidade de amostra, ilustrada pela figura 3.1, causando uma deformação plástica que leva a fraturas na amostra. As novas superfícies criadas a partir das fraturas podem se soldar causando um aumento no tamanho das partículas. Nos estágios iniciais de moagem pode-se observar uma ampla distribuição de tamanho de partículas e morfologias já que as partículas ainda se encontram em um estado frágil e tendem a se unirem formando aglomerados. Nos estágios intermediários da moagem, por outro lado, as partículas vão se tornando mais rígidas devido a constante deformação que elas sofrem, e devido a um

processo conhecido como fragmentação de laminas frágeis, as partículas começam a sofrer mais fraturas e as forças de aglomeração começam a diminuir causando uma diminuição no tamanho. Os estágios finais de moagem ocorrem quando um equilíbrio entre a taxa de solda e a taxa de fratura é atingido, resultando na homogenização do tamanho de partículas e morfologias [10].

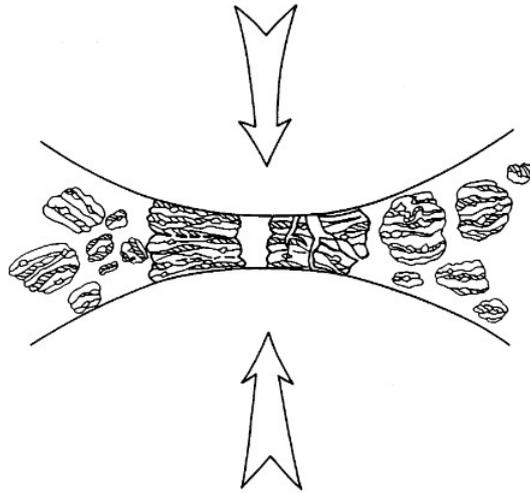


Figura 3.1: Representação da colisão de duas esferas com a amostra [10].

Diversos fatores podem influenciar o resultado final do processo de MAE, dentre eles podemos citar a velocidade de moagem, tempo de moagem, razão entre massa de esfera e de percussores, tamanho das esferas, quantidade de esferas e temperatura. Uma breve abordagem sobre o efeito de cada um desses fatores será feita a seguir.

### 3.1.1 Velocidade de Moagem

Quando as esferas contidas dentro do vaso de moagem colidem há transferência de energia para a amostra e parte da energia fornecida pelas esferas é dissipada em calor. A quantidade de energia transportada pelas esferas está relacionada à velocidade de rotação das mesmas dentro do vaso de moagem, quanto maior a velocidade mais energia será transferidas para as esferas e conseqüentemente maior será a energia transferida durante as colisões, assim como o calor dissipado. Porém há um limite para a velocidade de rotação, pois acima de uma certa velocidade crítica as esferas irão se mover juntamente com as paredes do vaso de moagem fazendo com que não ocorra colisões com a amostra.

O aumento da conversão de energia cinética em calor é um fator importante pois em alguns casos este pode ser útil, como quando é necessário mais energia no sistema para ocorrer uma certa reação, mas por outro lado pode ocorrer a decomposição de soluções super-saturadas ou a formação de fases meta-estáveis [10].

### **3.1.2 Tempo de Moagem**

O tempo de moagem ideal varia de acordo com os percussores presentes e o tempo utilizado define em qual estágio o processo de soldagem e fratura irá se encerrar. Um tempo de moagem ideal é aquele onde se obtém uma amostra homogênea e o tamanho de partícula atingiu um ponto de saturação no menor valor possível, porém utilizando tempos muito longos pode acarretar em uma contaminação devido a abrasão do meio de moagem (vaso e esferas) [10].

### **3.1.3 Razão entre a Massa de Amostra e a Massa de Esferas**

A energia transferida durante a colisão das esferas está diretamente ligada a massa das esferas, sendo assim o controle da razão entre a massa de esferas e a massa de amostra é de grande importância. Ao utilizar esferas de pouca massa mas em grande quantidade obtém-se uma maior frequência de colisão o que pode acarretar a diminuição do tempo de moagem necessário, no entanto a energia transferida por colisão será menor do que quando utiliza-se esferas de maior massa. Ao utilizar esferas de massa maior a energia de colisão aumenta podendo causar a formação de fases secundárias e possíveis contaminações devido a abrasão das esferas com o meio [10].

### **3.1.4 Criomoagem**

A criomoagem é uma variação da moagem em altas energias, na qual pós são moídos em temperaturas criogênicas sob parâmetros de processamento que permitam a obtenção de uma microestrutura nanoestruturada [77]. O processo de criomoagem se beneficia de utilizar temperaturas criogênicas combinado com as vantagens de utilizar um processo de moagem em altas energias. As baixas temperaturas utilizadas durante a moagem suprimem a recristalização e leva a estrutura com grãos mais finos em um tempo menor de moagem [10, 78].

Algumas vantagens em utilizar criomoagem ao se comparar com moagens em altas energias são a redução da oxidação que ocorre durante a moagem [79], a redução de aglomerados quando se trabalha com pós metálicos [77,80], a redução do tempo de moagem necessário para se obter uma nanoestrutura uma vez que a baixa temperatura suprime a aniquilação de discordâncias de forma a permitir o acúmulo de uma densidade de discordâncias maior [77]. Outra vantagem apresentada é a supressão do processo de solda que ocorre durante a moagem em altas energias auxiliando na redução do tamanho das partículas obtidas. [77,81].

## 3.2 Difratometria de raios X

Através de análises da posição, intensidade e o perfil das reflexões de Bragg pode-se obter informações importantes sobre as características estruturais de um composto, uma técnica que possibilita essa análise é a difratometria de raios X (DRX). Ao utilizar essa técnica se torna possível analisar as fases cristalinas presentes na amostra e determinar os parâmetros estruturais de cada fase presente.

A técnica de DRX consiste em incidir um feixe de raios X com comprimento de onda conhecida sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada e observar a interação que ocorre entre o feixe de raios X e o material cristalino em análise. Quando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do raio X é da ordem do espaçamento interatômico ocorrerá um fenômeno de interferência construtiva para determinados ângulos de incidência e para outros ângulos ocorrerá um fenômeno de interferência destrutiva.

Ocorrerá uma interferência construtiva quando a diferença de caminho óptico percorrido entre os feixes espalhados por diferentes conjuntos de planos atômicos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe de raio X incidente e caso ele não seja um múltiplo inteiro ocorre então a interferência destrutiva. Na figura 3.2 podemos observar um feixe de raios X incidindo sobre uma rede cristalina com um ângulo de incidência  $\theta$  com relação aos planos cristalinos espaçados entre si por uma distância  $d$  [82].

Para os ângulos em que ocorre uma interferência construtiva esses são chamados de ângulos de Bragg e para calcular a distância interplanar das camadas de um material cristalino se é utilizado a lei de Bragg, que relaciona a distância interplanar com o ângulo

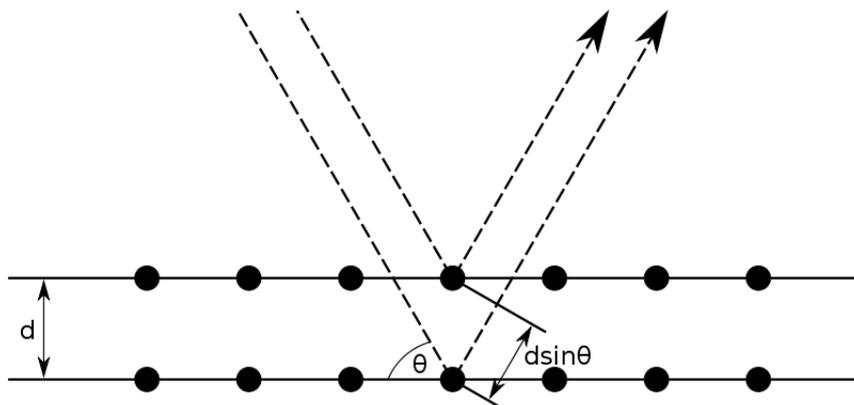


Figura 3.2: Feixe de raios-x incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos de distância interplanar  $d$ , com um ângulo de incidência  $\theta$ .

de incidência do feixe de raios X. A lei de Bragg é escrita na seguinte forma:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

Os conceitos apresentados até agora são os fundamentos sobre os quais a técnica de DRX se baseia, já a técnica em si pode se valer do arranjo experimental ilustrado na figura 3.3. No equipamento de DRX um feixe de raios X é gerado por uma fonte localizada em A, em seguida esse feixe é limitado por um colimador em B para então atingir a amostra localizada em C com um ângulo de incidência de  $\theta$  graus. O feixe então é difratado e incide sobre um colimador D antes de chegar a um detector em E. A fonte de raios X e o detector estão acoplados em um mesmo suporte de forma a garantir que o ângulo de incidência seja igual ao ângulo de reflexão e ainda que ambos sejam iguais à metade do ângulo de difração ( $2\theta$ ), então um computador ligado ao detector registra a intensidade medida em função do ângulo de difração resultando em um padrão de picos denominado difratograma, ilustrado na figura 3.4.

A posição angular representada no difratograma fornece informações referentes às distâncias interatômicas de acordo a equação 3.1, já a intensidade relativa entre um pico e outro traz informações referentes as posições atômicas dos átomos que constituem a amostra estudada. Essas não são as únicas informações que podem ser obtidas de um difratograma, informações referentes ao tamanho de cristalito e diversas outras podem ser obtidas a partir de análises como refinamento Rietveld, método de Scherrer e Williamson-Hall.

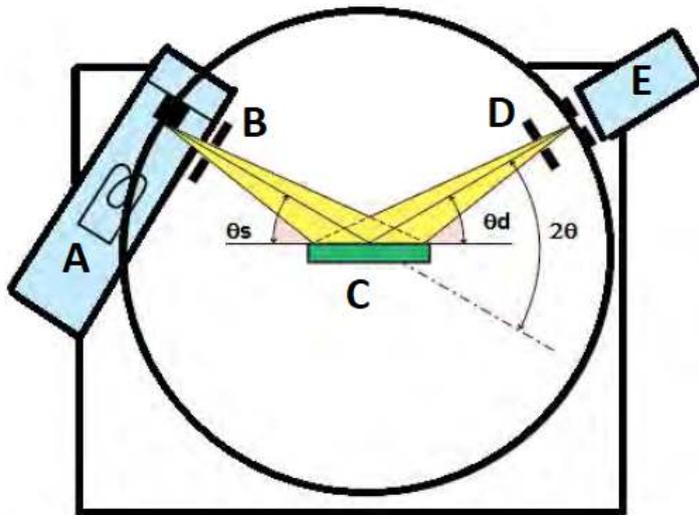


Figura 3.3: Esquema de um difratômetro de raios X onde A é o tubo de raios X, B e D são os colimadores, C é a amostra e E o detector, adaptado de [11].

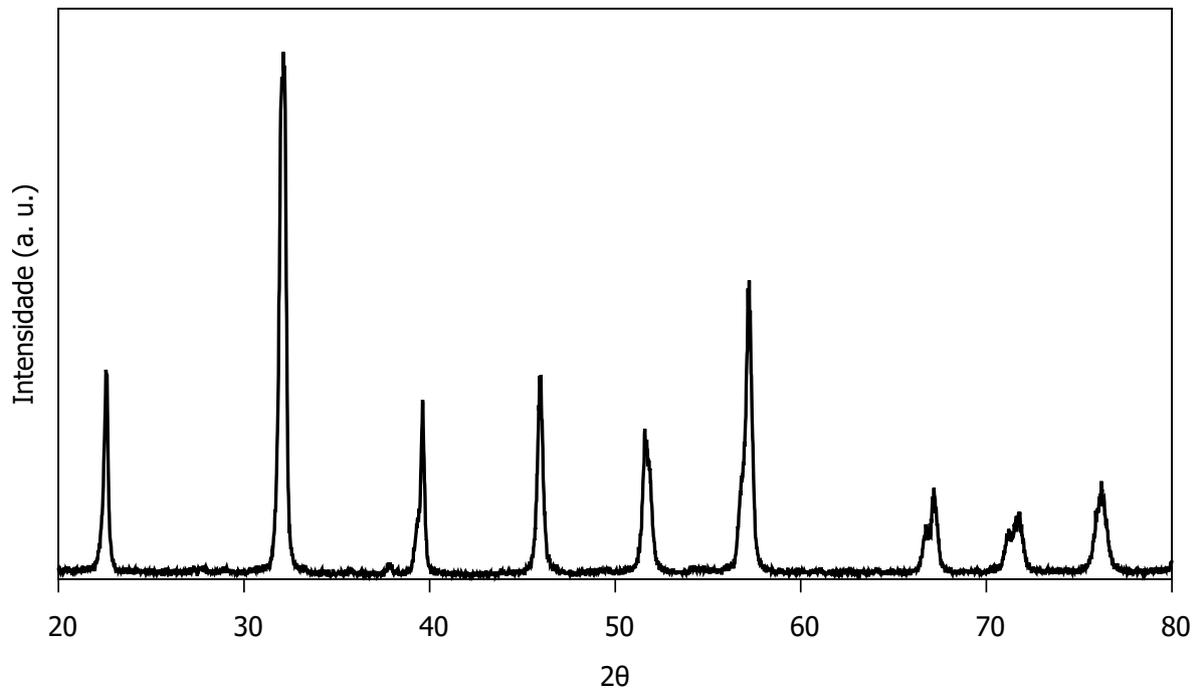


Figura 3.4: Difratoograma de raios X do pó cerâmico de  $(Bi_{0,85}La_{0,15})FeO_3$ .

### 3.2.1 Método de Scherrer

O alargamento de picos presentes nos padrões de difração de raios X surgem principalmente por três fatores: efeitos instrumentais, tamanho de cristalito e tensões na rede. Os efeitos instrumentais podem incluir a presença de picos  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  não resolvidos, foco imperfeito entre outras causas, fazendo com que um pico sem largura aparente, figura 3.5(a), apresente um perfil semelhante ao representado na figura 3.5(b). A largura do pico também aumentará em função do tamanho de cristalito, representado na figura 3.5(c), e a presença da tensão na rede causará um aumento ainda maior, representado na figura 3.5(d).

Primeiramente precisamos separar a contribuição devido a efeitos instrumentais, para tal fazemos uma medida do padrão de difração de raios X para uma mistura do material que se deseja analisar com um material com alto tamanho de cristalito e livre de tensão, tal como, o hexaboreto de lantânio ou pó de silício. Dessa forma a contribuição para a largura dos picos devido ao efeitos instrumentais é a mesma para a mistura dos pós e para o material a ser estudado, fazendo assim que seja possível estimar os valores reais da contribuição dos efeitos instrumentais. Pode-se utilizar a função de cagliot para ajustar os resultados obtidas para essa medida, essa função é escrita como:

$$H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (3.2)$$

onde  $W$  é a largura instrumental experimental.

Para obter o tamanho de cristalito pelo método de Scherrer é utilizado a seguinte equação [12]:

$$B_c = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.3)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda do raio X utilizado,  $\theta$  é o ângulo de incidência em radianos, também conhecido como ângulo de Bragg,  $k$  é o fator de forma geralmente utilizado como 0,9 quando se trabalha com partículas de morfologia preferencialmente esférica,  $L$  é o tamanho de cristalito e  $B$  é a largura a meia altura.

Em geral o método de Scherrer toda a contribuição oriunda das micro deformações (micro *strain*) é desprezada, mas é possível utilizar uma modificação do método de Scherrer para obter um valor aproximado de micro *strain*. Essa modificação consiste em utilizar a função de Cauchy para o ajuste do pico ao invés de uma Gaussiana. Pode-se escrever a

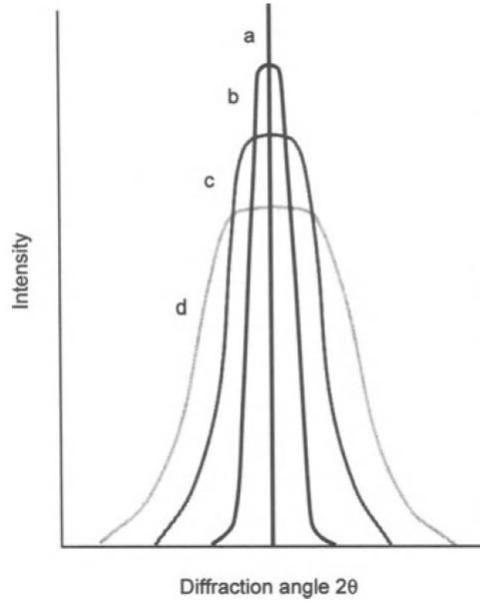


Figura 3.5: Larguras de picos de difração de raio X, adaptado de [12].

equação para o micro *strain* como [12]:

$$B_s = 4\eta \tan \theta \quad (3.4)$$

onde  $\eta$  é o valor do micro *strain*.

O cálculo do valor de largura a meia altura é calculado de forma diferente para as equações 3.3 e 3.4. Para calcular o alargamento para essas equações é feito [12]:

$$\begin{aligned} B_c &= B_{obs} - B_{inst} \\ B_s &= (B_{obs}^2 - B_{inst}^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde  $B_{obs}$  é o valor de largura a meia altura obtido ao realizar a mediada de difração de raios X e  $B_{inst}$  é o valor instrumental obtido ao utilizar a equação de Cagliot.

### 3.3 Densidade Relativa

A densidade relativa  $\rho_r$  é definida como a razão entre a densidade teórica  $\rho_t$  e a densidade aparente  $\rho_a$  de um material [83], ou seja:

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad (3.6)$$

A densidade relativa nos informa quão próxima da densidade teórica o material estudado se encontra. Por sua vez a densidade teórica é a densidade máxima que um material pode atingir e pode ser obtida através da difratometria de raios X. Ela pode ser definida como a razão entre a massa da célula unitária  $m_c$  e o volume da célula unitária  $V$ , ou seja:

$$\rho_t = \frac{m_c}{V} \quad (3.7)$$

Enquanto o volume da célula unitária pode ser obtido a partir dos resultados de um refinamento estrutural podemos calcular a massa da célula unitária como:

$$m_c = \frac{N \cdot M}{N_a} \quad (3.8)$$

onde  $N$  é o número de átomos presentes na célula unitária,  $M$  é a massa atômica total e  $N_a$  é o número de Avogrado.

A densidade aparente pode ser obtida utilizando o método de Arquimedes e ela representa a razão entre a massa total de amostra e seu volume, e isso inclui os poros presentes. Ela pode ser escrita como [7]:

$$\rho_a = \rho_l \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (3.9)$$

onde  $m_s$  é a massa da amostra em atmosfera livre,  $m_i$  é a massa da amostra imersa em um líquido de densidade  $\rho_l$ .

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das mais importantes e mais utilizadas técnicas para análises microestruturais e químicas de superfície é a microscopia eletrônica de varredura - MEV. Ao utilizar tal técnica podemos obter informações como o tamanho de grão, porosidade, defeitos, morfologia e até mesmo a formação de fases secundárias e composição. Na figura 3.6 podemos

observar um esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura.

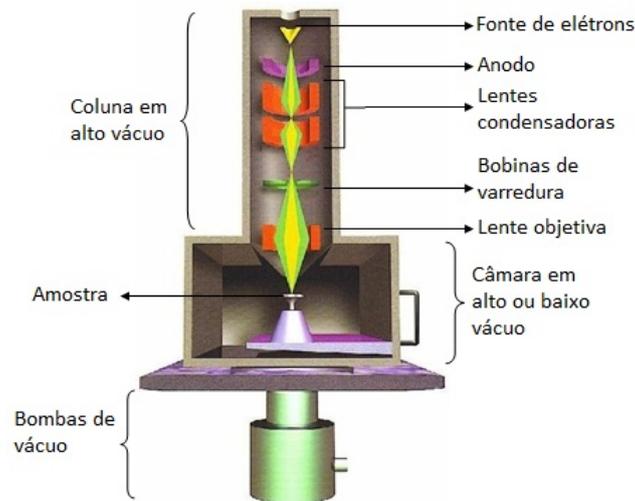


Figura 3.6: Esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. [13]

Em geral no MEV, um feixe de elétrons é gerado pelo aquecimento de um filamento de tungstênio e acelerado através de lentes eletromagnéticas por tensões que variam usualmente de  $1\text{ kV}$  a  $30\text{ kV}$  em uma coluna que é mantida em alto vácuo. As lentes eletromagnéticas tem a função de colimar o feixe de elétrons na amostra. O feixe colimado de elétrons ao atingir a amostra promove diversos tipos de interações, ilustradas na figura 3.7, resultando na produção de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raio X característicos, etc.

Os tipos de interações que ocorrem podem ser classificados como interações elásticas e inelásticas. Os principais espalhamentos responsáveis pela formação da imagem são os elétrons secundários que são resultantes da interação inelástica com os átomos da amostra. Sua emissão depende da topografia da superfície da amostra, essa dependência faz com que as imagens obtidas possuam profundidade de foco. Os elétrons retro-espalhados, por sua vez, são resultantes da interação elásticas com os átomos da amostra. Sua emissão depende diretamente do número atômico dos átomos da superfície da amostra, tal dependência faz com que a energia do feixe principal se reduza ou se mantenha a mesma causando um contraste de tons de cinza nas imagens obtidas possibilitando assim a identificação de diferentes fases presentes na amostra uma vez que a composição das diferentes fases são diferentes e portanto é possível observar uma diferença de contraste [84].

Dois detectores são utilizados para a formação de imagens. O detector utilizado para atrair os elétrons secundários é mantido sobre um potencial positivo e o utilizado para

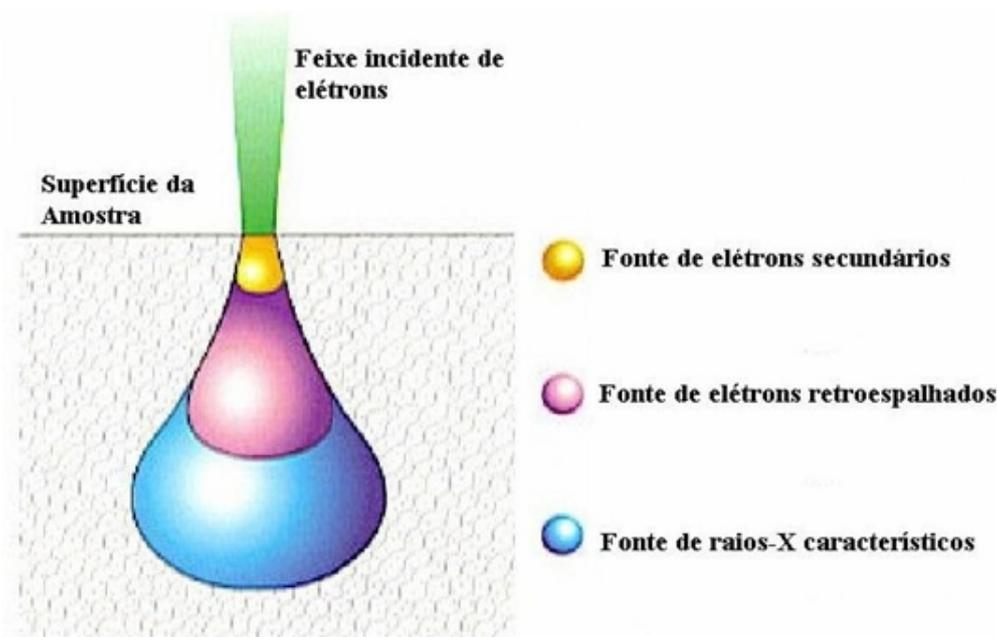


Figura 3.7: Interação de um feixe de elétrons e uma amostra qualquer, destacando a região de formação dos elétrons secundários, retroespalhados e dos raios X característicos. [13]

atrair os elétrons retro-espalhados é posicionado em um local onde o maior número possível de elétrons retro-espalhados possa ser atraído, pois devido ao fato de serem muito energéticos se tornam difíceis de serem capturados. Uma vez que os elétrons são capturados pelos detectores eles produzem uma corrente elétrica que é então amplificada e processada por um software que realiza a construção da imagem.

Outra informação importante que pode ser obtida por MEV é a análise qualitativa e semi quantitativa da composição da amostra utilizando os raios X característicos gerados na interação feixe-amostra. Quando o feixe colide com os átomos da amostra ele remove os elétrons das camadas mais internas dos átomos fazendo com que um elétron de outra camada decaia e então ocorre a emissão de raios X característicos para cada átomo. Por fim é necessário a utilização de um detector de energia dispersiva de raio X (EDX) para a leitura da energia do raio X emitido, que dá o nome a essa técnica [85].

### 3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante - VSM

A escolha de uma técnica apropriada para a realização da caracterização magnética é fundamental e para tal é necessário analisar as técnicas disponíveis, observar suas limitações e funcionamento. Em geral as técnicas utilizadas para realizar medidas magnéticas

se baseiam em 3 métodos distintos [86], sendo eles:

- medindo a força sobre um material imerso em um campo magnético não uniforme;
- medir a indução magnética na vizinhança da amostra;
- através de uma medição indireta de fenômenos que envolvem propriedades magnéticas, como por exemplo o efeito Faraday, efeito Hall, etc.

Cada um dos métodos citados acima possui certas limitações, para esse trabalho escolhemos utilizar uma técnica criada por Simon Foner em 1959 [14] que se enquadra no segundo caso. A magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* - *VSM*) é uma técnica para caracterizar as propriedades magnéticas de compostos de forma rápida, simples e com baixo custo de operação [87], o esquema do aparato utilizado é ilustrado na figura 3.8. Essa técnica consiste em acoplar uma amostra a uma das pontas de uma haste rígida, que por sua vez é acoplada a um dispositivo (1) que a faz oscilar em uma determinada frequência  $f$ , para criar essas oscilações utiliza-se usualmente de um auto-falante (2). Por fim, um campo magnético DC é aplicado perpendicularmente à direção de vibração da amostra. Ao inserir uma amostra à um campo magnético externo

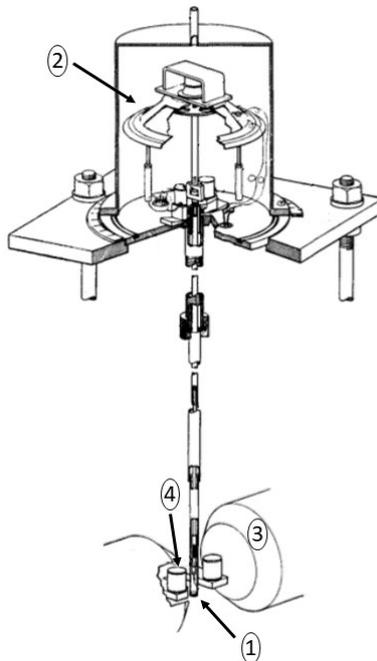


Figura 3.8: Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante onde observa-se a amostra em 1, o auto-falante em 2, a bobina geradora do campo magnético externo em 3 e as bobinas coletoras em 4, adaptado de [14]

ela adquire uma certa orientação magnética fazendo com que seus momentos magnéticos

se alinhem na direção do campo. Quando essa amostra é colocada em movimento ocorre uma variação do fluxo magnético e, por sua vez, essa variação de fluxo induz uma diferença de potencial em bobinas coletoras (4) posicionadas próximas à amostra uma vez que a diferença de potencial induzido oscila com a mesma frequência da excitação, esta condição pode ser utilizada para filtrar o sinal gerado.

Essa detecção de fluxo é feito por bobinas, chamadas de bobinas coletoras (4) e o campo elétrico que é induzido nelas pode ser expresso por [86]:

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (3.10)$$

onde  $\sigma$  é o momento magnético da amostra,  $G$  é uma função dependente da geometria das bobinas coletoras,  $A$  é a amplitude de vibração,  $f$  a frequência de vibração e  $t$  o tempo utilizado na medida. Das variáveis existentes na equação 3.10 podemos controlar algumas delas como, por exemplo, a amplitude e frequência de vibração, e utilizando as bobinas coletoras podemos medir o campo elétrico induzido. Se conhecermos a função  $G$ , podemos utilizar a equação 3.10 para calcular o momento magnético da amostra e ao variar o campo magnético aplicado é possível construir a curva de resposta magnética da amostra.

### 3.6 Resistividade elétrica

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é a capacidade de um material em conduzir corrente elétrica e quanto mais alta ela for mais facilmente a corrente será conduzida. Sabemos que a condutividade é o inverso da resistividade ( $\rho$ ) ou seja [88]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.11)$$

A resistividade é uma propriedade que irá depender do tipo de material utilizado, enquanto a resistência ( $R$ ) depende da forma desse material e a relação entre os dois pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho = R \frac{A}{L} = \frac{V A}{i L} \quad (3.12)$$

onde  $L$  é o comprimento e  $A$  é a área da seção transversal da amostra e  $R$  é dado pela

razão entre a tensão ( $V$ ) aplicada na amostra e a corrente ( $i$ ) induzida por esta tensão aplicada ( $R = V/i$ ) [63].

Para realizar uma medida de resistividade elétrica visualmente se confecciona a amostra em uma geometria que permita considerá-la como um capacitor de placas paralelas e à inserimos em um circuito como o da figura 3.9, onde aplicamos uma determinada tensão constante e medimos a corrente no circuito.

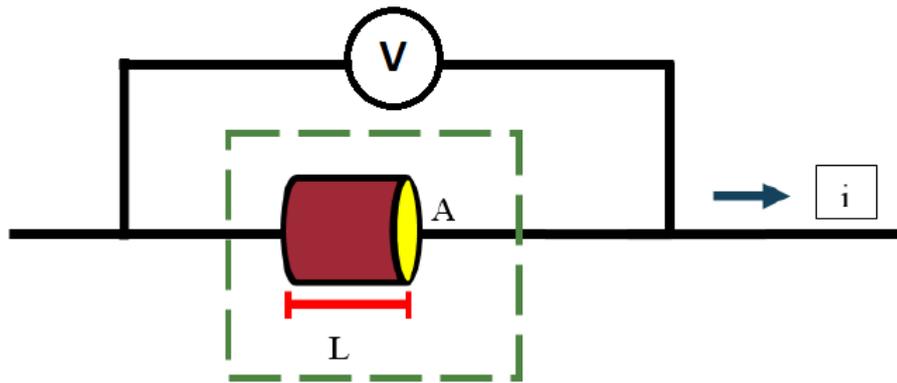


Figura 3.9: Modelo do circuito utilizado para a medida de resistividade [15].

É importante ressaltar que a amostra deverá se encontrar em um dispositivo de isolamento eletromagnético, acústico e com sistema antivibração para evitar influências de fatores externos.

### 3.7 Caracterização dielétrica

A espectroscopia de impedância é uma técnica que pode ser utilizada para realizar a caracterização elétrica de um material, ela consiste em explorar a dependência entre a resposta de um sistema quando este é estimulado por um sinal de frequência variada contido em um certo intervalo e então é analisada a resposta obtida [11].

A técnica da espectroscopia de impedância consiste em fixar eletrodos na amostra e submetê-la a uma diferença de potencial externo alternado na forma de  $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$  que fornece em resposta uma corrente na forma de  $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$ , onde  $\omega$  é a frequência angular dado por  $\omega = 2\pi f$  e  $\phi$  é o ângulo de diferença de fase entre a diferença de potencial e a corrente elétrica [11].

As propriedades elétricas são obtidas a partir de uma série de medidas da impedância complexa ( $Z^*$ ) que leva em consideração a defasagem entre o estímulo dado ao sistema e a sua resposta e pode ser definida como:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{i\phi} \quad (3.13)$$

com  $|Z| = \frac{V_0}{I_0}$ .

A permissividade ( $\epsilon$ ), que é proporcional à capacidade de armazenamento de cargas no material devido à mecanismos de polarização também conhecida como constante dielétrica pode ser escrita como [63]:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (3.14)$$

onde  $\epsilon^*$  é a permissividade complexa que pode ser reescrita como [89]:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (3.15)$$

onde  $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d}$ , com  $\epsilon_0$  sendo a permissividade do vácuo,  $S$  a área dos eletrodos e  $d$  a espessura da amostra.

Assim, reescrevemos a permissividade complexa na seguinte forma:

$$\epsilon^* = \frac{1}{i\omega\epsilon_0 \frac{S}{d} Z^*} \quad (3.16)$$

Lembrando que  $Z^* = Z' + iZ''$  e a partir da equação 3.14 ao separar a parte real e a imaginária obtemos:

$$\epsilon' = \frac{dZ''}{\omega\epsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.17)$$

$$\epsilon'' = \frac{dZ'}{\omega\epsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.18)$$

Ao utilizar a técnica de espectroscopia de impedância obtemos os valores da impedância do material analisado e utilizando as equações 3.17 e 3.18 conseguimos obter os valores da constante dielétrica real e imaginária uma vez que as demais variáveis são conhecidas. Outra informação importante obtida nos informa quanto a dissipação de energia sob a forma de calor devido ao movimento de cargas durante a polarização, ela pode ser obtida

tomando a razão entra a parte imaginária e a real da constante dielétrica e pode ser escrita como [63]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.19)$$

### 3.8 Histerese ferroelétrica

Ao aplicar um campo elétrico externo oscilante em um material ferroelétrico ele pode se comportar de diversas formas distintas e para conseguir estudar esse comportamento é necessário adquirir a curva de histerese ferroelétrica desse material. Em geral se utiliza de um circuito *Sawyer-Tower*, representado na figura 3.10, para determinar tal curva.

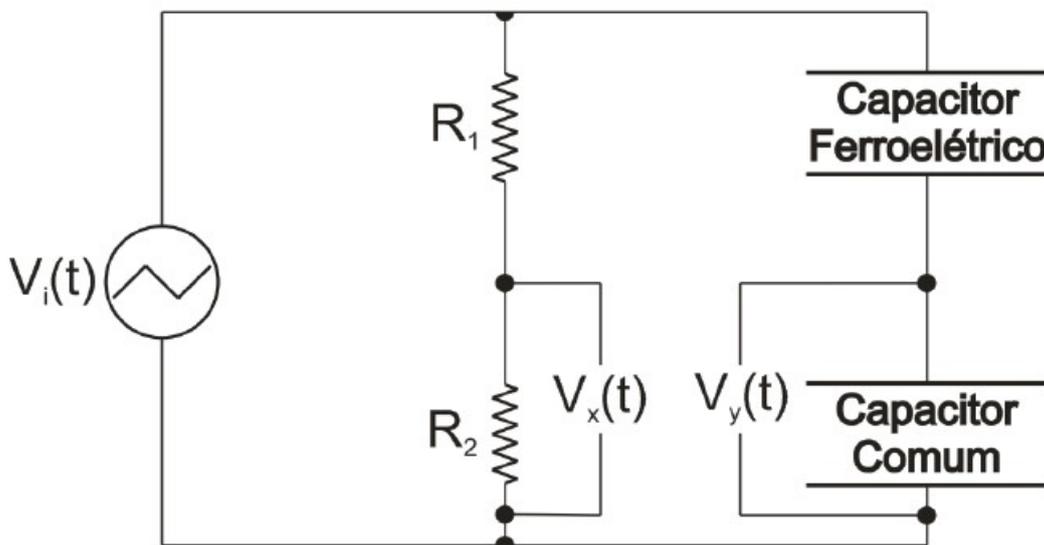


Figura 3.10: Representação do circuito *Sawyer-Tower* [7]

O circuito *Sawyer-Tower* consiste em uma parte capacitiva e outra parte resistiva, ambas ligadas em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão. Na parte resistiva há duas resistências ( $R_1$  e  $R_2$ ) ligadas em série.  $R_1$  é altamente resistiva e é utilizada para simular o efeito de corrente de deslocamento através de uma amostra ferroelétrica de resistência finita, já  $R_2$  possui baixa resistência possibilitando a medida da tensão de saída  $V_x(t)$  que por sua vez é proporcional ao campo  $E(t)$  aplicado sobre a amostra. A parte capacitiva possui dois capacitores ( $C_f$  e  $C_c$ ) ligados em série entre si.  $C_f$  é a representação da amostra na forma de um capacitor ferroelétrico, a tensão de saída  $V_y(t)$  é medida sobre um capacitor comum de referência ( $C_c$ ) e  $V_y(t)$  é proporcional à polarização  $P(t)$  presente na amostra.

Quando  $V_i(t)$  (a tensão de entrada da fonte) é nula, as tensões medidas  $V_x(t)$  e  $V_y(t)$  também serão nulas. Conforme a tensão  $V_i(t)$  é aumentada  $V_x(t)$  e  $V_y(t)$  aumentarão de forma proporcional a resposta dos resistores ( $R_1$  e  $R_2$ ) e do capacitor ferroelétrico ( $C_f$ ). E ao remover a tensão  $V_i(t)$  as tensões de saídas observadas serão proporcionais à polarização remanescente no capacitor ferroelétrico [90].

Como já vimos que os capacitores  $C_f$  e  $C_c$  estão ligados em série entre si, podemos escrever a carga  $Q$  da seguinte forma:

$$Q = C_f V_f = C_c V_y \quad (3.20)$$

Devido a presença do dielétrico podemos escrever a polarização  $P$  como:

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{C_c V_y}{A} \quad (3.21)$$

onde  $A$  é a área da amostra.

Por sua vez o campo elétrico é proporcional à tensão  $V_x(t)$  e podemos calcular  $E(t)$  a partir da seguinte equação:

$$E(t) = \frac{R_2 V_x(t)}{R_1 d} \quad (3.22)$$

sendo  $d$  é a espessura da amostra.

# Capítulo 4

## Procedimentos experimentais

No decorrer desse trabalho foram utilizadas diversas técnicas para a confecção e caracterização das amostras, esse capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos técnicos e materiais utilizados para a produção e caracterização das amostras obtidas.

### 4.1 Preparação das amostras

#### 4.1.1 Moagem em altas energias

Os pós cerâmicos de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  foram preparados a partir da mistura estequiométrica de óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  (Alfa Aesar, pureza analítica 99,979%), óxido de ferro  $Fe_2O_3$  (Alfa Aesar, pureza analítica 99,945%) e óxido de lantânio  $La_2O_3$  (Vetec, pureza analítica 99,99%). A massa dos precursores foi aferida em uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUW220D,  $10^{-5}g$ ) e os pós foram posteriormente homogeneizados em almofariz de ágata.

Após a conclusão da homogeneização, a mistura dos precursores foi colocada em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com esferas de 3 mm de aço-cromo, a razão entre a massa de esfera e massa de amostra utilizada foi de 30 : 1, tais parâmetros de moagem foram escolhidos baseados nos resultados de trabalhos realizados pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá [84].

Para realizar a moagem foi utilizado um moinho de movimento planetário da marca *Retsch* (PM - 100) com velocidade de rotação de 400 *RPM* durante 12 horas com intervalos de 10 *min* a cada 1 hora de moagem. Os parâmetros de moagem foram escolhidos com

o intuito de obter pós cerâmicos monofásicos e com tamanho de partícula reduzido e foram baseados nos parâmetros obtidos em trabalhos realizados pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá [84].

### 4.1.2 Compactação, conformação e tratamento térmico

Os pós obtidos durante o processo de moagem foram conformados a frio em formato de disco com 20 *mm* de diâmetro por 3 *mm* de espessura. O método de sinterização utilizado foi o de *fast firing*, com o intuito de minimizar a volatilização do *Bi* e a formação de fases secundárias [91]. Para tal foi utilizado um forno do tipo mufla previamente aquecido à 875 °C onde a amostra conformada é inserida no forno diretamente em 875 °C, de forma à submetê-la à uma alta taxa de aquecimento. Após o equilíbrio térmico ser atingido, a amostra permanece 1 minuto em 875 °C para em seguida ser retirada do forno e resfriada rapidamente à temperatura ambiente, submetendo-a assim à um choque térmico [91]. Para permitir a realização do processo de criomoagem foi necessário pulverizar novamente as pastilhas obtidas durante a sinterização até se obter um pó homogêneo.

### 4.1.3 Criomoagem

Para a criomoagem foi utilizado o moinho de movimento planetário da marca *Retsch* (PM - 100), a amostra foi macerada e disposta em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com esferas de 5 *mm* de aço-cromo na razão de massa de esfera para massa de amostra de 20 : 1, tais parâmetros de moagem foram escolhidos baseados nos resultados de trabalhos realizados pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá [84]. Em seguida o vaso de aço foi posto em uma célula adaptada para moagens em temperaturas criogênicas, o qual foi desenvolvido pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá. Para o resfriamento foi utilizado nitrogênio líquido que foi inserido dentro do vaso adaptado, e a temperatura foi monitorada por um termopar do tipo K situado na parede externa do vaso de moagem de aço. Após a confirmação da termalização ( -166 °C) a moagem foi realizada em ciclos de 15 minutos à 250 *RPM* onde no fim de cada ciclo ocorreu a reposição no nitrogênio perdido. Os ciclos de moagem são repetidos até que se acumule o tempo de moagem desejado, no caso deste trabalho as moagens foram conduzidas até ser atingido 150 minutos de criomoagem.

#### 4.1.4 *Spark Plasma Sintering* - SPS

O equipamento utilizado para realizar a sinterização por *Spark Plasma* é um SPS Syntex (modelo SPS-1020) instalado nas dependências do Grupo de Materiais Ferrícos da Universidade Federal de São Carlos (GMF-UFSscar). Após a conclusão da criomoagem o pó foi inserido em um molde cilíndrico de grafite de 10 mm de diâmetro interno, para evitar o contato entre a amostra e o molde são utilizadas folhas de grafite nas paredes internas do molde e na superfícies dos pistões. Além de impedir o contato da amostra com o molde, o grafite auxilia no contato elétrico e facilita a retirada da amostra após a conclusão do processo de sinterização.

No molde cilíndrico de grafite foi colocado 1,2 g de amostra. Após inserido na câmara de sinterização, a mesma foi evacuada até atingir baixo vácuo e então submetida à rotina de sinterização. Seguindo esses procedimentos, quatro amostras foram sinterizadas, com os seguintes patamares de temperatura: 625 °C, 650 °C, 675 °C e 700 °C, todas as amostras foram aquecidas a uma taxa de 250 °C/min, submetidas à pressão de 60 MPa. As amostras permaneceram 5 minutos no patamar e resfriaram a uma taxa de aproximadamente 200 °C/min até atingirem 300 °C, sendo a pressão mantida constante durante o processo de resfriamento.

#### 4.1.5 Tratamento térmico em atmosfera de O<sub>2</sub>

Após a obtenção das amostras sinterizadas por *Spark Plasma* as mesmas foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera rica em O<sub>2</sub>. Tal processo foi realizado pois as grandes correntes presentes no processo de SPS causam uma grande perda de oxigênio presente na amostra [92]. Para realizar esse tratamento foi utilizado uma célula especial desenvolvida pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá que consiste em uma câmara de metal dentro da qual a amostra é inserida, em seguida essa câmara é lacrada e preenchida de oxigênio a uma pressão de 10 psi, em seguida esta foi submetida à tratamento térmico em um forno resistivo aquecido a taxa de 5 °C/min até atingir o patamar de 200 °C no qual permaneceu por 24 horas.

## 4.2 Caracterizações Estruturais

### 4.2.1 Medidas de densidade

Para verificar a efetividade do processo de sinterização por *Spark Plasma*, no que se refere à densificação dos corpos cerâmicos, foi utilizado o método de Arquimedes para determinar a densidade aparente total por empuxo. Para cada amostra foram realizadas 3 medidas e considerou-se a média aritmética para a determinação da densidade, o valor da densidade teórica foi retirada da ficha COD 164839 da base de estruturas cristalinas do ICSD. Por fim a densidade relativa foi calculada a partir dos valores obtidos para a densidade aparente total e o valor teórico de densidade.

### 4.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X presentes nesse trabalho foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), com radiação  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ) presente nas instalações do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, e um difratômetro Bruker modelo D8 Advance com radiação  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ) e detector linear PSD. Medidas à temperatura ambiente no modo contínuo com velocidade de  $0,5 \text{ graus/min}$ , no intervalo de  $20^{\circ}$  à  $80^{\circ}$  foram feitas para identificação de fase. As medidas utilizadas para os cálculos de tamanho de cristalito e micro *strain*, foram, por sua vez, conduzidas de forma a se obter picos bem definidos, ou seja, com baixo ruído e alta intensidade nos picos.

### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microestrutura dos pós e corpos cerâmicos obtidos no decorrer do trabalho foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI (QUANTA -250) e em um microscópio eletrônico de varredura de feixe duplo *Thermo Scientific™ Scios™ DualBeam™*, localizados no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). Para a preparação das amostras, os pós foram dispersos em uma solução de acetona utilizando um sonicador de ponta durante 5 minutos. Em seguida foi utilizado um porta amostra metálico com uma camada de mica sobre a qual foi depositada tal solução. Por fim, depositou-se uma fina camada de ouro com o intuito

de evitar o acúmulo de cargas na superfície da amostra. Procedimento semelhante foi utilizado para a preparação das amostras cerâmicas, com a diferença de não ser necessário dispersar a amostra em uma solução de acetona, assim as amostras cerâmicas foram fixadas no porta amostra utilizando fita adesiva dupla face de carbono.

## 4.3 Caracterização Magnética

### 4.3.1 Magnetometria de amostra vibrante - VSM

Para analisar a resposta/comportamento magnético em função do campo magnético dos materiais confeccionados foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM). O sistema consiste em um eletroímã GMW 3473-70A responsável por gerar o campo magnético externo. Para promover a vibração da amostra é utilizado um auto-falante conectado a um gerador de sinais Agilent 33210A e um *Lock-In* SRS830 é utilizado para a detecção do sinal induzido nas bobinas coletoras, sendo todos controlados via computador bem como a coleta de dados.

Ao iniciar o sistema este é calibrado utilizando uma amostra já conhecida de Níquel metálico puro, em seguida é colocada a amostra a ser estudada e essa é posta a oscilar a 45 *Hz*. A intensidade do campo magnético e a magnetização são registrados após um período de 30 segundos, depois do qual é feita uma pequena variação no campo magnético estático, e após 30 segundos, é feita uma nova aquisição dos dados. As análises foram conduzidas no intervalo de  $-15 \text{ kOe}$  à  $15 \text{ kOe}$ .

## 4.4 Caracterizações Elétricas

### 4.4.1 Espectroscopia de impedância

As amostras obtidas pelo processo de sinterização por *Spark Plasma* são em formas de pastilhas cilíndricas de aproximadamente 1 *mm* de espessura, para as caracterizações dielétricas é necessário que a amostra se comporte como um capacitor de placas paralelas e para isso foram aplicados eletrodos de ouro nas superfícies das mesmas, utilizando a técnica de *Sputtering*. A espectroscopia de impedância foi realizada utilizando uma ponte

RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A) e as medidas foram feitas à temperatura ambiente em um intervalo de frequências de 20  $Hz$  à 2  $MHz$ .

#### 4.4.2 Resistividade Elétrica DC

Para realizar as medidas de resistividade as amostras foram preparadas da mesma forma do procedimento descrito na seção 4.4.1, em seguida foram colocadas, uma a uma, em uma câmara de isolamento eletromagnético e acústico dotado de um sistema antivibração. O equipamento utilizado para aplicar a tensão DC foi um gerador de funções Agilent E33210A configurado no modo DC de forma a aplicar 3  $V$  de tensão sobre a amostra. Para a aquisição dos dados foi utilizado um eletrômetro Keithley 6514, o intervalo de tempo de aquisição foi de 10 segundos entre cada ponto, totalizando um tempo de medida de 5000 segundos.

#### 4.4.3 Medida Ferroelétrica

As amostras utilizadas para a obtenção das curvas de histerese ferroelétrica foram as mesmas utilizadas para as medidas de espectroscopia de impedância e resistividade elétrica. Para realizar as medidas foi utilizado um sistema como o ilustrado na figura 4.1, composto por um computador para o processamento dos dados, um gerador de funções Agilent 33220A para alimentar o sistema com um sinal elétrico de frequência e amplitude controlada, o qual é amplificado utilizando uma fonte amplificadora de tensão TRek 610E. Para aquisição do sinal utilizou-se um osciloscópio Agilent DSO3302A. O resistor  $R_1$  presente no circuito apresentado na figura 4.1 é uma associação em série de dois resistores de 10  $M\Omega$  cada, que juntamente com o resistor  $R_2$  formam um circuito divisor de tensão de forma que a alta tensão aplicada sobre a amostra possa ser monitorada. O resistor  $R_2$  pode ser comutado (10  $k\Omega$ , 100  $k\Omega$  ou 1  $M\Omega$ ) de forma a ajustar a amplitude da tensão lida no ramo 1. Para o ajuste no ramo 2 é utilizado o capacitor  $C_0$  que é uma comutação selecionável entre capacitores de 6  $pF$ , 100  $nF$ , 470  $nF$  e 1  $\mu F$ . As medidas foram realizadas em 5  $Hz$  e o campo elétrico máximo aplicado variou de acordo com a resistência das amostras.

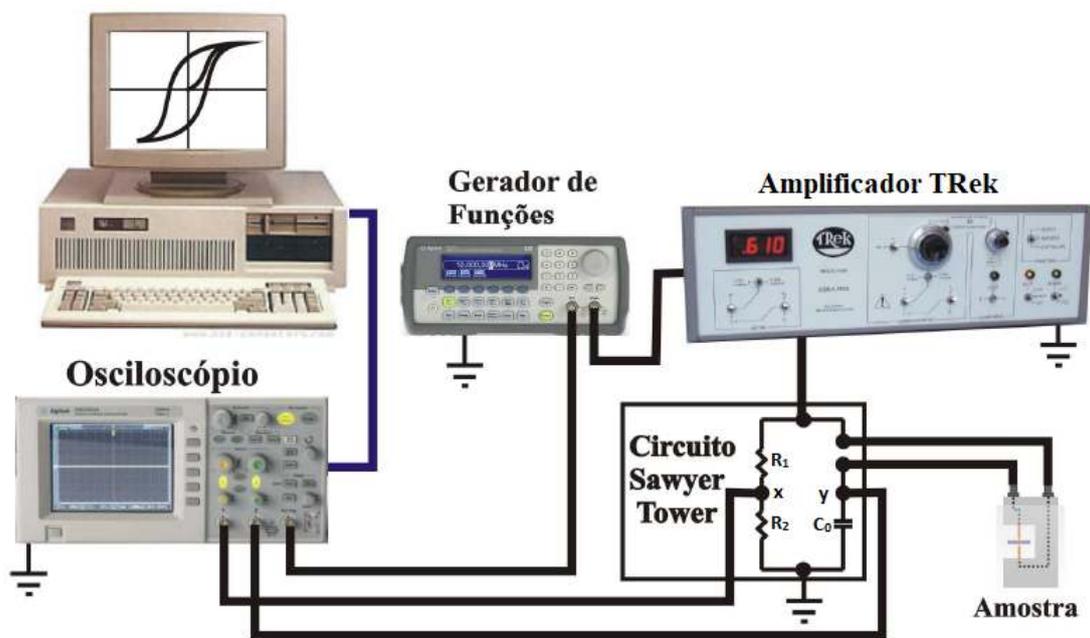


Figura 4.1: Diagrama do sistema utilizado para a medida ferroelétrica [16].

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

No decorrer desse capítulo serão apresentados os resultados e análises das caracterizações das amostras cerâmicas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  obtidas empregando as técnicas de moagem em alta energia, sinterização rápida, criomoagem e densificadas utilizando sinterização por *Spark Plasma*.

### 5.1 Obtenção do pó cerâmico de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$

Os pós cerâmicos de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  (BLFO) foram obtidos utilizando os procedimentos descritos na seção 4.1. A figura 5.1 apresenta o difratograma da amostra cerâmica em pó para diferentes tempos de criomoagem. A fase principal que aparece em todos os estágios foi indexada utilizando a simetria romboedral, grupo espacial  $R3c$  (de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD<sup>1</sup> Nº 164839). Ao analisar os difratogramas observam-se picos de difração que não correspondem a ficha utilizada indicando a presença de ao menos uma fase secundária.

Durante as tentativas de indexar as fases secundárias descobriu-se a presença de três fases distintas que aparecem em todos os estágios de criomoagem. A fase identificada na figura 5.1 como sendo  $\gamma - Bi_2O_3$  é de difícil caracterização uma vez que ela é isoestrutural com o composto  $Bi_{25}FeO_{40}$  o que as tornam facilmente confundíveis [93, 94]. Independentemente da real correspondência dessa fase,  $Bi_{25}FeO_{40}$  ou  $\gamma - Bi_2O_3$ , ela claramente é uma fase rica em bismuto e portanto se espera que ocorra uma fase rica em ferro. Observa-se na região próxima a  $33^\circ$  o pico principal de uma fase rica em ferro indexada

---

<sup>1</sup>Inorganic Crystal Structure Database disponível em [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_home.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html)

como  $Fe_2O_3$  de simetria romboedral, grupo espacial R-3c (em acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD Nº 082136). A terceira e última fase identificada nos difratogramas está marcada na figura 5.1 como  $Pnam$ , esta se refere à fase ortorrômbica do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  pertencente ao grupo espacial  $Pnam$  (de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD Nº 187232).

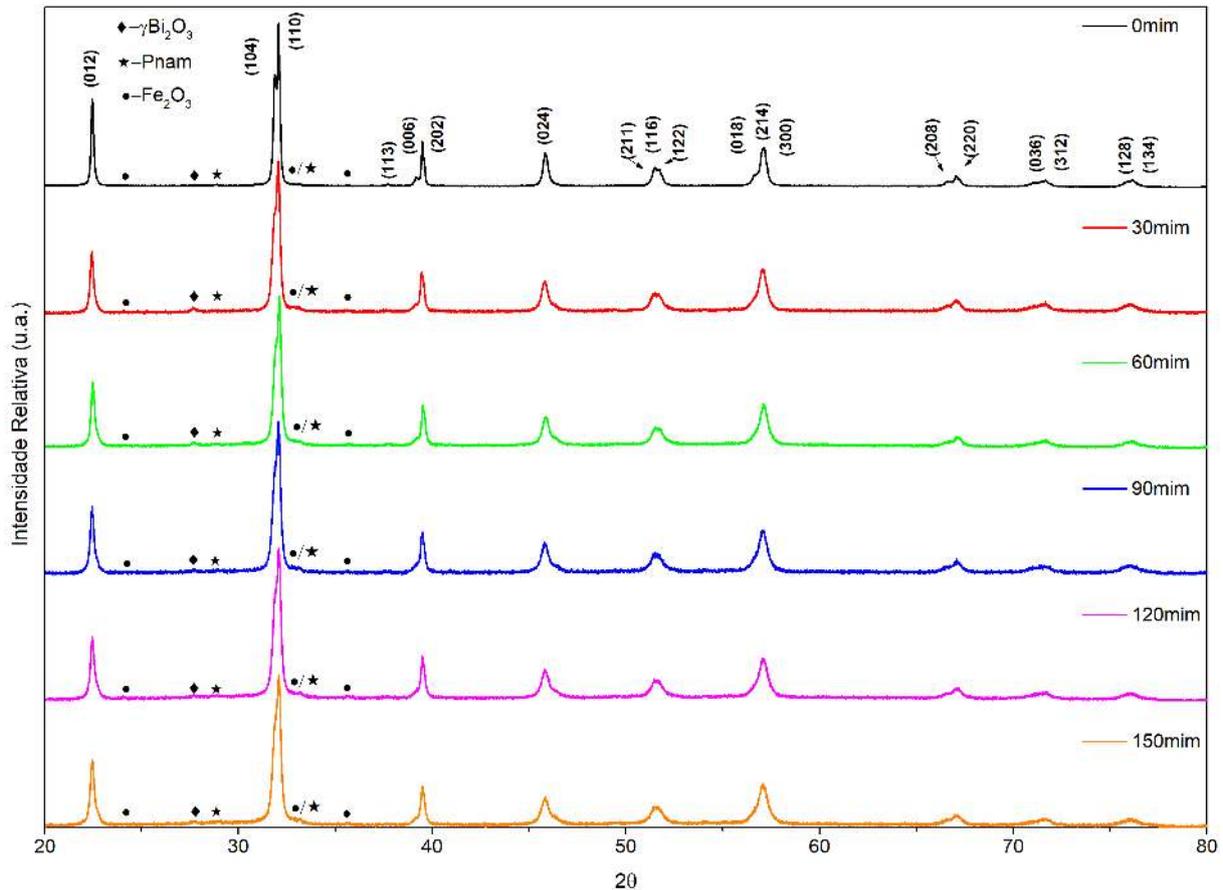


Figura 5.1: Resultados da difração de raio X para os pós cerâmicos de  $Bi_{0.85}La_{0.15}FeO_3$  em diferentes tempos de criomoagem, indicando os planos cristalográficos da fase principal e indexando as fases secundárias presentes.

Na literatura existe uma grande discussão quanto a transições de fases estruturais observadas na dopagem por terras raras da ferrita de bismuto [4, 47, 49, 54, 55, 95, 96]. Existem diversos estudos que indicam uma transição de fase romboédrica polar para uma fase ortorrômbica não polar com uma concentração de 15% de lantânio [4, 5, 54, 95, 96]. A coexistência dessas duas fases é reportada na literatura em diversas faixas de dopagem, por exemplo,  $0,05 \leq x \leq 0,4$  proposto por Suresh et al. [55],  $0 \leq x \leq 0,2$  proposto por Yin et al. [56],  $0,1 \leq x \leq 0,2$  proposto por Zhang et al. [48] e diversas outras faixas de dopagem que não incluem a dopagem utilizada nesse trabalho. Os trabalhos citados

acima indicam que a fase ortorrômbica presente é pertencente ao grupo espacial  $Pnam$ , mas Bielecki et al. observou que as simetrias  $Pbam$  (antipolar) e  $Pnam$  (não polar) são difíceis de serem diferenciadas devido a um arranjo estrutural atômico parecido e um padrão de difração muito parecido [49]. Sabendo disso é necessário analisar com maior cuidado os resultados dos trabalhos encontrados na literatura quando estes apresentam a existência de uma dessas fases.

Uma vez que a identificação de uma fase secundária a partir de um único pico traz grandes incertezas, as simulações realizadas, apresentadas na figura 5.2, tem o intuito de auxiliar na identificação de possíveis sobreposições permitindo uma melhor análise dessa fase. Foi realizada uma simulação do difratograma do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  na fase romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ) e na fase ortorrômbica (grupo espacial  $Pnam$ ) utilizando o software *FullProf* juntamente com as fichas cristalográficas do banco de dados do ICSD de Nº164839 e Nº187232, os difratogramas obtidos são apresentados na figura 5.2 para serem contrastadas com os resultados experimentais (150 minutos de criomoagem).

O pico identificado como pertencente à simetria ortorrômbica na amostra estudada está em aproximadamente  $29^\circ$  e ao analisar a figura 5.2 nota-se que esse pico não é o de maior intensidade, mas ao analisar os picos mais intensos das fases romboédrica e ortorrômbica observa-se que há sobreposição deles, dessa forma pode-se afirmar que esse pico presente próximo a  $29^\circ$  pertence a simetria ortorrômbica, logo a amostra apresenta a coexistência das fases romboédrica ( $R3c$ ) e ortorrômbica ( $Pnam$ ). A presença da fase ortorrômbica não polar ( $Pnam$ ) deve influenciar na resposta elétrica do material, uma vez que uma quantidade menor do material pertence a fase polar ( $R3c$ ).

Dois picos pertencentes a fase ortorrômbica, em aproximadamente  $29^\circ$  e  $33^\circ$ , estão presentes no difratograma obtido, o primeiro foi o pico que levantou a suspeita da coexistência de fase e o segundo, em  $33^\circ$ , coincide com o pico mais intenso de uma fase rica em ferro, essa fase de ferro possui outros dois picos presentes no difratograma, localizados em  $35^\circ$  e  $24^\circ$ . O pico presente em  $35^\circ$  também coincide com um dos picos menos intensos da fase ortorrômbica, mas há picos com intensidade menores pertencentes a essa fase que não se encontram presentes no difratograma, dessa forma é possível concluir que os picos presentes em  $24^\circ$ ,  $33^\circ$  e  $35^\circ$  pertencem a fase de ferro e no pico de  $33^\circ$  há uma superposição com o pico da fase ortorrômbica. Tentativas de confirmar a existência dessa fase rica em ferro serão apresentadas mais adiante via microscopia eletrônica de varredura e EDS.

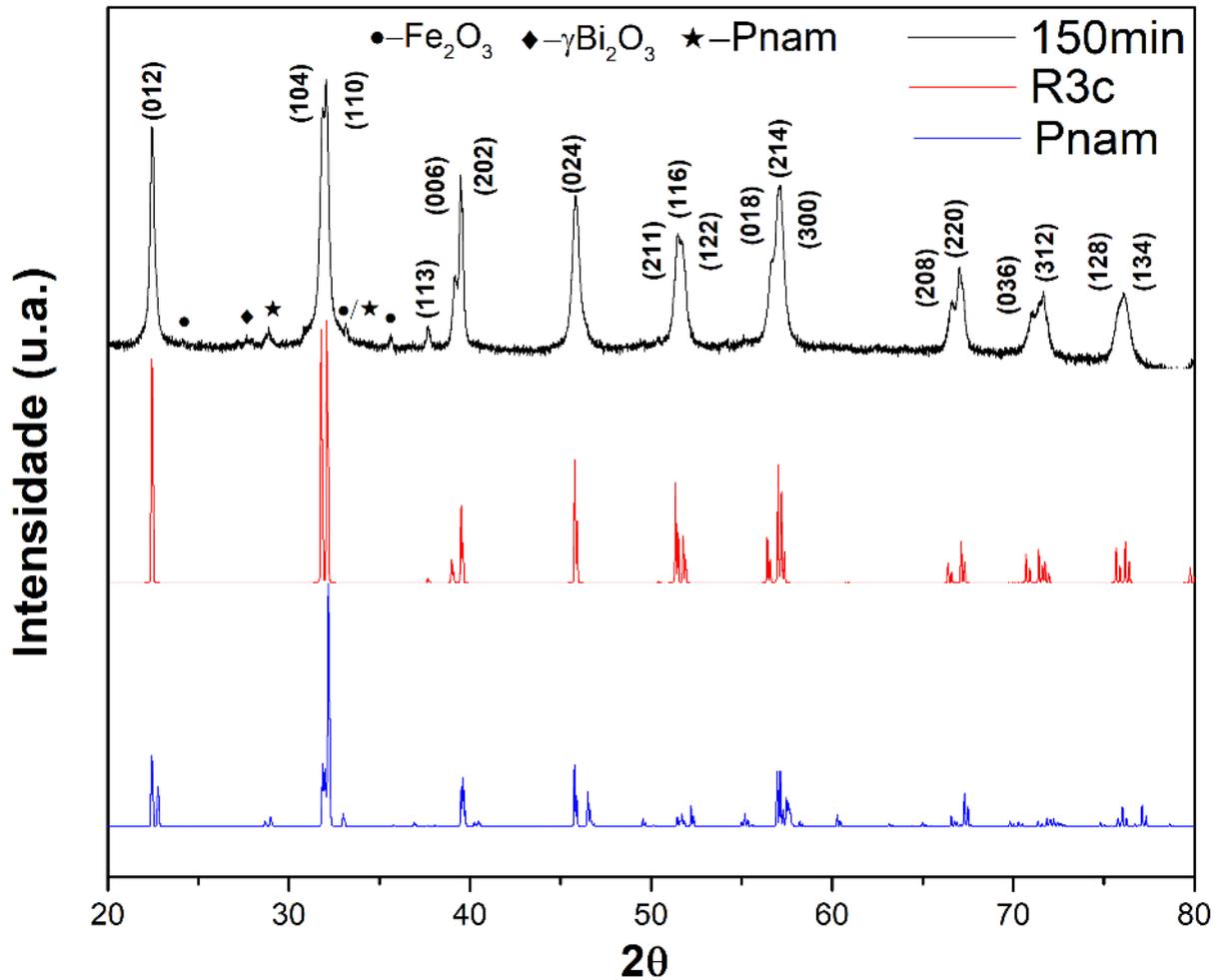


Figura 5.2: Comparação do difratograma da amostra de 150 minutos de criomoagem com as simulações dos difratogramas das fases *R3c* e *Pnam* do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ .

A largura dos picos de difração traz consigo informações importantes como o tamanho de cristalito e micro *strain* que tem papel fundamental nas propriedades físicas do material. O alargamento dos picos de difração ocorre em geral por três razões: diminuição do tamanho de cristalito, aumento do micro *strain* e efeitos instrumentais [12]. A amostra estudada apresenta a coexistência das fases ortorrômbica e romboédrica, ou seja, há domínios de simetria romboédrica e domínios de simetria ortorrômbica. Cada domínio tem um tamanho médio de cristalito e um valor de micro *strain* próprio, mas no difratograma observa-se a sobreposição dos picos de difração das fases.

O método de Williamson-Hall utiliza da largura dos picos de difração para obter informações referentes ao tamanho de cristalito e micro *strain* do sistema estudado. Tentativas de utilizar o método de Williamson-Hall foram conduzidas mas não foram bem sucedidas. Atribuiu-se a falha ao utilizar o método de Williamson-Hall ao fato de que ao

medir a largura de um dos picos obtidos temos contribuições de ambas as simetrias para o alargamento desse pico. Uma possível alternativa seria realizar um refinamento Rietveld do difratograma obtido de modo a determinar a proporção entre as fases romboédrica e ortorrômbica, fazer uma deconvolução de picos e então obter o alargamento dos picos de cada uma das fases. Tentativas de realizar o refinamento Rietveld foram realizadas mas não proporcionaram resultados satisfatórios, atribui-se a falha dessas tentativas a qualidade dos difratogramas utilizados, assim análises de difração de raios X de alta resolução estão entre as perspectivas de estudo.

Dias et al. [58] obtiveram amostras monofásicas de  $BiFeO_3$  por criomoagem e reportaram o comportamento do tamanho de cristalito, micro *strain* e magnetização para diferentes tempos de criomoagem. Os autores observaram que para as esferas de 5  $\mu m$ , as mesmas utilizadas neste trabalho, o tamanho de cristalito diminui de forma drástica até 2,5 horas e de forma mais lenta até o tempo de 7,5 horas para depois se manterem no mesmo valor, próximo a 30  $nm$ . Por outro lado, o micro *strain* aumenta durante todo o processo de criomoagem [58], sendo este o resultado da criação de defeitos na rede. Espera-se assim que o mesmo tipo de comportamento ocorra para a amostra estudada nesse trabalho uma vez que o mesmo processo de síntese foi seguido.

Como não obteve-se sucesso ao utilizar o método de Williamson-Hall para determinar o tamanho médio de cristalito e micro *strain*, foi utilizada a equação de Scherrer modificada para obter uma estimativa do comportamento do tamanho médio de cristalito e micro *strain* em função do tempo de criomoagem. A figura 5.3 traz esse comportamento, lembrando que os valores nela apresentados não são tão precisos quanto os valores que se pode obter ao utilizar a técnica de Williamson-Hall, uma vez que a análise via equação de Scherrer se utiliza de apenas um único pico de difração para ser realizado, enquanto por Williamson-Hall são utilizados vários picos de forma à obter uma melhor análise estatística.

Na figura 5.3 observa-se um comportamento semelhante com o obtido por Dias et al. [58]. No início do processo de criomoagem se observa uma redução acentuada, de 90  $nm$  para 53  $nm$ , no tamanho de cristalito seguida por uma diminuição mais suave e, para tempos próximos a 150 minutos, apresenta uma tendência a se estabilizar em valores próximos a 42  $nm$ . Para o micro *strain* nota-se um aumento drástico no início do processo de criomoagem seguido por um aumento suave, até o tempo de 150 minutos, atingindo

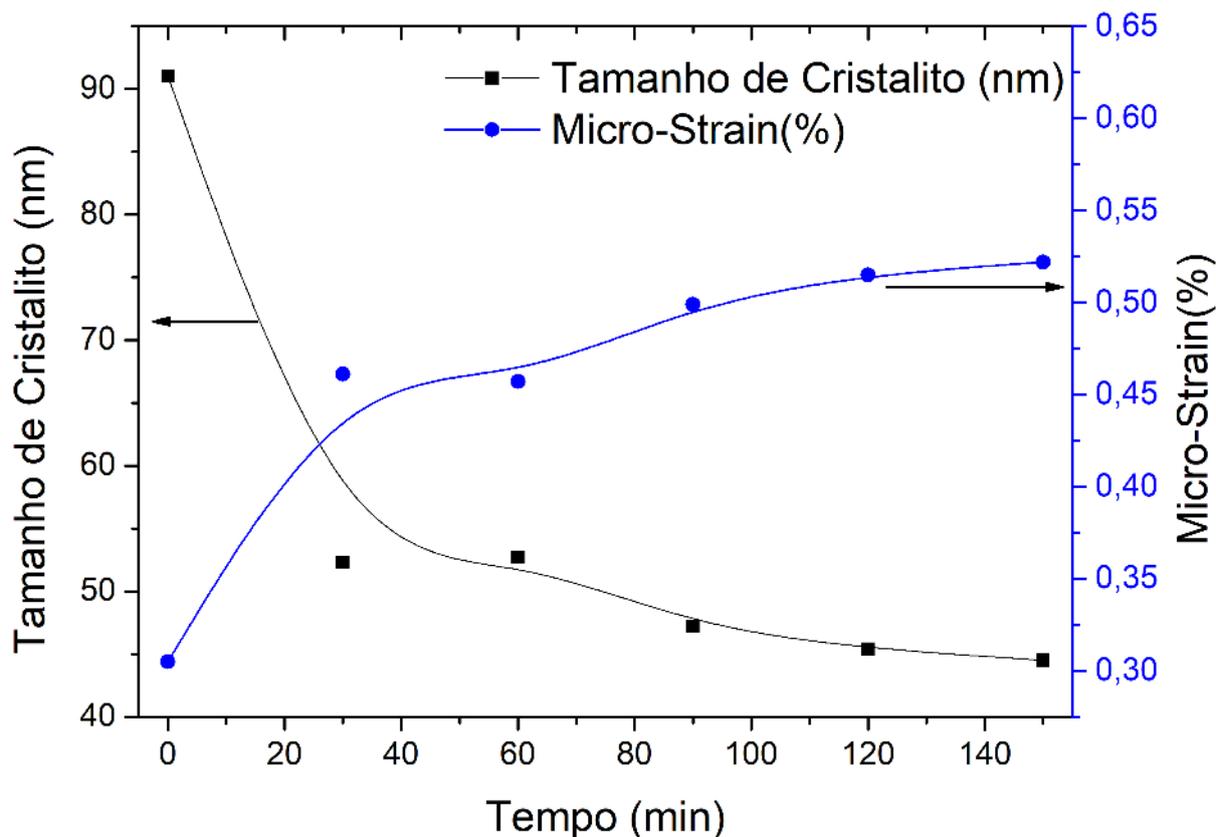


Figura 5.3: Comportamento do tamanho médio de cristalito e micro *strain* em função do tempo de criomoagem para o composto  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ .

valores de até 0,52%.

### 5.1.1 Características micro estruturais do pó em função do tempo de criomoagem

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para as amostras nos diferentes estágios de criomoagem. A amostra como um todo é composta por grandes aglomerados de partículas no qual a identificação de partículas individuais é difícil, esse comportamento é apresentado na figura 5.4 e se repete para todos os tempos de criomoagem. A existência desses aglomerados de partículas impossibilita a realização de um histograma de sua distribuição de tamanho de partículas.

Em especial a amostra de BLFO-CRIO-0, ou seja, a amostra que não passou pelo processo de criomoagem, não apresenta um formato claro quanto às partículas que compõem o aglomerado, a figura 5.5(a) apresenta um dos aglomerados presentes na amostra de BLFO-CRIO-0 no qual não é possível identificar as partículas que o compõem. Ao se

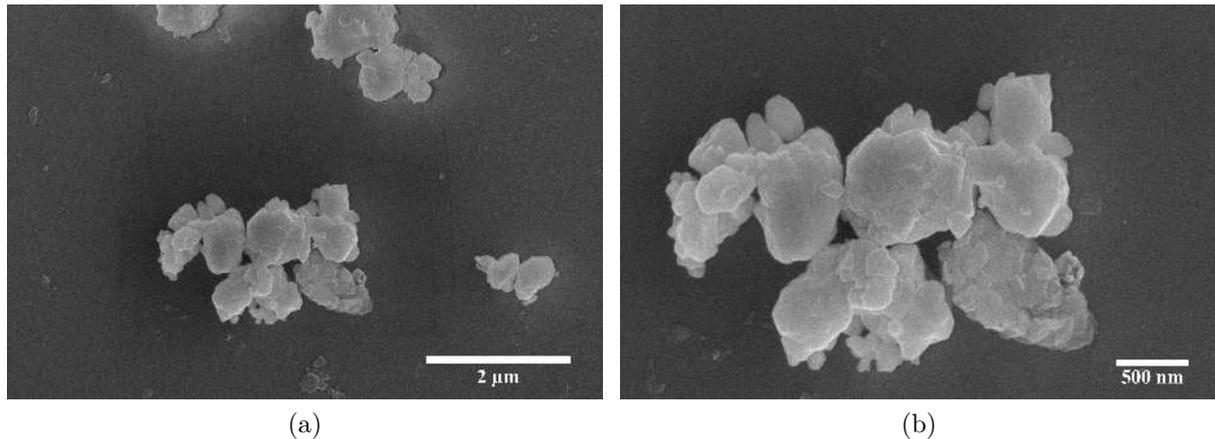


Figura 5.4: Micrografias em diferentes magnificações da amostra de 30 minutos ilustrando o comportamento dos aglomerados presentes em todas as amostras.

iniciar o processo de criomoagem observa-se que a morfologia das partículas que compõem os aglomerados passam a apresentar um aspecto mais granular, ou seja, as partículas que os formam passam a ser mais claramente distinguíveis, de forma que se torna possível observar que os aglomerados são formados por partículas de morfologia preferencialmente esférica soldadas umas às outras. A figura 5.5 apresenta as micrografias obtidas para todas as amostras onde o comportamento descrito acima pode ser observado.

A morfologia presente nas amostras criomoídas é decorrente do processo de moagem em alta energia e temperatura criogênica que em um primeiro momento é capaz de reduzir as partículas para a escala nanométrica mas no caso da ferrita de bismuto também faz com que elas se soldem a frio formando agregados nanoestruturados devido a energia envolvida no processo de moagem juntamente com a alta reatividade das nanopartículas [84]. Esse tipo de microestrutura dificulta uma análise quantitativa mais detalhada quanto ao tamanho de partícula, uma vez que, é facilmente confundível uma partícula com a sua vizinha pois sua interface não é clara.

Apesar da análise do tamanho de partículas se mostrar inviável, observa-se que para a amostra de BLFO-CRIO-30 é possível notar a quebra dos grandes aglomerados presentes anteriormente, eles passam agora a assumir um tamanho que varia de  $5 \mu m$  até  $300 nm$ , as partículas que os formam também diminuem de tamanho, onde é possível encontrar partículas variando de tamanhos entre  $200 nm$  à  $50 nm$ .

As demais amostras apresentam uma morfologia muito semelhante à da amostra de BLFO-CRIO-30 e as diferenças no tamanho de aglomerado e no tamanho das partículas que os compõem são mínimas, indicando que essas diferenças podem ser apenas locais.

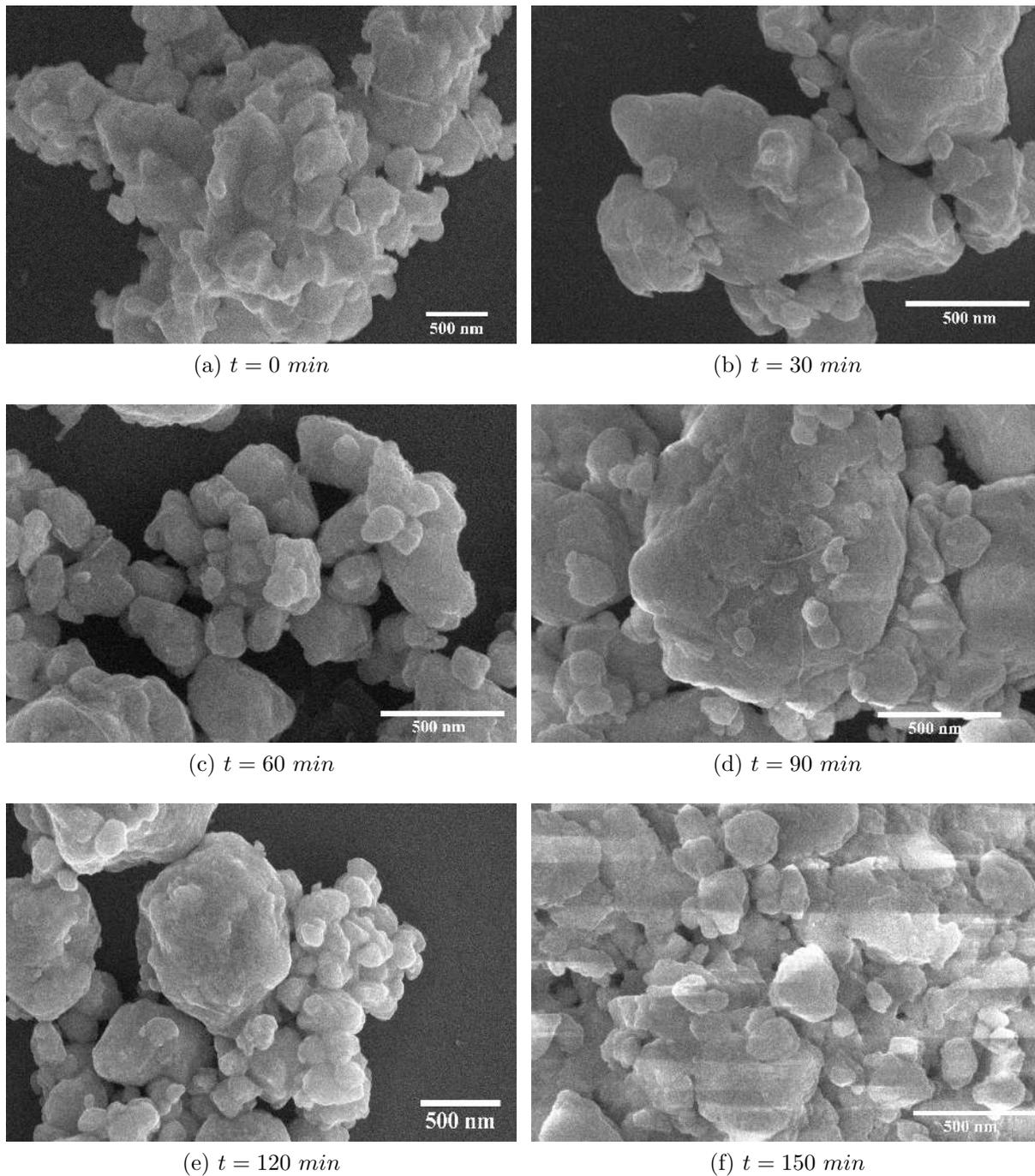


Figura 5.5: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras criomoídas em forma de pó de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  com tempo moagem total de (a) 0 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 90 minutos, (e) 120 minutos e (f) 150 minutos.

Uma microestrutura semelhante é encontrada para partículas de ferrita de bismuto obtidas por criomoagem por Volinstem et al. [84].

### 5.1.2 Caracterização magnética dos pós cerâmicos

A figura 5.6 apresenta as respostas de magnetização em função do campo magnético externo, analisadas a temperatura ambiente, das amostras de pó cerâmico de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  para diferentes tempos de criomoagem. Inclui-se também na figura 5.6, para comparação, a resposta magnética da amostra de  $BiFeO_3$  obtida por sinterização rápida utilizando os mesmos parâmetros desse trabalho, cedida por Volnistem et al. [84]. A tabela 5.1 traz os valores obtidos para magnetização à 15 kOe, ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ).

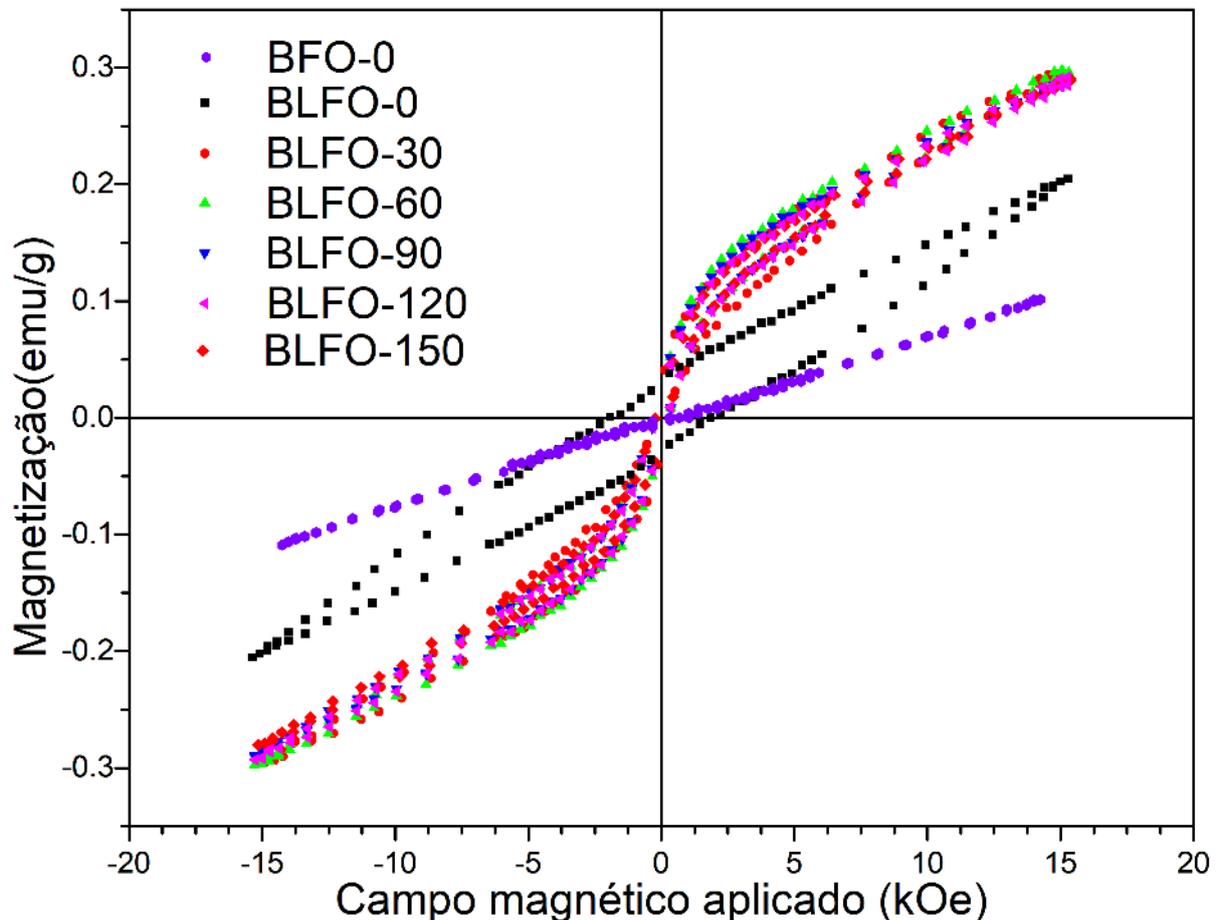


Figura 5.6: Histerese magnética para o BFO sem criomoagem e para o BLFO em diferentes tempos de criomoagem.

A curva de magnetização para o  $BiFeO_3$  é apresentada na figura 5.6, cortesia de Volnistem et al. [84]. Na literatura, o comportamento apresentado para as amostras de  $BiFeO_3$  é definido por uma modulação cicloidial sobreposta a estrutura antiferromagnética do tipo G [3, 23]. Ao diminuir o tamanho de cristalito para um valor menor do que da modulação cicloidial (62 nm) o composto  $BiFeO_3$  passa a apresentar um comportamento

Tabela 5.1: Valores de magnetização à 15  $kOe$  ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) para diferentes tempos de criomoagem do pó cerâmico de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ .

Amostra	$M_{15}$ ( $emu/g$ )	$M_R$ ( $emu/g$ )	$H_c$ ( $kOe$ )
$BiFeO_3$	0,104	0,003	0,323
BLFO-CRIO-0	0,204	0,030	1,867
BLFO-CRIO-30	0,297	0,028	0,244
BLFO-CRIO-60	0,286	0,022	0,241
BLFO-CRIO-90	0,285	0,021	0,235
BLFO-CRIO-120	0,286	0,018	0,236
BLFO-CRIO-150	0,289	0,016	0,229

ferromagnético fraco, que se assemelha ao comportamento aqui obtido [57]. Para amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  o comportamento das curvas de magnetização encontrados na literatura sofre uma mudança em comparação ao BFO [4, 54, 97]. As curvas aqui encontradas passam a apresentar um comportamento ferromagnético fraco após 30 minutos de criomoagem. Outro fator importante que pode contribuir para a magnetização é a presença de fases secundárias. A fase de  $Fe_2O_3$  presente também é conhecida como hematita e possui um ordenamento antiferromagnético. Esse tipo de ordenamento é o mesmo presente na amostra de  $BiFeO_3$ . Ele pode trazer contribuição na componente linear das curvas obtidas. Uma vez que essa fase se encontra em baixa quantidade espera-se que sua contribuição seja mínima [98].

Ao observar a amostra BLFO-CRIO-0 nota-se uma mudança de comportamento em relação a amostra de  $BiFeO_3$ . A curva de magnetização passa a apresentar uma histerese magnética. Essa mudança pode ser explicada pela adição de lantânio ao composto. Quando o lantânio é adicionado na rede, ocorre uma transformação estrutural que destrói/suprime a ciclóide de spins fazendo com que a magnetização latente presente na ciclóide seja liberada. Um dos efeitos da liberação dessa magnetização latente é um aumento na magnetização remanescente [57]. Como discutido anteriormente, essa transformação estrutural ocorre devido ao surgimento de uma estrutura ortorrômbica que coexiste com a estrutura romboédrica típica do  $BiFeO_3$  e, quando a fase ortorrômbica se torna dominante, é reportado um aumento na magnetização remanescente e no campo coercitivo [4], essa mudança fica clara ao comparar as curvas de magnetização das amostras  $BiFeO_3$  com a amostra de BLFO-CRIO-0, ambas as curvas presentes na figura 5.6.

Quando se realiza a substituição iônica de  $Bi^{3+}$  por  $La^{3+}$  percebe-se um aumento na

magnetização de saturação uma vez que a contribuição magnética do íon de lantânio é maior que a do íon de bismuto [97]. Outra contribuição para as propriedades magnéticas é decorrente da diferença do raio iônico do íon de  $Bi^{3+}$  (1,03Å) e do íon de  $La^{3+}$  (1,061Å) que ao realizar a substituição iônica causa distorções na rede influenciando o ângulo das ligações de  $Fe - O - Fe$ , intensificando as interações de super-troca [99].

Nas curvas de magnetização apresentadas na figura 5.6 nota-se uma mudança de comportamento entre a amostra que não passou pelo processo de criomoagem e as demais. Dias et al. observou que o comportamento magnético das amostras de  $BiFeO_3$  pode ser diretamente relacionado ao tamanho médio de cristalito e micro *strain*, uma vez que quando o tamanho médio de cristalito é maior que a ciclóide de spins, se observa uma curva linear associada a um comportamento antiferromagnético e quando o tamanho médio de cristalito começa a diminuir, alcançando tamanhos menores do que o da cicloide, um comportamento não linear tem origem [58]. As análises feitas pelo método de Scherrer mostram grande redução no tamanho médio de cristalito ao se iniciar o processo de criomoagem. Essa redução pode ser associada às mudanças observadas no comportamento das curvas de magnetização.

Ao observar as diferenças entre os valores dos parâmetros obtidos das curvas de magnetização apresentadas na tabela 5.1, é possível verificar uma redução expressiva no campo coercitivo ao se iniciar a criomoagem. Essa redução do campo coercitivo é acompanhada de um aumento na magnetização à 15 *kOe* e uma redução da magnetização remanescente. Conforme reportado por Dias et al. as variações do tamanho médio de cristalito e micro *strain* durante o processo de criomoagem desempenham um papel fundamental nas propriedades magnéticas do material [58]. Com isso em mente, foram confeccionados gráficos dos valores de magnetização à 15 *kOe*, magnetização remanescente e campo coercitivo em função do tempo de criomoagem. As curvas de tamanho médio de cristalito e micro *strain* foram adicionadas para facilitar a compreensão de seu papel, esses gráficos são apresentados na figura 5.7.

Ao observar o gráfico de magnetização à 15 *kOe*, apresentado na figura 5.7(a), nota-se um aumento abrupto (45%) na magnetização em 15 *kOe* ao se iniciar a criomoagem, esse aumento é acompanhado de uma redução de aproximadamente 57% do tamanho médio de cristalito e um aumento de aproximadamente 51% no micro *strain*. Após 30 minutos de criomoagem o tamanho médio de cristalito continua a diminuir, agora de forma suave.

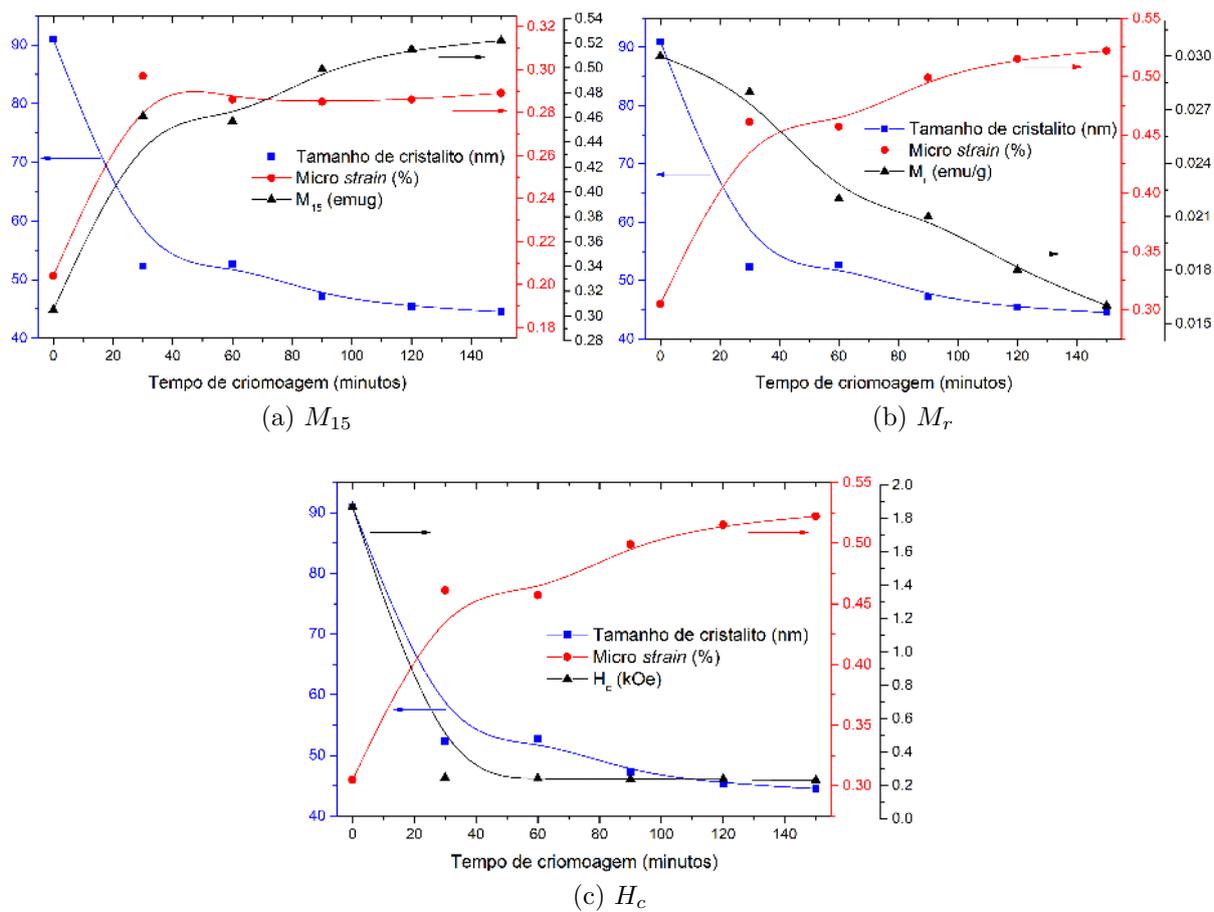


Figura 5.7: Comportamento da magnetização à  $15\text{ kOe}$  (a), magnetização remanescente (b) e campo coercitivo (c) em função do tempo de criomoagem, as curvas de tamanho médio de cristalito e *micro strain* em função do tempo de criomoagem foram adicionadas para melhor compreensão de sua influência.

Um aumento suave do *micro strain* também é observado. Por sua vez, a magnetização à  $15\text{ kOe}$  continua a aumentar suavemente, refletindo o comportamento do *micro strain* e tamanho médio de cristalito. A magnetização remanescente, figura 5.7(b), apresenta um decréscimo suave durante todo o processo de criomoagem. O campo coercitivo, figura 5.7(c), apresenta um decréscimo acentuado no início da criomoagem, onde reduz a aproximadamente 87% de seu valor. O campo coercitivo está relacionado com a facilidade que os domínios magnéticos tem em se alinhar na direção do campo aplicado e, uma vez que o tamanho de cristalito diminuí para valores abaixo do tamanho da ciclóide de spins ( $62\text{ nm}$ ) se espera uma redução no tamanho dos domínios magnéticos e com essa diminuição é necessário uma quantidade menor de energia para modificar a orientação desses domínios, ou seja, campos menos intensos são necessários. Esse comportamento também foi percebido por Volnistem et al. para amostras criomoídas de  $BiFeO_3$  [84].

Ao analisar a figura 5.3 que apresenta o comportamento do tamanho médio de cristalito e um aumento no micro-strain presente na rede durante o processo de criomoagem, observa-se que após a moagem inicial de 30 minutos há uma diminuição no tamanho de cristalito e aumento do micro *strain*, essas ligeiras variações podem explicar a pequena variação das propriedades magnéticas observada durante o restante do processo de criomoagem. De forma semelhante os resultados da microscopia eletrônica de varredura apontam para uma mudança significativa em sua microestrutura após 30 minutos de criomoagem, nota-se uma diferença em sua morfologia e tamanho das partículas presentes nos agregados. Para tempos maiores de criomoagem continua a ocorrer uma mudança menos significativa, de forma semelhante com o que ocorre em suas propriedades magnéticas.

Para 150 minutos de criomoagem o valor de magnetização obtido à 15 *kOe* é de 0,289 *emu/g*, valor menor que o obtido por Dias et al. [58] para amostras de  $BiFeO_3$  obtidas pelo mesmo método utilizado nesse trabalho, onde para 150 minutos de criomoagem foi obtido um valor de magnetização à 15 *kOe* de 0,435 *emu/g* [58]. Apesar de estudar uma amostra não dopada Dias et al. obteve valores maiores de magnetização à 15 *kOe* e essa diferença pode ser devida ao tamanho de cristalito obtido que chega a ser quase duas vezes menor que o comprimento da cicloide de spins. Outro fator que pode contribuir para essa diferença são as micro deformações presentes observadas através do valor de micro strain, que chega a valores próximos à 1,2%. Observando-se trabalhos reportados na literatura, verifica-se que Wang et al. [100] obteve amostras de  $BiFeO_3$  utilizando moagem em altas energias e uma técnica de sinterização rápida e não fez uso de criomoagem. Com isso obtiveram valores de magnetização à 10 *kOe* próximos a 0,16 *emu/g* [100], indicando que o processo de criomoagem desempenha um papel fundamental para a melhoria das propriedades magnéticas ao reduzir o tamanho de cristalito e aumentar o valor de micro-strain. O micro strain tem um papel fundamental na magnetização obtida, pois quando se afirma que o strain aumenta é o mesmo que afirmar que as microdeformações presentes na rede aumentaram. Esse aumento das microdeformações dificulta a mobilidade de domínios e podem causar distorções adicionais na cicloide, uma vez que no caso da ferrita de bismuto a introdução de novos defeitos na rede provoca a distorção dos octaedros de  $FeO_6$  que por sua vez causa um aumento na interação de Dzyaloshinskii-Moriya que impactará na magnetização resultante [101, 102].

Para amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  encontra-se na literatura diversos estudos de suas

propriedades magnéticas realizadas a altos campos magnéticos [4, 55, 56, 96] onde é observado um aumento significativo na magnetização remanescente e no campo coercitivo ao se comparar com as curvas obtidas para amostras de  $BiFeO_3$ . Suresh et al., ao estudar amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ , obtiveram amostras com tamanho de cristalito superior ao comprimento da ciclóide de spins e atribui a melhoria das propriedades magnéticas à modificação que ocorre na estrutura de spin cicloidial devido à mudança dos ângulos das ligações de  $Fe - O$  e  $Fe - O - Fe$ , onde ambos ângulos diminuem com o aumento da concentração de lantânio [55].

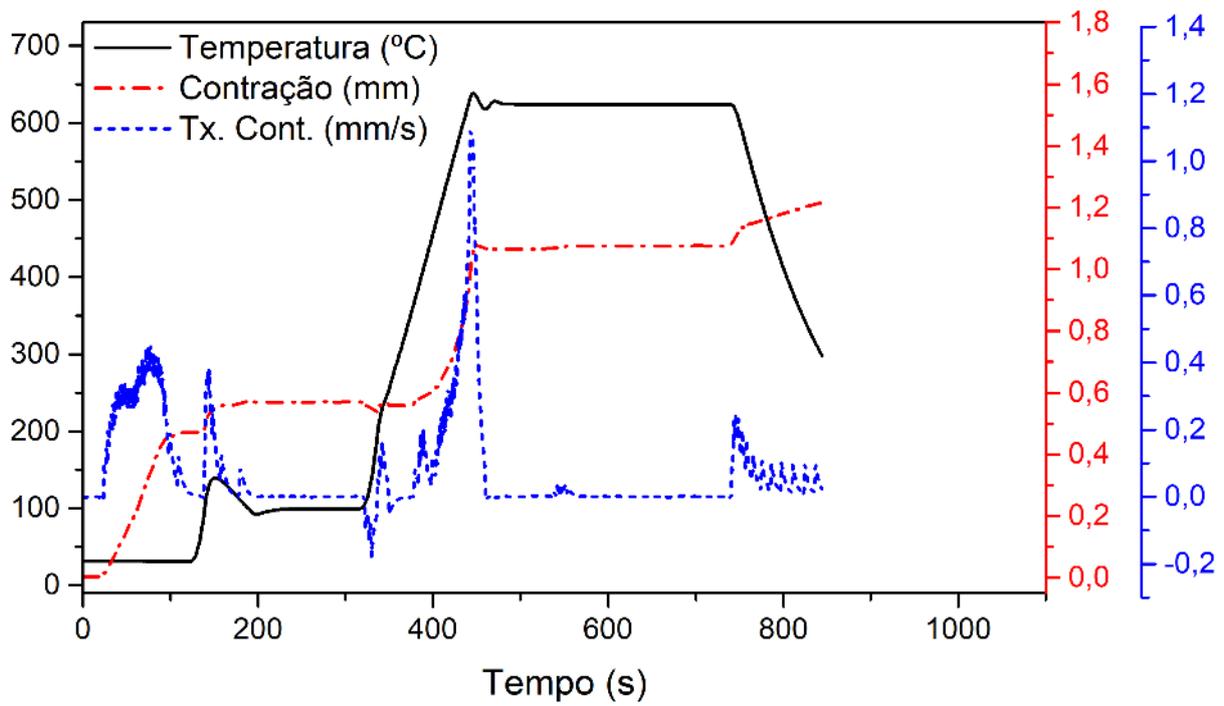
A utilização de altos campos magnéticos presente na literatura dificulta uma comparação mais quantitativa dos resultados aqui obtidos, mas alguns autores apresentam resultados em campos magnéticos mais próximos dos utilizados nesse trabalho [54, 57, 97]. Hojamberdiev et al. obteve pós cerâmicos de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  em diferentes concentrações utilizando método hidrotermal e observou para uma dopagem de 15% de lantânio uma curva magnética de aspecto semelhante ao obtido neste trabalho para a amostra de BLFO-CRIO-30. Os autores obtiveram resultados de magnetização à 10  $kOe$  de 0,3  $emu/g$  mas não trazem de forma clara os valores de magnetização remanescente e campo coercitivo [54]. Jiang et al. obteve pós cerâmicos de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  em diferentes concentrações utilizando um método Pechini modificado e reporta valores de magnetização próximos a 0,125  $emu/g$  à 10  $kOe$  [97], indicando que o método de síntese tem um papel fundamental nas propriedades magnéticas, podendo ser esse um fator fundamental para as diferenças dos valores obtidos neste trabalho para os reportados por Jiang et al. [97] e Hojamberdiev et al [54].

Basiri et al. reportou que para pós cerâmicos com 15% de dopagem de  $La$  obtidos via rota química com tamanho de cristalito de 41,55  $nm$  é possível observar valores de magnetização de 0,24  $emu/g$  à 15  $kOe$  com campo coercitivo de 1,393  $kOe$  e magnetização remanescente de 0,05  $emu/g$  [57]. Esses resultados se encontram próximos aos aqui encontrados, possuindo uma magnetização à 15  $kOe$  ligeiramente menor e um campo coercitivo e magnetização remanescente maiores. Essas diferenças podem ser resultado da diferença do micro *strain* presente na rede uma vez que as rotas químicas são conhecidas por produzir amostras livres de micro *strain* e com baixo tamanho de cristalito.

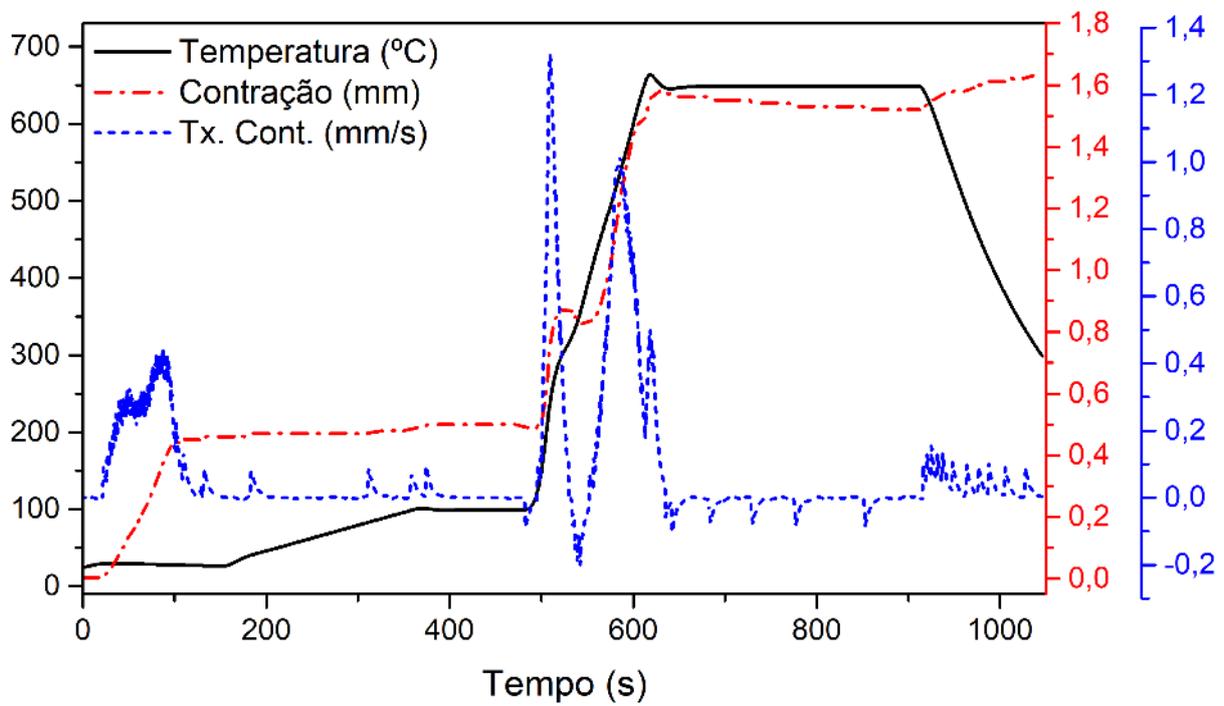
## 5.2 Obtenção dos corpos cerâmicos por sinterização via *Spark Plasma*

O uso da técnica de sinterização por *Spark Plasma* utiliza de pulsos de corrente elétrica para realizar o aquecimento da amostra enquanto a submete a uma pressão uniaxial. A sinterização assistida por pressão é um método comumente utilizado para a obtenção de cerâmicas densas e para a inibição do crescimento de grão. Ela permite uma melhor densificação em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos, auxilia no processo de difusão, na remoção dos poros e promove um melhor empacotamento das partículas. O uso da corrente elétrica para ativar o processo de sinterização também traz diversos benefícios, como a melhora no transporte de massa [63].

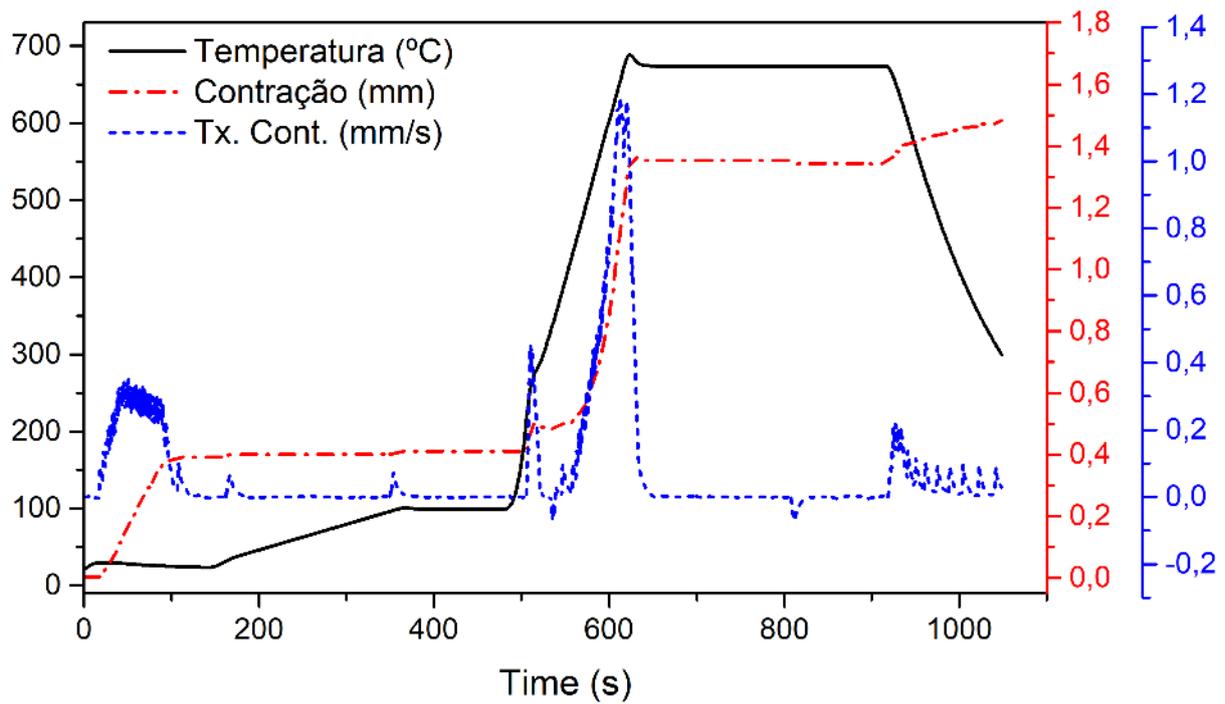
Para a sinterização dos pós cerâmicos de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  obtidos por criomoagem foram escolhidos parâmetros baseados no trabalho de Perejón et al. [103]. Realizou-se 4 sinterizações em diferentes temperaturas, 625 °C (SPS-625), 650 °C (SPS-650), 675 °C (SPS-675) e 700 °C (SPS-700). A pressão foi aplicada até atingir o patamar de 65 MPa, a qual permaneceu constante até o fim do processo. Realizou-se uma rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 100 °C ao longo de 4 minutos para em seguida permanecer nessa temperatura por 2 minutos. Após esse estágio a amostra foi submetida à uma rampa de aquecimento de 250 °C/min até atingir o patamar desejado e permaneceu na temperatura de patamar por 5 minutos depois dos quais foi resfriada seguindo a inércia térmica do sistema enquanto a pressão manteve-se constante. Na figura 5.8 são apresentadas as curvas de aquecimento, contração e taxa de contração das diferentes amostras sinterizadas.



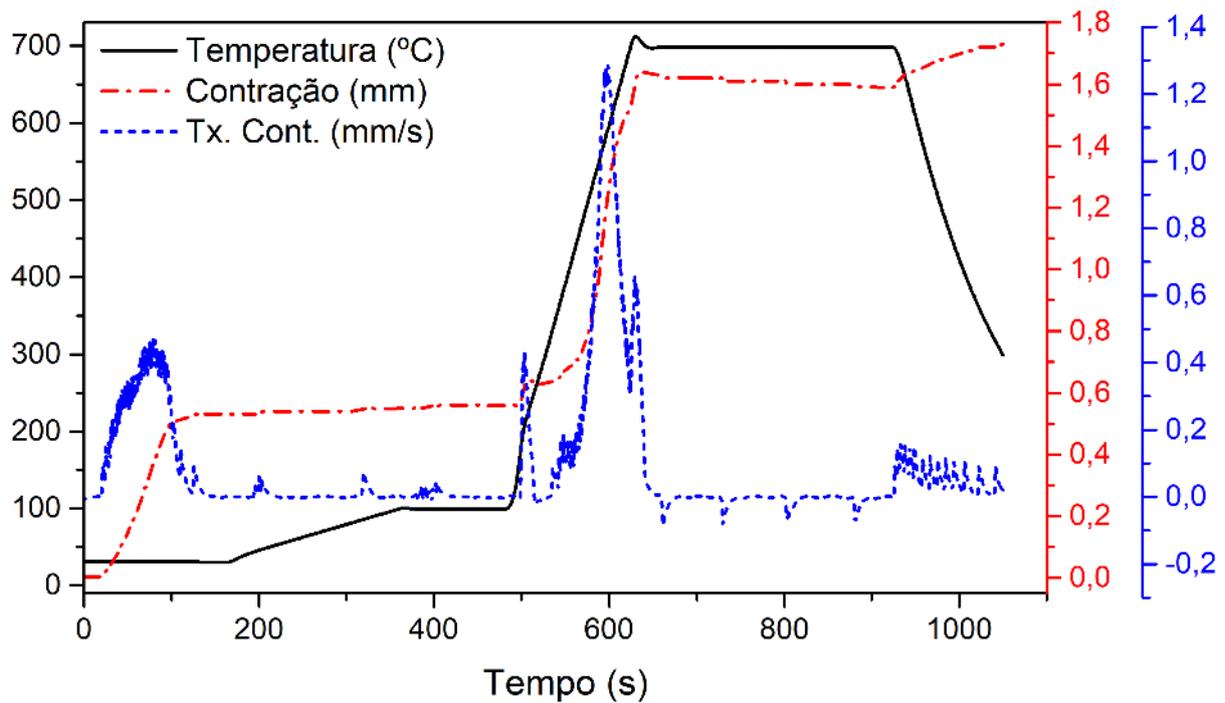
(a) SPS-625



(b) SPS-650



(c) SPS-675



(d) SPS-700

Figura 5.8: Evolução da temperatura (preto), contração (vermelho) e taxa de contração (azul) dentro da câmara durante a sinterização por SPS para os patamares de (a) 625°C, (b) 650°C, (c) 675°C e (d) 700°C.

O curto tempo de patamar, alta taxa de aquecimento e temperatura utilizadas foram escolhidas para inibir a atuação do mecanismo de difusão superficial de modo a prevalecer a atuação de mecanismos densificantes como a difusão volumétrica [103]. Durante o estágio intermediário de sinterização a taxa de densificação é superior a taxa de crescimento de grão e caso a pressão aplicada durante esse estágio seja maior que a resistência de escoamento das nanopartículas durante o aquecimento, o mecanismo de deformação plástica intensifica ainda mais o processo de densificação [104].

A pressão aplicada a temperatura ambiente promove um melhor empacotamento das partículas como pode ser observado em todas as curvas de contração no decorrer dos dois primeiros minutos do processo, apresentado na figura 5.8. Após o fim desses dois minutos a pressão irá permanecer constante até o fim do processo e irá auxiliar os processos de difusão para que ocorra uma melhor densificação.

Em baixas temperaturas (100 °C) não é possível observar contrações significativas, mas ao se iniciar o aquecimento à 250 °C/min observa-se uma forte contração indicando que a partir desse ponto ocorre um processo com alta taxa de densificação. Observa-se que ao atingir o patamar de temperatura desejado as contrações deixam de ocorrer, o que sugere que a densificação ocorreu de forma mais efetiva durante o processo de aquecimento. Esse comportamento pode ser atribuído à uma grande área superficial da amostra, uma vez que a amostra é composta por um pó cerâmico nanoestruturado. Devido ao efeito da corrente no processo de sinterização por *Spark Plasma* ocorre uma distribuição de carga mais uniforme no início do aquecimento o que faz com que o processo de descarga local entre as partículas em contato seja antecipado causando uma rápida formação de pescoços, os quais auxiliam no transporte de massa auxiliando em uma densificação mais rápida [64, 105, 106].

Para verificar a eficácia da sinterização por *Spark Plasma* quanto à densificação obtida, foram realizadas medidas de densidade aparente para cada uma das pastilhas obtidas. A densidade teórica para o composto  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  é de 8,09 g/cm<sup>3</sup>, de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD N°164839, e a densidade aparente de cada uma das amostras foi obtida utilizando o método de Arquimedes. Para a amostra SPS-625 obteve-se uma densidade relativa (aparente) de 6,33 g/cm<sup>3</sup> (78,24%), para a amostra SPS-650 obteve-se 7,78 g/cm<sup>3</sup> (96,16%), para a amostra SPS-675 o valor obtido foi de 7,80 g/cm<sup>3</sup> (96,41%) e para a amostra SPS-700 foi de 7,89 g/cm<sup>3</sup> (97,52%). Os

valores obtidos de densidade relativa estão próximos aos de trabalhos encontrados na literatura [32, 103].

### 5.2.1 Caracterizações estruturais das amostras de SPS

Após realizada a sinterização por *Spark Plasma* as amostras foram retiradas do molde de carbono utilizado e foram lixadas com o propósito de retirar o carbono que se aderiu às amostras durante a sinterização. O desbaste foi conduzido até que visualmente não fosse identificada a presença de carbono sobre a amostra para então serem submetidas à difração de raios X. Na figura 5.9 podemos observar os difratogramas das amostras sinterizadas por SPS em 625 °C, 650 °C, 675 °C, e 700 °C.

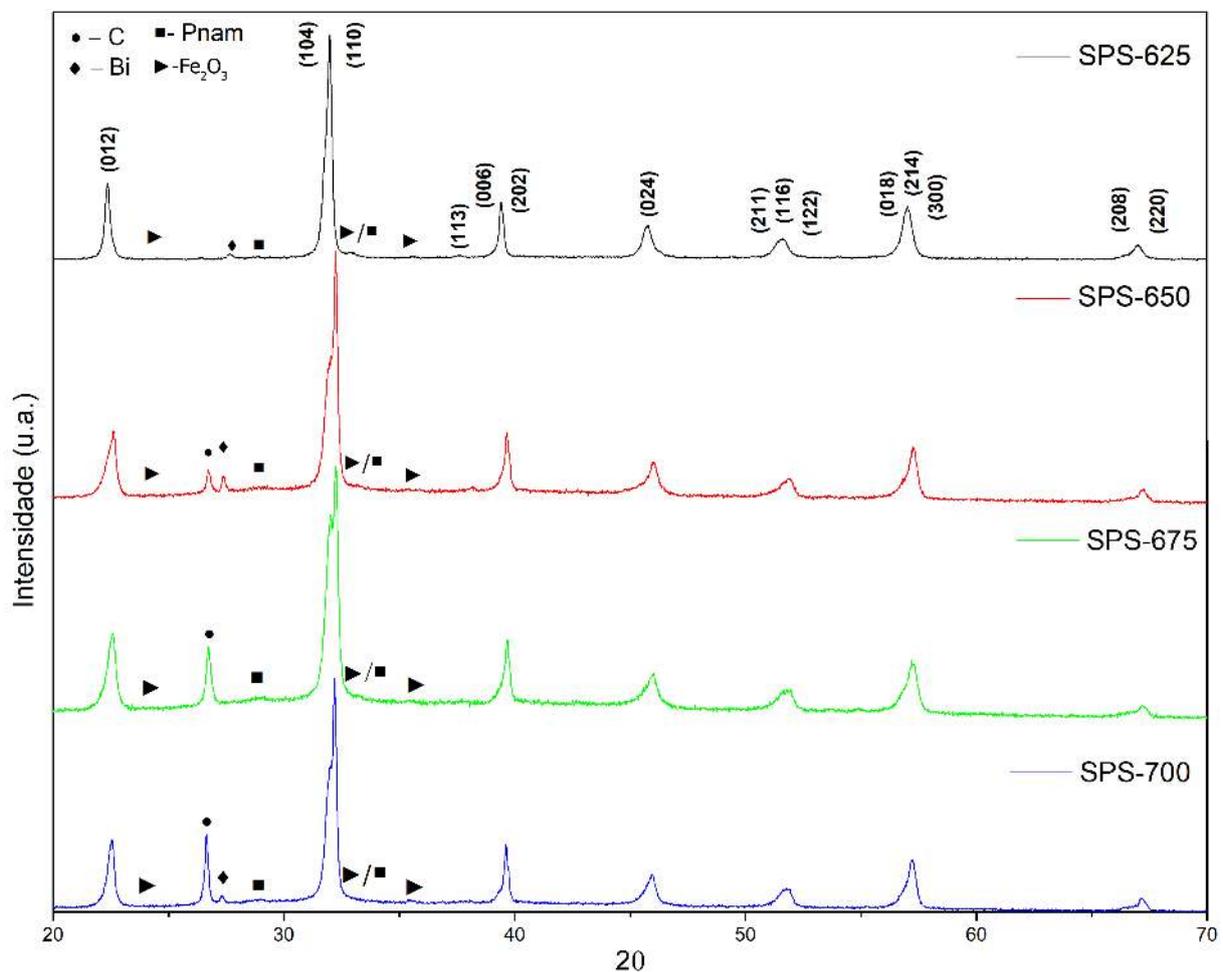


Figura 5.9: Difratogramas das amostras de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  sinterizadas por SPS em diferentes temperaturas, 625°C (preto), 650°C (vermelho), 675°C (verde) e 700°C (azul).

Em todas as amostras observou-se a presença da fase principal de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  que foi indexada utilizando a simetria romboedral do grupo espacial  $R3c$  (de acordo com

a ficha cristalográfica do bando de dados do ICSD Nº 164839, a mesma ficha utilizada na indexação do padrão de difração do pó cerâmico). Na região entre  $33^\circ - 36^\circ$  observa-se dois picos que não pertencem a fase principal, esses picos foram identificados como pertencentes a mesma fase secundária de  $Fe_2O_3$  de simetria romboédrica do grupo espacial R-3c (de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD Nº 082136) e está presente em todas as amostras. Era esperada a presença dessa fase de  $Fe_2O_3$  uma vez que ela também está presente no pó precursor como visto anteriormente (figura 5.1).

Na região próxima a  $28^\circ$  das amostras SPS-650 e SPS-700 há um pico de difração pertencente a uma fase secundária de  $Bi$  (bismuto metálico) com simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3m (de acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados do ICSD Nº 064704) que aparecem devido as condições redutoras durante a síntese como reportado por Perejon et al. [103].

Há também um pico de difração próximo a  $29^\circ$  pertencente a uma fase secundária presente nas quatro amostras. Essa fase foi indexada como sendo a fase ortorrômbica do composto  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  pertencente ao grupo espacial  $Pnam$  (de acordo com a ficha cristalográfica do bando de dados do ICSD Nº 187232), a mesma fase presente no pó precursor.

As amostras SPS-650, SPS-675 e SPS-700 apresentam um outro pico próximo a  $26^\circ$  pertencente a uma fase secundária de carbono, indexada com uma simetria romboédrica do grupo espacial R-3m (de acordo com a ficha cristalográfica do bando de dados do ICSD Nº 031829). A presença dessa fase de carbono indica que o desbaste feito com o intuito de remover o carbono não foi suficiente. Uma vez que o controle da quantidade de carbono retirada durante o desbaste foi feito de forma visual não se tem um controle preciso da quantidade que possa ter restado em cada uma das amostras e a diferença de intensidade dos picos dessa fase nas diferentes amostras indica isso.

A menor densificação (78,24%) que ocorreu na amostra SPS-625 indica que essa temperatura não foi suficiente para ativar os mecanismos de densificação de forma tão eficiente quanto nas demais amostras, por esse motivo os próximos passos desse trabalho foram conduzidos apenas com as demais amostras que obtiveram uma boa densificação.

De modo a remover as fases secundárias de carbono presentes nas amostras restantes desbastou-se mais  $150 \mu m$  de cada face da pastilha. A figura 5.10 apresenta os difratogramas das amostras SPS-650, SPS-675 e SPS-700 após o novo desbaste. Após o desbaste, as

amostras foram indexadas com a mesma ficha cristalográfica utilizada anteriormente para a identificação da fase principal do composto  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ , nota-se que a fase ortorrômbica continua presente em todas as amostras. Após o desbaste, a amostra SPS-650 ainda apresenta a presença da fase secundária de carbono, mas agora com uma intensidade menor, as demais amostras não apresentam mais essa fase de carbono. A diminuição da intensidade do pico referente a fase de carbono na amostra SPS-650 e a ausência desse pico nas demais amostras indica que o novo desbaste foi eficaz em remover o carbono presente. Um desbaste adicional foi realizado para remover todo o carbono ainda presente na amostra SPS-650, o difratograma dessa amostra sem a presença de carbono não é apresentado nesse trabalho pois ele foi realizado somente na região de interesse para determinar se ainda havia a presença de carbono. A fase secundária de  $Fe_2O_3$ , por sua vez, ainda está presente em todas as amostras mas a fase de bismuto metálico não é mais identificável pelo difratograma em nenhuma das amostras. Esses resultados indicam que o novo desbaste não só removeu o carbono presente na superfície das amostras mas também removeu o bismuto metálico que se encontrava na superfície.

Na tabela 5.2 são apresentados os valores de tamanho médio de cristalito e micro *strain* obtidos pelo método de Scherrer para as amostras cerâmicas obtidas, a tabela também traz os dados do pó precursor. Ao sinterizar as cerâmicas via *Spark Plasma* nota-se uma redução no tamanho médio de cristalito de quase 50% e um significativo aumento no micro *strain*, onde seu valor chega a aumentar 94%. Uma possível explicação para o aumento do micro *strain* é que durante todo o processo de sinterização dos corpos cerâmicos foi aplicada uma pressão constante, mantida até mesmo durante o resfriamento, isso pode fazer com que a tensão imposta na rede devido à mecanismos de deformação plástica cause maiores deformações, as quais se mantêm após o material ser resfriado.

Tabela 5.2: Tamanho médio de cristalito e micro *strain* para as amostras sinterizadas via SPS e para o pó precursor.

Amostra	Tamanho médio de Cristalito (nm)	Micro <i>Strain</i> (%)
BLFO-CRIO-0	44,5	0,522
SPS-650	27,9	0,933
SPS-675	25,3	1,002
SPS-700	22,4	1,096

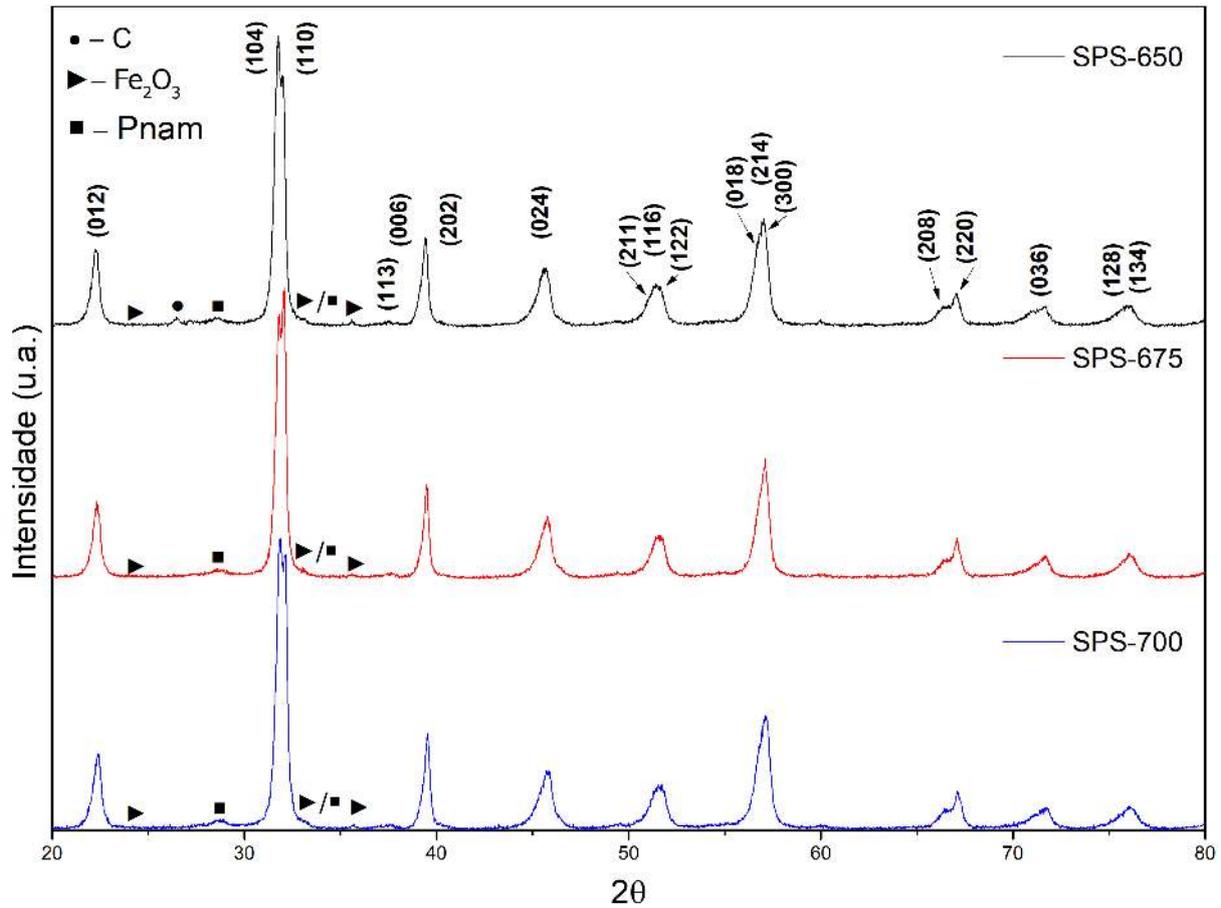


Figura 5.10: Difractogramas das amostras de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  sinterizadas por SPS em diferentes temperaturas após serem lixadas, 650 °C (preto), 675 °C (vermelho) e 700 °C (azul).

### 5.2.2 Caracterizações elétricas e dielétrica das cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ obtidas por SPS

As propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos dependem da combinação de efeitos intrínsecos (efeitos relacionados à re-orientação de dipolos) e extrínsecos (efeitos associados com os domínios estruturais, contorno de grão e defeitos). Existem muitas causas para efeitos de tamanho de partícula em ferroelétricos e muitas vezes é difícil separar efeitos relacionados ao tamanho de partícula de outros fatores que mudam com o tamanho do sistema [107]. No caso particular do BFO, por exemplo, vacâncias de oxigênio acabam por resultar em uma baixa resistividade e conseqüentemente uma alta constante dielétrica, mas como a perda dielétrica também aumenta, os valores de constante dielétrica obtidos podem parecer maiores mas, devido a alta perda eles não refletem o valor real [108].

Ao fazer a substituição do bismuto pelo lantânio, esta causa uma mudança nos parâmetros de rede uma vez que o raio iônico do  $La^{3+}$  (1,061 Å) é maior que o raio iônico do

$Bi^{3+}$  (1,03 Å), além disso promove uma redução nas vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, resulta no aumento de sua constante dielétrica. Ao fazer a dopagem então ocorre uma mudança irregular e desordenada nas ligações de  $Fe - O$ , que causam uma distorção no octaedro de  $FeO_6$  que pode ocasionar um aumento na habilidade polarização que toma forma como um aumento da constante dielétrica [109].

As medidas de permissividade elétrica e tangente de perda em função da frequência à temperatura ambiente são apresentadas na figura 5.11. Em todas as amostras nota-se que com o aumento da frequência ocorre uma redução no valor da constante dielétrica, essa redução da constante dielétrica com o aumento da frequência é consistente com uma resposta combinada de relaxamento orientacional dos dipolos e a condução de portadores de carga, uma vez que em altas frequências os momentos de dipolo não acompanham mais o campo aplicado pois há um tempo de relaxação necessário para os momentos de dipolo retornarem à sua orientação original [109, 110]. As curvas de perda dielétrica apresentam uma redução no intervalo de 200  $Hz$  à 50  $kHz$  e após essa frequência a perda começa a aumentar de forma suave até a frequência de 2  $MHz$ . Esse aumento pode estar associado a efeitos extrínsecos que necessitam de um estudo do comportamento da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da temperatura para trazer maior clareza quanto aos fenômenos relacionados a esse aumento, esse estudo se encontra nas perspectivas deste trabalho.

No intervalo de frequências entre 1  $kHz$  a 2  $MHz$  a constante dielétrica da amostra SPS-650 apresenta valores que variam de 157,41 a 139,77, respectivamente, enquanto sua perda dielétrica se encontra entre 4,3% e 2,3%, respectivamente. Para o mesmo intervalo de frequência a amostra SPS-675 apresenta constante dielétrica no intervalo de 163,16 a 142,60, com perda dielétrica entre 5,4% e 2,5%. Por fim, nesse mesmo intervalo, a amostra SPS-700 apresenta constante dielétrica variando de 152,68 à 135,71 com perda dielétrica entre 4,7% e 2,3%.

Entre todas as amostras, a SPS-675 apresenta a maior constante dielétrica, mas ela também apresenta a maior perda dielétrica, figura 5.11(b). Esse aumento na tangente de perda pode causar um aumento do valor registrado da constante dielétrica e acabar por mascarar seu comportamento real.

Os valores obtidos para a constante dielétrica para as três amostras são maiores do que os reportados para amostras puras de  $BiFeO_3$  [80, 111, 112] e para amostras de

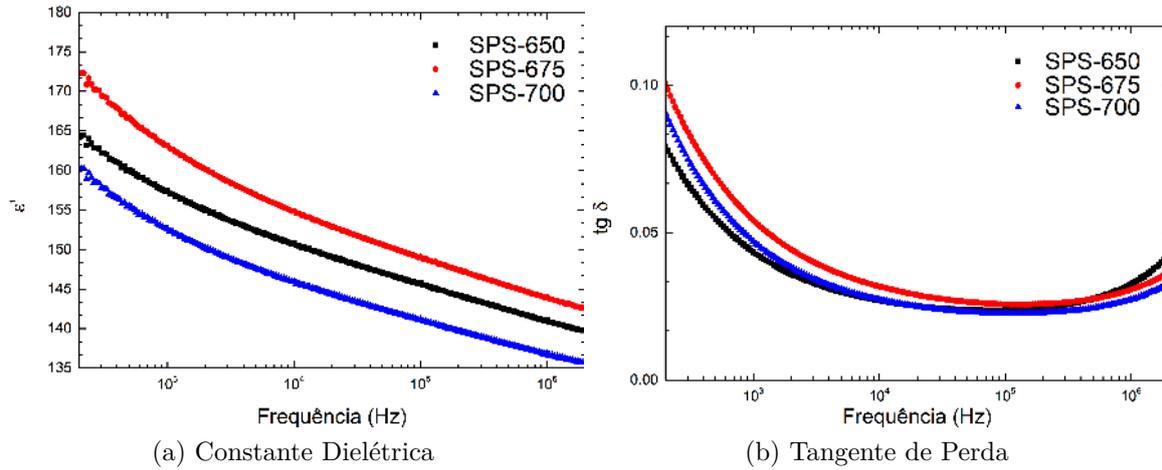


Figura 5.11: Comparação entre os comportamentos das curvas de constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) em função da frequência à temperatura ambiente para as amostras SPS-650, SPS-675, SPS-700.

Tabela 5.3: Resistividade elétrica DC das amostras sinterizadas por *Spark Plasma*.

Amostra	Resistividade ( $\Omega \cdot cm$ )
SPS-650	$4,82 \times 10^9$
SPS-675	$4,06 \times 10^9$
SPS-700	$4,94 \times 10^9$

$Bi_{1-x}La_xFeO_3$  [50, 109, 113]. Outro importante fator é que as amostras apresentam baixa tangente de perda tanto no regime de baixas quanto de altas frequências quando comparado com os resultados encontrados na literatura. Como o processo de sinterização por *Spark Plasma* faz com que surjam vacâncias de oxigênio, espera-se que estas influenciem as propriedades elétricas das amostras. Para otimizar tais resultados, baseando-se nos valores de resistividade (tabela 5.3), constante dielétrica, perda dielétrica e densidade relativa foi escolhida a amostra SPS-700 para a continuação do trabalho. Tal amostra foi submetida à processos de reoxidação em atmosfera positiva de oxigênio (10 *psi*) por 24 horas (SPS700-24OXI) e 48 horas (SPS700-48OXI) à fim de preencher parte das vacâncias originadas durante a sinterização por *Spark Plasma*. Na figura 5.12 é possível observar a mudança produzida pelo processo de reoxidação na constante dielétrica, tangente de perda e resistividade. A mudança mais expressiva ocorre no comportamento da curva de perda dielétrica que, ao realizar o processo de reoxidação, nota-se que o aumento da perda dielétrica, antes presente em altas frequências, passa a ser muito mais suave, indicando que o mecanismo responsável por esse comportamento passa a atuar em mais alta temperatura.

Para o intervalo de frequências entre 1  $kHz$  e 2  $MHz$  observa-se um aumento na constante dielétrica e uma diminuição na perda dielétrica ao realizar a reoxidação. Para 24 horas de reoxidação, a constante dielétrica assume valores entre 172,62 e 157,13 com perda dielétrica variando de 2,7% à 1,9%. Com 48 horas de reoxidação a constante dielétrica tem valores entre 170,77 e 156,24 com perda dielétrica de 2,5% à 1,8%. Os resultados de resistividade elétrica DC (tabela 5.4) já apresentam em 24 horas de reoxidação um aumento de uma ordem de grandeza na resistividade e para 48 horas esse aumento é ainda maior chegando a duas ordens de grandeza. Esses resultados indicam que o processo de reoxidação foi bem sucedido em preencher as vacâncias de oxigênio decorrentes do processo de sinterização por *Spark Plasma* e assim resultando em uma expressiva melhora nas propriedades elétricas do material.

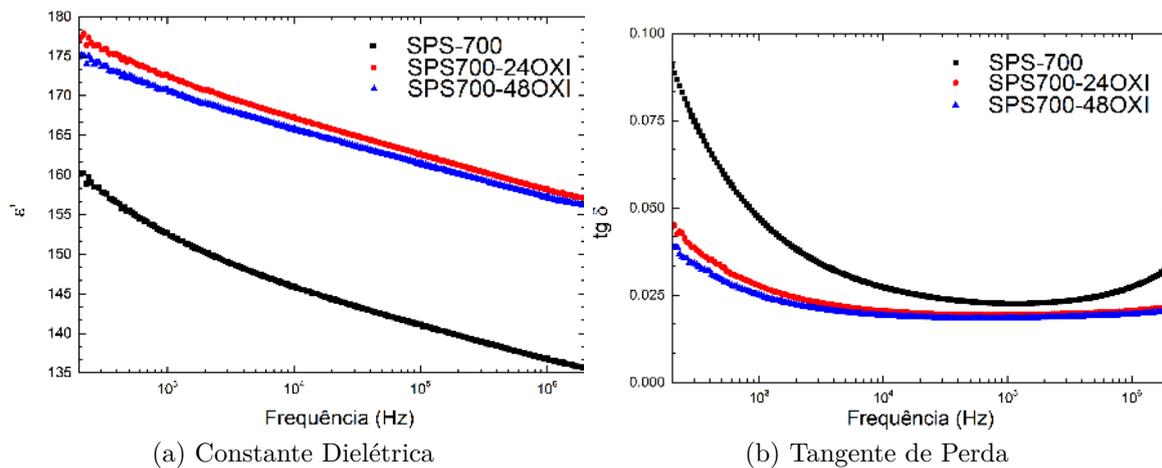


Figura 5.12: Curvas de constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) em função da frequência para a amostra SPS-700 antes e depois de passar pelo processo de re-oxidação por 24 horas e 48 horas.

Tabela 5.4: Resistividade elétrica DC da amostra SPS-700 nos diferentes estágios de reoxidação.

Amostra	Resistividade ( $\Omega \cdot cm$ )
SPS-700	$4,94 \times 10^9$
SPS700-24OXI	$3,67 \times 10^{10}$
SPS700-48OXI	$2,19 \times 10^{11}$

Os resultados elétricos e dielétricos são altamente dependentes do método de síntese dos materiais, uma vez que fatores extrínsecos afetam diretamente os resultados obtidos. Por exemplo, no caso do BFO a presença de íons de  $Fe^{2+}$  aumentam a condutividade e a quantidade de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, tem efeitos na constante dielé-

trica e perda dielétrica. Na literatura encontra-se diversos trabalhos como o de Pradhan et al. onde amostras de BFO foram sintetizadas por reação de estado sólido e valores de constante dielétrica relativamente baixos, próximos a 40, são reportados, mas a perda dielétrica excede 100%. Justifica-se esse comportamento pela alta condutividade das amostras, mas sem apresentar os valores de condutividade. Trabalhos onde os valores de constante dielétrica são mascarados por alta perda dielétrica também são encontrados para amostras de BLFO, como os trabalhos das referências [52, 113, 114], uma característica em comum desses trabalhos é a ausência, ou das curvas de resistividade ou das curvas de perda dielétrica.

De forma geral, encontra-se dificuldade para encontrar trabalhos que apresentam bons resultados elétricos e dielétricos para amostras de BLFO. Um desses trabalhos é o de Du et al., que utilizou um método de síntese hidrotermal, onde confeccionaram amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  com dopagem de 0%, 10%, 20% e 30% de lantânio com o intuito de melhorar suas propriedades ferromagnéticas e dielétricas. As medidas de espectroscopia de impedância realizadas no intervalo de frequência de 20  $Hz$  até 15  $MHz$  revelaram valores de constante dielétrica para frequências próximas a 2  $MHz$  de aproximadamente 45 para 10% e 55 para 20% enquanto as tangentes de perda são de aproximadamente 5% para 10% de dopagem e 5% para 20% de dopagem. O valor da constante dielétrica observado diminui conforme a frequência aumenta. Os autores explicam esse comportamento devido a presença de processos convencionais de relaxação dielétrica. Também foi observado um aumento na constante dielétrica com o aumento da dopagem de lantânio e se atribuiu esse aumento a distorções na estrutura devido ao lantânio [109].

De forma geral os resultados elétricos e dielétricos obtidos foram superiores aos reportados na literatura. Ao realizar a reoxidação as melhoras obtidas foram expressivas, a resistividade teve um aumento de duas ordens de grandeza, a constante dielétrica aumentou em aproximadamente 15% e a tangente de perda reduziu aproximadamente 38%, melhorando ainda mais os resultados obtidos.

### 5.2.3 Caracterização microestrutural da amostra obtida por SPS

Para realizar a análise microestrutural foi utilizada a amostra SPS-700, nela foi realizado um corte representado pela linha vermelha na figura 5.13(a) e em seguida foram quebradas as laterais de forma a restar somente a região pintada em azul. A micrografia

obtida por microscopia eletrônica de varredura está apresentada na figura 5.13(b), onde a letra "A" indica as faces superior e inferior da amostra e a letra "B" indica a região mais externa da amostra, ao longo do seu perímetro. A partir dessa amostra foram realizadas micrografias utilizando elétrons secundários e retroespalhados para procurar entender a microestrutura e procurar pela presença de possíveis fases secundárias identificadas anteriormente por difração de raios X.

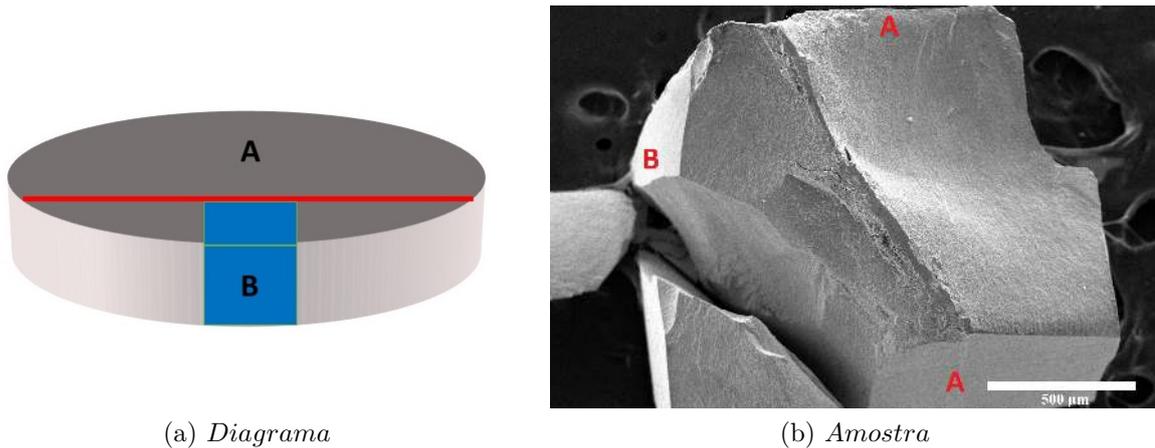
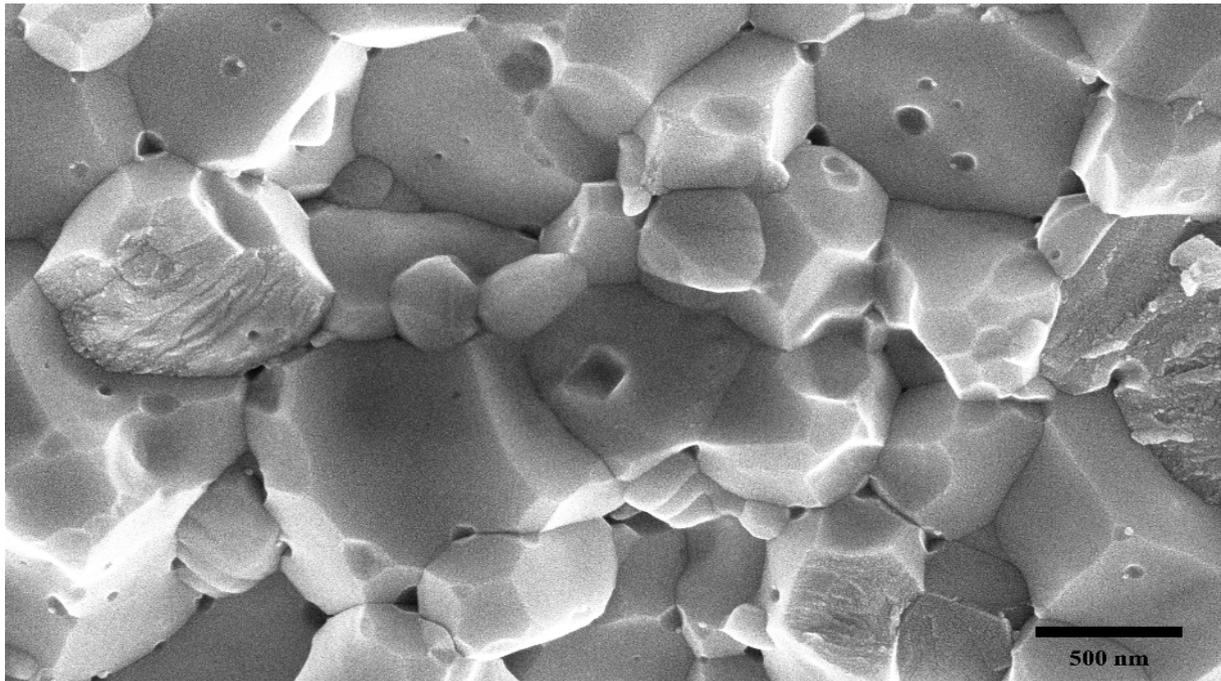


Figura 5.13: Diagrama de preparação da amostra para MEV (a) onde a linha em vermelho indica um corte realizado e a região em azul é o pedaço apresentado em (b) onde "A" são as faces superior e inferior da amostra e "B" é a região mais externa da amostra.

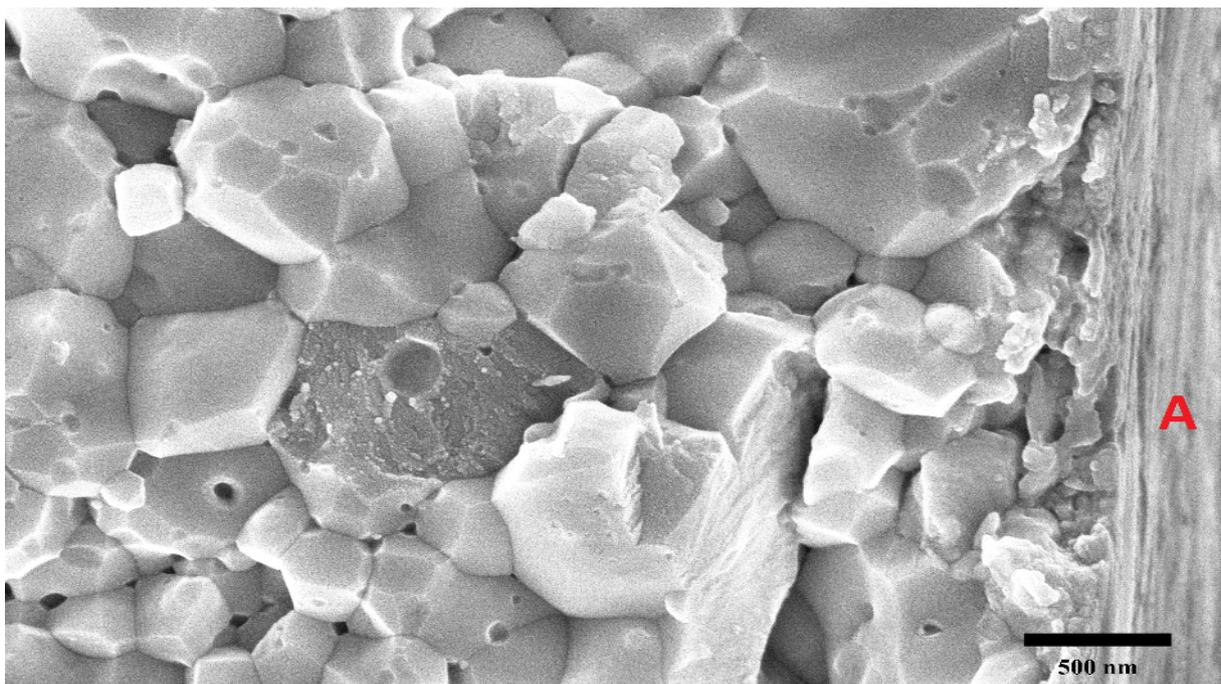
Para uma melhor análise da microestrutura da amostra foram realizadas micrografias em regiões próximas à superfície da amostra e em regiões próximas ao centro da amostra. Essas micrografias são apresentadas na figura 5.14. Observa-se que no decorrer de toda a amostra poucos poros são observados, essa baixa porosidade interna é um bom indicativo de uma alta densificação, já confirmada anteriormente por medida de densidade relativa.

As fraturas presentes na amostra são do tipo transgranular e intergranular, a proporção entre os dois tipos de fraturas aparenta ser homogênea em toda a amostra. As fraturas transgranulares são as quais dividem um único grão em duas ou mais partes, enquanto as fraturas intergranulares são as quais ocorrem ao longo dos contornos dos grãos [115]. A figura 5.14(a) traz uma micrografia de uma região central das amostra enquanto a figura 5.14(b) apresenta uma região próxima à superfície, essas duas micrografias ilustram o comportamento da microestrutura da amostra como um todo.

Os grãos apresentam uma morfologia preferencialmente esférica, morfologia essa já encontrada no pó precursor e típica da ferrita de bismuto em sua fase romboédrica  $R3c$  [7]. Quanto ao tamanho de grão é observado uma ampla distribuição variando entre 250 nm



(a) *Centro*



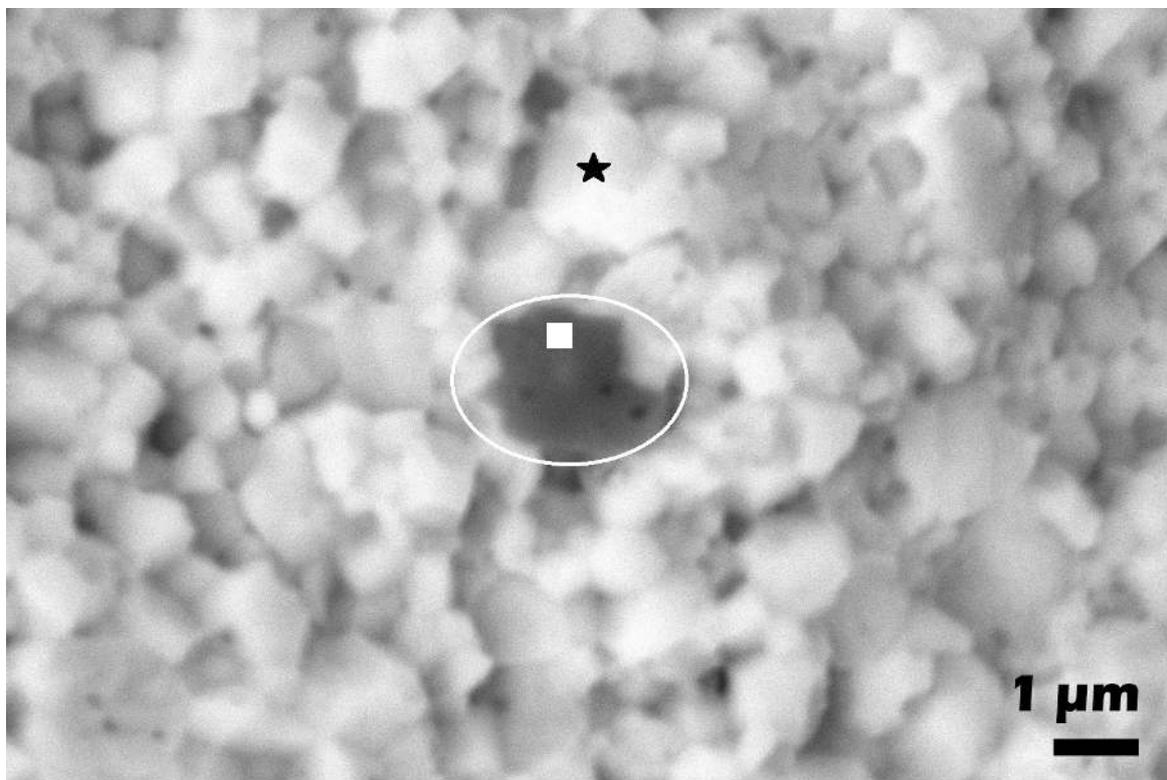
(b) *Próximo à superfície*

Figura 5.14: A micrografia em (a) apresenta uma região central da amostra. Em (b) é apresentado uma região próxima à superfície "A" da amostra.

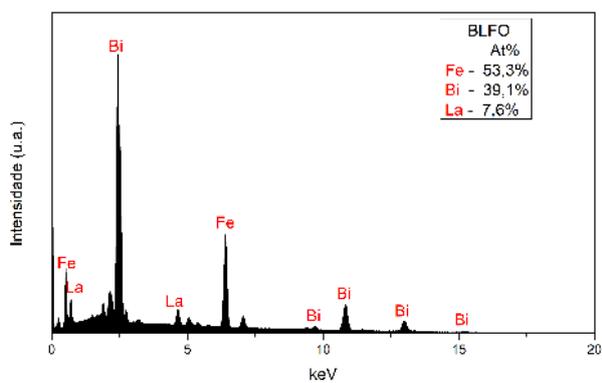
a  $1,5 \mu m$ , valor esse maior do que o observado para as partículas do pó precursor que se encontrava entre  $50 nm$  e  $200 nm$ .

Na amostra é possível encontrar algumas impurezas espalhadas esporadicamente. Uma dessas impurezas é apresentada na figura 5.15, micrografia esta obtida por elétrons retro-

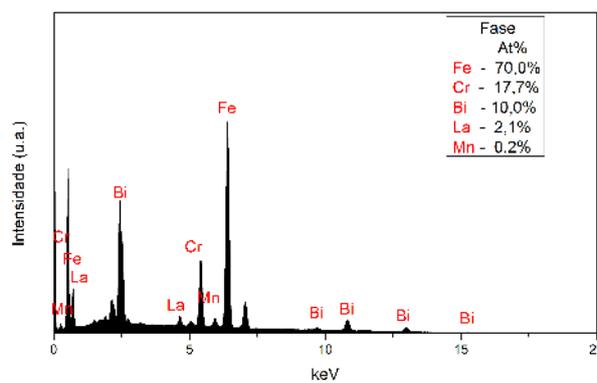
espalhados. Ao realizar o EDS descobriu-se que o ponto marcado com um quadrado é pertencente à uma fase rica em ferro, como pode ser observado na análise semi-quantitativa apresentada na inserção da figura 5.15(c). A presença dessa fase é esperada, uma vez que nos resultados de difração de raios X foi possível observar uma fase secundária rica em ferro (hematita), nesse ponto em específico percebe-se a presença de cromo e manganês, uma vez que as esferas utilizadas para a moagem contém esses elementos em sua composição ela pode ser a fonte dessa impureza. No entanto, caso as esferas fossem a real causa esperaria-se a presença de cromo e manganês em toda a amostra, o que não é observado, uma vez que a presença desses elementos foi identificada apenas nessa região específica. O ponto marcado com uma estrela na figura 5.15(a) é uma região contendo o composto *BLFO*, com o EDS realizado, figura 5.15(b), se confirma essa informação por meio da análise semi-quantitativa apresentada na inserção da figura 5.15(b).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.15: (a) micrografia da cerâmica obtida a partir do sinal gerado por elétrons retroespalhados, onde o ponto com estrela preta é constituída por BLFO, confirmado pelo EDS apresentado em (b) e o quadrado branco é um ponto pertencente à uma impureza confirmada pelo EDS apresentado em (c), o círculo em branco identifica a região onde se encontra a impureza.

## 5.2.4 Propriedades ferroelétricas das amostras obtidas por SPS

As curvas de polarização em função do campo elétrico aplicado medidas na frequência de 5 Hz e à temperatura ambiente das amostras de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  sinterizadas por *Spark Plasma* e submetidas à diferentes tempos de reoxidação em atmosfera positiva de oxigênio são apresentadas na figura 5.16.

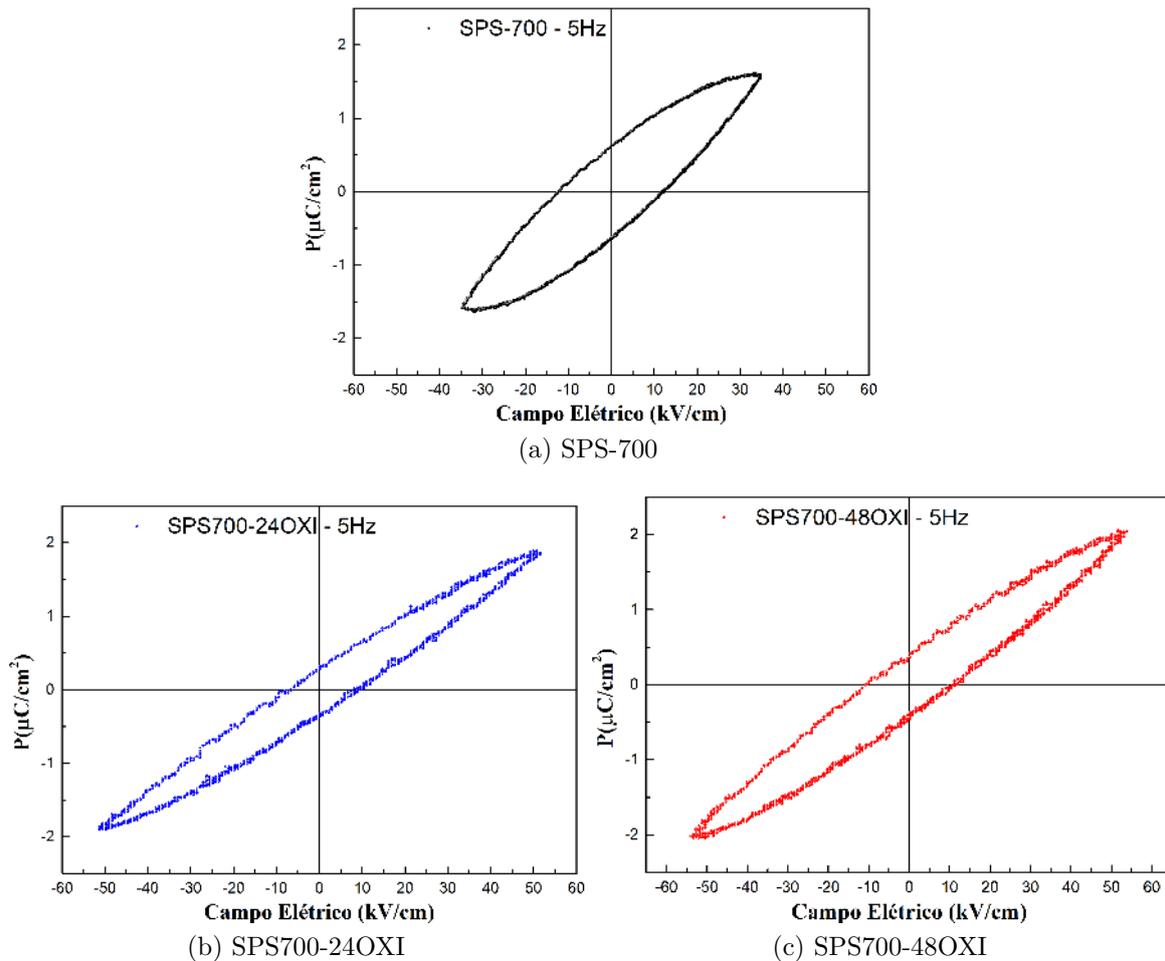


Figura 5.16: Curvas de polarização em função do campo elétrico externo aplicado obtidas da amostra de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  logo após sinterizadas por *Spark Plasma* (a) e reoxidadas por (b) 24 horas (c) 48 horas.

Para a amostra SPS-700, figura 5.16(a), foi possível submeter a amostra à campos elétricos de até de 35 kV/cm, entretanto esse nível de campo não foi intenso o suficiente para atingir a saturação de seus domínios ferroelétricos. Quanto ao aspecto mais arredondado que esta apresenta, possivelmente está associado à sua condutividade [113], já que esta amostra apresentou a menor resistividade ( $4,94 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ ), ou seja, a maior condutividade elétrica.

Para as demais amostras, SPS700-24OXI, figura 5.16(b), e SPS700-48OXI, figura

5.16(c), foi possível atingir níveis de campo elétrico mais elevados chegando a aproximadamente  $54 \text{ kV/cm}$ . Observa-se que as amostras perdem um pouco do aspecto arredondado o que é esperado uma vez que possuem uma maior resistividade ( $3,67 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  e  $2,19 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente) do que a amostra SPS-700 [113]. Os valores de polarização máxima, campo coercitivo e polarização remanescente das amostras de 24 horas e 48 horas são próximos.

A tabela 5.5 traz os valores referentes ao campo coercitivo, polarização remanescente e polarização máxima da amostra em cada etapa do processo de reoxidação. Ao comparar esses resultados, observa-se que uma melhora expressiva nas propriedades elétricas e dielétricas foi alcançada com 24 horas de reoxidação. Ao aumentar o tempo de reoxidação para 48 horas não se observa mudanças significativas, indicando que apenas 24 horas já foram suficientes para melhorar significativamente as propriedades ferroelétricas do material, ou seja, as vacâncias de oxigênio são de fato um problema, mas podem ser contornadas.

Tabela 5.5: Resultados das medidas ferroelétricas para a amostra SPS-700 antes e depois do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, onde  $P_r$  é a polarização remanescente e  $P_m$  a polarização máxima.

Amostra	Campo Coercitivo ( $\text{kV/cm}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	$P_m$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )
SPS-700	11,94	0,60	1,63 em 34,93 ( $\text{kV/cm}$ )
SPS700-24OXI	9,60	0,29	1,90 em 51,68 ( $\text{kV/cm}$ )
SPS700-48OXI	11,12	0,39	2,05 em 53,60 ( $\text{kV/cm}$ )

Ao se investigar os resultados para amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  e  $\text{BiFeO}_3$  reportados na literatura se observa uma dificuldade em se obter curvas de histerese ferroelétrica que apresentem uma saturação bem definida devido ao efeito de corrente de fuga causado pela presença de fases secundárias e outros defeitos [48, 116–118]. Um fator que em geral se atribui à essas dificuldades em se obter curvas com saturação bem definida é a presença de vacâncias de oxigênio que causa um aumento na corrente de fuga. Em geral altos campos elétricos devem ser aplicados para conseguir obter uma curva de saturação bem definida, chegando à ordem de  $1,8 \text{ MV/cm}$  [119]. A tabela 5.6 traz alguns dos resultados encontrados na literatura e os compara com o melhor resultado obtido nesse trabalho.

Pradhan et al. utilizaram uma amostra de  $\text{BiFeO}_3$  sinterizada utilizando o processo de sinterização rápida seguida de choque térmico. Apesar do alto valor do campo elétrico aplicado a curva obtida apresenta um aspecto arredondado indicando que ela é condutiva

Tabela 5.6: Comparação dos valores das propriedades ferroelétricas encontradas na literatura com o obtido neste trabalho.

Autor	Polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Polarização remanescente ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Campo coercitivo ( $\text{kV}/\text{cm}$ )
Pradhan et al.	3, 5 em 95 $\text{kV}/\text{cm}$	2, 5	40
Prasad et al.	0, 8 em 3 $\text{Kv}/\text{cm}$	0, 5	1, 2
Song et al. 1	6, 4 em 29 $\text{kV}/\text{cm}$	3, 3	12
Song et al. 2	10, 4 em 28 $\text{kV}/\text{cm}$	7, 5	6, 6
Neste trabalho	2, 05 em 53, 6 $\text{kV}/\text{cm}$	0, 39	11, 12

[111]. Prasad et al. prepararam cerâmicas nanocristalinas de  $\text{BiFeO}_3$  via sinterização por micro-ondas seguido por moagem em altas energias, seus resultados de espectroscopia de impedância apontam para amostras extremamente condutivas uma vez que seu aspecto é ovalado e somente foi possível a aplicação de baixo campo elétrico [118]. Song et al. obtiveram amostras cerâmicas de  $\text{BiFeO}_3$  utilizando dois processos, sendo o primeiro um processo de moagem em altas energias seguido por sinterização convencional e o segundo utilizando sinterização por *Spark Plasma*. Ao realizar a sinterização por *Spark Plasma* foi obtido um aumento significativo na polarização, atribuído pelos autores a alta densidade das amostras cerâmicas, assim como de sua microestrutura uniforme e devido a baixa perda de bismuto [53]. Para as amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ainda é possível observar uma dificuldade em obter curvas de histerese ferroelétrica sem possuírem um aspecto arredondado [50, 51, 113, 120].

O principal fator responsável pelas diferenças das curvas obtidas neste trabalho em comparação com os resultados apresentados na tabela 5.6 é a resistividade da amostra, que apesar de grande parte dos trabalhos não trazer informações da resistividade de suas amostras, é possível observar pelo aspecto das curvas que são amostras mais condutivas do que as aqui obtidas. Outra informação importante não mencionada nesses trabalhos é a frequência em que as medidas foram realizadas, dificultando a comparação entre os resultados.

### 5.2.5 Análise magnética das amostras obtidas por SPS

As curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra sinterizada por *Spark Plasma* à 700 °C e posteriormente tratada termicamente em atmosfera de oxigênio por 24 e 48 horas são apresentadas na figura 5.17, os valores de campo coercitivo, magnetização remanescente e magnetização à 15  $\text{kOe}$  estão apresentadas na tabela 5.7.

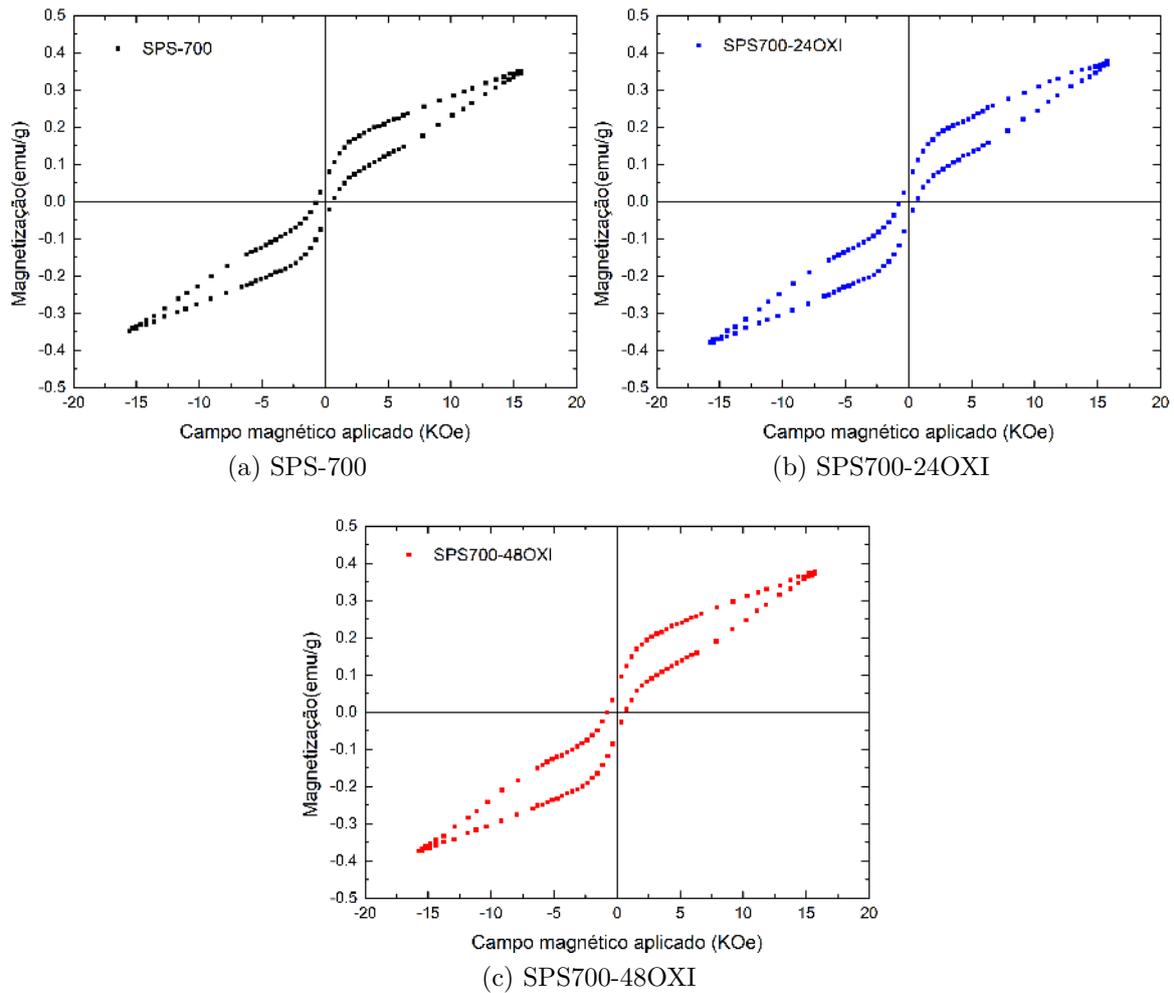


Figura 5.17: Curvas de magnetização para as cerâmicas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  obtidas por sinterização por *Spark Plasma* e reoxidadas por 24 e 48 horas.

Tabela 5.7: Valores de magnetização à 15 kOe ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) da cerâmica de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  obtida por sinterização por *Spark Plasma* e reoxidadas por 24 e 48 horas.

Amostra	$M_{15}$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$H_c$ (kOe)
SPS-700	0,355	0,052	0,631
SPS700-24OXI	0,374	0,053	0,681
SPS700-48OXI	0,377	0,060	0,693

Ao comparar as curvas obtidas para as amostras em pó e após a sinterização por *Spark Plasma*, figura 5.6, observa-se uma mudança no aspecto das curvas. Ocorre um aumento no campo coercitivo e na magnetização remanescente e conforme se aumenta o campo aplicado a curva ganha um aspecto levemente arredondado, chegando a campos próximos de 15 kOe a curva volta a fechar. A fase secundária de hematita continua presente na

cerâmica e como discutido anteriormente ela possui um ordenamento antiferromagnético e pode trazer contribuições na resposta magnética. Entretanto, como a quantidade desta fase é muito baixa comparada à fase principal, espera-se que sua contribuição seja mínima.

Sabe-se que a sinterização por *Spark Plasma* causa uma redução devido à passagem de corrente elétrica pela amostra levando ao surgimento de vacâncias de oxigênio [63] e é reportado que a mudança de comportamento observada nas curvas magnéticas pode ser atribuída à uma possível rotação do arranjo de spin ferromagnético gerado por possíveis mudanças na oxidação dos íons de Fe presentes na estrutura da ferrita de bismuto [120–123]. De acordo com os resultados elétricos obtidos nesse trabalho, a presença de íons de  $Fe^{2+}$  é muito baixa. Ao realizar a reoxidação, espera-se que as deficiências de oxigênio tenham sido preenchidas minimizando ainda mais o efeito dos íons de  $Fe^{2+}$  na magnetização, dessa forma a mudança presente pode ser devido ao grande aumento do micro *strain* e a redução no tamanho de cristalito apresentado na tabela 5.2.

Ao realizar a sinterização por *Spark Plasma* observa-se uma melhora na magnetização à 15 kOe, ela aumenta de 0,289 emu/g para 0,355 emu/g e ao realizar o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio nota-se um pequeno aumento da magnetização, chegando à 0,377 emu/g para 48 horas de reoxidação. Esse aumento da magnetização que ocorre ao realizar a reoxidação pode ser explicado pelo preenchimento de parte das vacâncias de oxigênio presentes, uma vez que ao preenchê-las as ligações  $Fe - O - Fe$  e  $Fe - O$  são alteradas.

Em nossas buscas na literatura não foi possível encontrar trabalhos conduzidos conduzidos com amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  preparadas por *Spark Plasma*. Os resultados mais próximos encontrados são apresentados por Song et al., onde os autores prepararam amostras de  $BiFeO_3$  por moagem em altas energias e posteriormente sinterizadas por *Spark Plasma*. Os autores reportaram um campo coercitivo de 0,6 kOe, magnetização remanescente de 0,0057 emu/g e magnetização de 0,18 emu/g à 20 kOe [53]. Lin et al. obtiveram amostras cerâmicas de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  para dopagem de 15% de lantânio pelo método tradicional de sinterização por estado sólido. Os autores reportaram um valor de magnetização de aproximadamente 0,6 emu/g à 50 kOe, com magnetização remanescente de aproximadamente 0,05 emu/g [44].

García et al. obtiveram amostras com curvas de magnetização de aspecto parecido com as aqui apresentadas, os autores obtiveram amostras de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  pelo método

Pechini. Para uma dopagem de 15% de *La* os autores reportam uma magnetização à 40 *kOe* de aproximadamente 0,7 *emu/g* com um baixo campo coercitivo, mas não indicam seu valor. A curva de magnetização obtida por García et al. possui um aumento repentino da magnetização próximo a 1 *kOe*. As curvas de magnetização obtidas por García et al. foram classificadas como uma histerese de duplo *loop* (*double loop hysteresis*) e esse comportamento foi atribuído a uma possível rotação do arranjo de spins ferromagnéticos devido a possíveis mudanças no estado de oxidação do *Fe* presente na amostra [120].

Morchela et al. realizaram estudos do comportamento magnético de amostras de BFO obtidas por sol-gel em função do tamanho de cristalito e micro *strain*. Os autores observaram que conforme o tamanho médio de cristalito diminui ocorre um aumento do micro *strain*, e ao se aproximar de metade do tamanho da ciclóide ocorre uma transição estrutural de uma fase romboédrica (*R3c*) para uma fase cúbica (*Pm3̄m*). Essa mudança estrutural indica um transição causada pelo aumento do micro *strain* devido a reestruturação da superfície ou devido às perturbações localizadas na rede causada pelas vacâncias de oxigênio. Foi verificado que essa mudança estrutural causada pelo micro *strain* é acompanhada de um alargamento das ligações de *Fe – O – Fe* que possivelmente resultam em uma diminuição da rotação do octaedro de *FeO<sub>6</sub>*. Essas mudanças afetam a magnetização conforme reportado por Huang et al. [36]. Os autores também comentam sobre a possível presença de vacâncias de oxigênio nas amostras sinterizadas em maior temperatura, mas concluem que elas não chegariam a afetar as propriedades magnéticas uma vez que quando as vacâncias de oxigênio surgem elas dão origem a íons de *Fe<sup>2+</sup>* que tenderiam a ocupar regiões adjacentes as vacâncias de oxigênio e ordenar seu spin ferrimagneticamente com os seus vizinhos *Fe<sup>3+</sup>*. Como o spins do *Fe<sup>2+</sup>* são alinhados antiparalelos entre si, eles acabam anulando seus momentos nessa coordenação, logo o momento magnético líquido é apenas devido ao *Fe<sup>3+</sup>* e não é afetado por este arranjo [124].

Neste trabalho nota-se uma diferença significativa no aspecto da curva de magnetização das amostras cerâmicas quando se compara com a curva apresentada pelo pó precursor, figura 5.5. Essa mudança no aspecto das curvas de magnetização pode ter origem nas mudanças ocorridas no tamanho médio de cristalito e micro *strain* durante a sinterização via *Spark Plasma*. O tamanho médio de cristalito sofreu uma redução de quase 50% fazendo com que atingisse valores (22 *nm*) inferiores a metade do tamanho da ciclóide (64 *nm*). Acompanhando essa redução no tamanho médio de cristalito ocorreu

um drástico aumento no micro *strain* atingindo valores próximos a 1,1%. Como reportado por Morchela et al. [124] a combinação dessas duas propriedades pode causar mudanças estruturais na rede, possíveis mudanças não foram observadas devido a impossibilidade da realização do refinamento Rietveld e da espectroscopia Raman. Apesar disso mudanças significativas foram observadas nas curvas de magnetização que podem ser consequência de mudanças na ligação  $Fe - O - Fe$  causadas pelo aumento do micro *strain* e da redução do tamanho de cristalito.

# Conclusões

O uso da técnica de moagem em altas energias combinada com criomoagem foi eficaz em produzir amostras cerâmicas nanoestruturadas de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  em forma de pó, apesar da presença de fases secundárias, que se encontram em baixa quantidade, essas não impediram a obtenção de bons resultados elétricos e magnéticos. A partir das análises dos resultados da difração de raios X e Scherrer foi observado a eficácia desse processo ao ocorrer uma redução do tamanho médio de cristalito de 91 nm para 44 nm. O processo também conseguiu aumentar a quantidade de deformações na rede chegando à 0,52% de micro *strain*. Ao estudar as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura percebe-se que o processo de criomoagem não foi capaz de extinguir o processo de solda a frio, uma vez que a microestrutura encontrada foi de aglomerados, compostos de partículas menores com morfologia preferencialmente esférica. As caracterizações magnéticas feitas por magnetometria de amostra vibrante apresentaram para a amostra de 0 minutos de criomoagem um comportamento mais linear do que as demais amostras apresentaram após passarem pelo processo de criomoagem. A diferença desse comportamento pode ser explicado pela redução do tamanho de cristalito que ocorre durante o processo de criomoagem aliado ao aumento do micro *strain* presente na rede, a combinação desses dois fatores foi suficiente para suprimir/quebrar a ciclóide de spins típica do  $BiFeO_3$ .

Os pós obtidos por criomoagem foram utilizados para sinterizar cerâmicas por SPS. A temperatura na qual a sinterização se mostrou mais eficiente é de 700 °C. A amostra sinterizada nessa temperatura apresentou a melhor densificação (densidade relativa de 97,52%) e excelentes respostas elétricas. Devido aos seus bons resultados o restante das análises foram conduzidas apenas nessa amostra. Durante o processo de sinterização ocorreu a redução do bismuto formando a fase secundária de bismuto metálico, outra fase secundária foi identificada devido à utilização da fita de carbono que se agregou na amostra, ambas as fases foram removidas com sucesso ao desbastar a amostra, após a

remoção dessas fases foram realizadas análises elétricas, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas.

Outro importante resultado foi obtido durante as investigações estruturais, a partir das análises dos resultados da difração de raios X e Scherrer, observou-se uma grande redução do tamanho médio de cristalito de quase 50% e um aumento abrupto no micro *strain* presente na rede, chegando à 1,09% de micro *strain* após a sinterização por *Spark Plasma*. Esses resultados refletem nas curvas de magnetização obtidas nas amostras cerâmicas, um aumento na magnetização à 15 *kOe* de aproximadamente 25%. Houve também um aumento na magnetização remanescente e campo coercitivo, além de uma mudança no aspecto da curva que apresenta uma componente não linear mais intensa.

Ótimos resultados elétricos foram obtidos para a amostra de 700 °C, uma constante dielétrica quase quatro vezes maior que a reportada para o BFO foi encontrada, com perdas próximas à 3%. Uma vez que durante a sinterização por *Spark Plasma* ocorre a criação de vacâncias de oxigênio, tratamentos em atmosfera positiva de oxigênio foram realizados e estes se mostraram eficazes ao melhorar ainda mais as propriedades elétricas das amostras. A resistividade aumentou em duas ordens de grandeza e esse aumento refletiu nos resultados de espectroscopia de impedância. Para um frequência de 2 *Mhz* observou-se um aumento de aproximadamente 15% na constante dielétrica e uma redução de aproximadamente 38% na perda dielétrica. A reoxidação também refletiu nos resultados das curvas de polarização em função do campo elétrico que perderam seu aspecto arredondado em suas extremidades.

As micrografias de fratura obtidas para a amostra cerâmica mostram uma morfologia que contém fraturas transgranulares e intergranulares, baixa porosidade. A fase secundária rica em ferro identificada por difração de raios X pôde ser observada e se encontra espalhada em diversas regiões da amostra, porém em baixa concentração.

De forma geral os objetivos deste trabalho foram alcançados, pós cerâmicos nanoestruturados de  $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$  foram obtidos com sucesso utilizando criomoagem, apesar de não serem monofásicos, as fases secundárias são em baixíssimas quantidade e não atrapalharam a obtenção de bons resultados magnéticos e elétricos. A sinterização por *Spark Plasma* foi empregada com sucesso para obter densas cerâmicas cujas propriedades elétricas foram intensificadas com sucesso ao realizar a reoxidação, apresentando valores melhores que os reportados na literatura.

## Perspectivas

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, podemos destacar:

- Realizar análises de difração de raios X de alta resolução com o intuito de investigar via método de refinamento Rietveld, a coexistência das fases romboédrica e ortorrômbica, assim como as mudanças dos parâmetros de rede e das ligações  $Fe-O-Fe$ ;
- Otimizar os parâmetros utilizados para a sinterização por *Spark Plasma* de modo a tentar evitar o crescimento de grão;
- Realizar as medidas magnéticas e elétricas em função da temperatura para compreender melhor o comportamento das propriedades elétricas e magnéticas da amostra, assim como os processos envolvidos.

# Referências Bibliográficas

- [1] N. A. Spaldin e M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [2] J. Heron, D. Schlom, e R. Ramesh, “Electric field control of magnetism using  $BiFeO_3$ -based heterostructures,” *Applied Physics Reviews*, vol. 1, no. 2, p. 021303, 2014.
- [3] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. Bataille, e A. Gukasov, “Electric-field-induced spin flop in  $BiFeO_3$  single crystals at room temperature,” *Physical review letters*, vol. 100, no. 22, p. 227602, 2008.
- [4] D. Karpinsky, I. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, e A. Kholkin, “Evolution of crystal structure and ferroic properties of  $La$ -doped  $BiFeO_3$  ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 555, pp. 101–107, 2013.
- [5] J. Dong, X. Zhang, Y. Wang, Y. Gong, P. An, H. Li, Z. Guo, X. Hao, Q. Jia, e D. Chen, “Local insight into the  $La$ -induced structural phase transition in multiferroic  $BiFeO_3$  ceramics by x-ray absorption fine structure spectroscopy,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018.
- [6] D. R. Askeland, P. P. Fulay, e W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 6th ed. CL-Engineering, 2010. [Online]. Available: <://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=02C28274A74FE309550D367CC0E51A9C>
- [7] G. S. Dias, “Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$  obtidas por diferentes rotas de sinterização,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.

- [8] B. D. Cullity e C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [9] C. Ederer e C. J. Fennie, “Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction:  $FeTiO_3$  versus  $BiFeO_3$ ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434219, 2008.
- [10] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in materials science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [11] J. M. Rosso, “Estudo de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas  $BaTiO_3 - NaNbO_3$ ,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [12] C. Suryanarayana e M. G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, 1st ed. Springer US, 1998.
- [13] “Microscópio eletrônico de varredura com EDS e sistema de nanolitografia,” <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>, acessado em: 11/09/2018.
- [14] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [15] O. A. Protzek, “Obtenção e caracterização de monólitos nanoestruturados de bifeo3-pbtio3,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [16] V. F. Freitas, “O composto  $BiFeO_3 - PbTiO_3$  dopado com la: Relações propriedade/estrutura,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [17] W. Eerenstein, N. Mathur, e J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *nature*, vol. 442, no. 7104, p. 759, 2006.
- [18] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect,” *Journal of physics D: applied physics*, vol. 38, no. 8, p. R123, 2005.
- [19] K. Wang, J.-M. Liu, e Z. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009.
- [20] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?” 2000.

- [21] D. Khomskii, “Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics*, vol. 2, p. 20, 2009.
- [22] S.-W. Cheong e M. Mostovoy, “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity,” *Nature materials*, vol. 6, no. 1, p. 13, 2007.
- [23] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, e E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, no. 23, p. 4835, 1982.
- [24] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, e M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of  $BiFeO_3$ ,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 10, p. 1931, 1980.
- [25] J. R. Teague, R. Gerson, e W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal  $BiFeO_3$ ,” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [26] G. Smolenskii e I. Chupis, “Ferroelectromagnets,” *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 25, no. 7, p. 475, 1982.
- [27] J. Bucci, B. Robertson, e W. James, “The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of  $BiFeO_3$ ,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 5, no. 3, pp. 187–191, 1972.
- [28] R. A. M. Gotardo, “Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [29] I. Sosnowska, “Neutron scattering studies of  $BiFeO_3$  multiferroics: a review for microscopists,” *Journal of microscopy*, vol. 236, no. 2, pp. 109–114, 2009.
- [30] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, e L. Kępiński, “Characterization of  $BiFeO_3$  nanopowder obtained by mechanochemical synthesis,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13-15, pp. 4399–4402, 2007.
- [31] K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kubel, M. Bruns, A. Paesano Jr, A. Duvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn *et al.*, “Mechanosynthesized  $BiFeO_3$  nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 15, pp. 7209–7217, 2011.

- [32] Z. Dai e Y. Akishige, “Electrical properties of multiferroic  $BiFeO_3$  ceramics synthesized by spark plasma sintering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 44, p. 445403, 2010.
- [33] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, e A. Sen, “Spark plasma sintering of  $BiFeO_3$ ,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 3, pp. 555–559, 2009.
- [34] X. Wang, Y. Zhang, e Z. Wu, “Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol–gel strategy,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 3, pp. 486–488, 2010.
- [35] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, e T. Grande, “Synthesis of  $BiFeO_3$  by wet chemical methods,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3430–3434, 2007.
- [36] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue *et al.*, “Peculiar magnetism of  $BiFeO_3$  nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific reports*, vol. 3, p. 2907, 2013.
- [37] Q. Jiang, H. Ning, Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece, e H. Yan, “Active ferroelectricity in nanostructured multiferroic  $BiFeO_3$  bulk ceramics,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 36, pp. 5628–5631, 2013.
- [38] D. Varshney, A. Kumar, e K. Verma, “Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of  $BiFeO_3$  ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 33, pp. 8421–8426, 2011.
- [39] Y.-K. Jun, W.-T. Moon, C.-M. Chang, H.-S. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim, e S.-H. Hong, “Effects of  $Nb$ -doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic  $BiFeO_3$  ceramics,” *Solid State Communications*, vol. 135, no. 1-2, pp. 133–137, 2005.
- [40] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, e J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped  $BiFeO_3$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2005.

- [41] V. Palkar, D. C. Kundaliya, e S. Malik, “Effect of *Mn* substitution on magnetoelectric properties of bismuth ferrite system,” *Journal of applied physics*, vol. 93, no. 7, pp. 4337–4339, 2003.
- [42] G. Le Bras, P. Bonville, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, e R. Tourbot, “Effect of *La* doping in the multiferroic compound *BiFeO<sub>3</sub>*,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 8, pp. 1492–1495, 2011.
- [43] Z. Gabbasova, M. Kuz’min, A. Zvezdin, I. Dubenko, V. Murashov, D. Rakov, e I. Krynetsky, “*Bi<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>* (R= rare earth): a family of novel magnetoelectrics,” *Physics Letters A*, vol. 158, no. 9, pp. 491–498, 1991.
- [44] Y.-H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.-W. Nan, L. Chen, e J. Yu, “Enhancement of ferromagnetic properties in *BiFeO<sub>3</sub>* polycrystalline ceramic by *La* doping,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, p. 172507, 2007.
- [45] A. Perejón, P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, J. M. Criado, J. R. de Paz, R. Sáez-Puche, N. Masó, e A. R. West, “Single phase, electrically insulating, multiferroic *La*-substituted *BiFeO<sub>3</sub>* prepared by mechanosynthesis,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 39, pp. 8398–8411, 2014.
- [46] A. Zaleskii, A. Frolov, T. Khimich, e A. Bush, “Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a *Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>* system studied using <sup>57</sup>Fe NMR,” *Physics of the Solid State*, vol. 45, no. 1, pp. 141–145, 2003.
- [47] D. C. Arnold, “Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped *BiFeO<sub>3</sub>* ceramics: a review,” *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 62, no. 1, pp. 62–82, 2015.
- [48] Q. Zhang, X. Zhu, Y. Xu, H. Gao, Y. Xiao, D. Liang, J. Zhu, J. Zhu, e D. Xiao, “Effect of *La<sup>3+</sup>* substitution on the phase transitions, microstructure and electrical properties of *Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>* ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 546, pp. 57–62, 2013.
- [49] J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebe, S. Cai, S.-G. Eriksson, L. Börjesson, e C. S. Knee, “Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic

- BiFeO<sub>3</sub>*: insights from raman spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 18, p. 184422, 2012.
- [50] B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, e X. Zhao, “Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic *BiFeO<sub>3</sub>* ceramics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 6, p. 065003, 2008.
- [51] S. Das, R. Choudhary, P. Bhattacharya, R. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, e M. Seehra, “Structural and multiferroic properties of *La*-modified *BiFeO<sub>3</sub>* ceramics,” *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 3, p. 034104, 2007.
- [52] A. Chaudhuri e K. Mandal, “Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures,” *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 4, pp. 1057–1061, 2012.
- [53] S.-H. Song, Q.-S. Zhu, L.-Q. Weng, e V. Mudinepalli, “A comparative study of dielectric, ferroelectric and magnetic properties of *BiFeO<sub>3</sub>* multiferroic ceramics synthesized by conventional and spark plasma sintering techniques,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 1, pp. 131–138, 2015.
- [54] M. Hojamberdiev, Y. Xu, F. Wang, W. Liu, e J. Wang, “*La*-modification of multiferroic *BiFeO<sub>3</sub>* by hydrothermal method at low temperature,” *Inorganic Materials*, vol. 45, no. 10, p. 1183, 2009.
- [55] P. Suresh e S. Srinath, “Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped *BiFeO<sub>3</sub>*,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 554, pp. 271–276, 2013.
- [56] L. Yin, J. Yang, B. Zhao, Y. Liu, S. Tan, X. Tang, J. Dai, W. Song, e Y. Sun, “Large remnant polarization and magnetic field induced destruction of cycloidal spin structure in *Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>* ( $0 \leq x \leq 0.2$ ),” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 21, p. 214104, 2013.
- [57] M. Basiri, H. Shokrollahi, e G. Isapour, “Effects of *La* content on the magnetic, electric and structural properties of *BiFeO<sub>3</sub>*,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 354, pp. 184–189, 2014.

- [58] G. S. Dias, E. A. Volnistem, J. M. P. Leonardo, D. M. Silva, L. F. Cótica, I. A. Santos, e D. Garcia, “On the unusual magnetic response of cryomilled  $BiFeO_3$  polycrystals,” *Ferroelectrics*, 2018.
- [59] D. G. R. William D. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 9th ed. Wiley, 2013.
- [60] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [61] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, 1st ed., 1999.
- [62] F. Lange, “Contributions of sintering and coarsening to densification: a thermodynamic approach,” in *Advanced Ceramics III*. Springer, 1990, pp. 57–70.
- [63] W. J. do Nascimento, “Sinterização de cerâmicas multiferróicas nanoestruturadas de  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  e  $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$  via Spark Plasma Sintering SPS,” Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [64] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, e M. Nygren, “Spark plasma sintering of alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 8, pp. 1921–1927, 2002.
- [65] J. G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, C. Laurent, e A. Peigney, “Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth,” *Acta Materialia*, vol. 59, no. 4, pp. 1400–1408, 2011.
- [66] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, e G. Cao, “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, no. 4-6, pp. 127–287, 2009.
- [67] S. Wang, L. Chen, e T. Hirai, “Densification of  $Al_2O_3$  powder using spark plasma sintering,” *Journal of materials research*, vol. 15, no. 4, pp. 982–987, 2000.
- [68] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, e M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006.

- [69] K. Buschow e F. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed. Springer, 2003.
- [70] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1st ed., ser. Oxford Maser Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, USA, 2001.
- [71] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Physical Review*, vol. 120, no. 1, p. 91, 1960.
- [72] T. Kimura, “Spiral magnets as magnetoelectrics,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 387–413, 2007.
- [73] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier, 2013.
- [74] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, e S. Newcomb, *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*. Wiley New York, 1997, vol. 409.
- [75] Z. S. Macêdo, “Sinterização a laser e caracterização física dos compostos  $Bi_4Ti_3O_{12}$  e  $Bi_4Ge_3O_{12}$ ,” 2013.
- [76] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*, 1st ed. Academic Press, 2004.
- [77] B. Han, J. Ye, F. Tang, J. Schoenung, e E. Lavernia, “Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by cryomilling,” *Journal of materials science*, vol. 42, no. 5, pp. 1660–1672, 2007.
- [78] D. Witkin e E. J. Lavernia, “Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 1, pp. 1–60, 2006.
- [79] C. Tiwary, S. Kashyap, K. Biswas, e K. Chattopadhyay, “Synthesis of pure iron magnetic nanoparticles in large quantity,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 38, p. 385001, 2013.
- [80] M. M. Kumar, V. Palkar, K. Srinivas, e S. Suryanarayana, “Ferroelectricity in a pure  $BiFeO_3$  ceramic,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 19, pp. 2764–2766, 2000.

- [81] M. N. Guzik, K. M. Golasinski, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback, e S. Deledda, “Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 440–448, 2017.
- [82] B. D. Cullity, “Elements of x-ray diffraction,” 2001.
- [83] V. Vlack e L. Hall, “Propriedades dos materiais cerâmicos,” *Paulo, Brasil*, p. 220, 1973.
- [84] E. A. Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas em nanopartículas do composto  $BiFeO_3$ ,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [85] A. F. Padilha e F. Ambrozio Filho, “Técnicas de análise microestrutural,” 2004.
- [86] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. Cernicchiaro, e A. Y. Takeuchi, “Técnicas de magnetometria,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, 2000.
- [87] J. R. de Araujo Kaschny e S. R. Vieira, “Simulando um amplificador lock-in utilizando a interface multimídia de um PC,” *Scientia Plena*, vol. 1, no. 2, 2005.
- [88] J. S. Souza, “Síntese e caracterização de corpos cerâmicos altamente densos do composto  $(0,6)BiFeO_3 - (0,4)PbTiO_3 + 30\%La$ ,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2016.
- [89] V. B. dos Santos, “Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição  $Bi_4Ti_3O_{12}$  contendo lantânio e érbio,” Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.
- [90] S. Miller, R. Nasby, J. Schwank, M. Rodgers, e P. Dressendorfer, “Device modeling of ferroelectric capacitors,” *Journal of applied physics*, vol. 68, no. 12, pp. 6463–6471, 1990.
- [91] G. Dias, I. Catellani, L. Cótica, I. Santos, V. Freitas, e F. Yokaichiya, “Highly resistive fast-sintered  $BiFeO_3$  ceramics,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, no. 1, pp. 43–49, 2016.

- [92] R. Muccillo, M. Kleitz, e E. N. Muccillo, “Flash grain welding in yttria stabilized zirconia,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 8, pp. 1517–1521, 2011.
- [93] J. W. Medernach e R. L. Snyder, “Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, no. 11-12, pp. 494–497, 1978.
- [94] D. Craig e N. Stephenson, “Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving  $Bi_2O_3$ : the structures of  $Bi_{25}FeO_{40}$  and  $Bi_{38}ZnO_{60}$ ,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 1–8, 1975.
- [95] J.-H. Lee, H. J. Choi, D. Lee, M. G. Kim, C. W. Bark, S. Ryu, M.-A. Oak, e H. M. Jang, “Variations of ferroelectric off-centering distortion and 3d-4p orbital mixing in *La*-doped  $BiFeO_3$  multiferroics,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 4, p. 045113, 2010.
- [96] P. Thakuria e P. Joy, “Enhanced magnetic parameters in the morphotropic phase boundary region of nanocrystalline multiferroic  $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ ,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 16, pp. 1609–1612, 2012.
- [97] Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, e Z.-J. Shen, “Synthesis and properties of multiferroic *La*-modified  $BiFeO_3$  ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 7, pp. 2123–2127, 2006.
- [98] M. Vasquez-Mansilla, R. Zysler, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, C. Saragovi, e J. Greneche, “Magnetic interaction evidence in  $\alpha - Fe_2O_3$  nanoparticles by magnetization and mössbauer measurements,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 204, no. 1-2, pp. 29–35, 1999.
- [99] R. Safi e H. Shokrollahi, “Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite ( $BiFeO_3$ ) as a ferroelectro-magnetic material,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, no. 1-2, pp. 6–15, 2012.
- [100] Y. Wang, G. Yuan, X. Chen, J. Liu, e Z. 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.

- [101] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. Infante, A. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet *et al.*, “Crafting the magnonic and spintronic response of  $BiFeO_3$  films by epitaxial strain,” *Nature materials*, vol. 12, no. 7, p. 641, 2013.
- [102] A. Agbelele, D. Sando, C. Toulouse, C. Paillard, R. Johnson, R. Ruffer, A. Popkov, C. Carrétéro, P. Rovillain, J.-M. Le Breton *et al.*, “Strain and magnetic field induced spin-structure transitions in multiferroic  $BiFeO_3$ ,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 9, p. 1602327, 2017.
- [103] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, R. Poyato, N. Masó, A. R. West, J. M. Criado, e L. A. Pérez-Maqueda, “Preparation of phase pure, dense fine grained ceramics by conventional and spark plasma sintering of La-substituted  $BiFeO_3$  nanoparticles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 8, pp. 2283–2293, 2015.
- [104] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, e C. Estournès, “Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review,” *Advances in Applied Ceramics*, vol. 107, no. 3, pp. 159–169, 2008.
- [105] R. Chaim, “Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles,” *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 1, pp. 502–510, 2013.
- [106] A. M. Locci, A. Cincotti, S. Todde, R. Orrù, e G. Cao, “A methodology to investigate the intrinsic effect of the pulsed electric current during the spark plasma sintering of electrically conductive powders,” *Science and technology of advanced materials*, vol. 11, no. 4, p. 045005, 2010.
- [107] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, e P. Nanni, “Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline  $BaTiO_3$  ceramics,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 2, p. 024107, 2004.
- [108] G. Blaise e D. Treheux, *Dielectric Materials for Electrical Engineering*. Wiley-ISTE, 2010.
- [109] Y. Du, Z. X. Cheng, M. Shahbazi, E. W. Collings, S. X. Dou, e X. L. Wang, “Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped  $BiFeO_3$  by

- hydrothermal synthesis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no. 1-2, pp. 637–641, 2010.
- [110] F. Chang, N. Zhang, F. Yang, S. Wang, e G. Song, “Effect of *Cr* substitution on the structure and electrical properties of *BiFeO<sub>3</sub>* ceramics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 24, p. 7799, 2007.
- [111] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. Dadson, G. Loiutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. Roy *et al.*, “Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic *BiFeO<sub>3</sub>*,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 093903, 2005.
- [112] J. K. Kim, S. S. Kim, e W.-J. Kim, “Sol-gel synthesis and properties of multiferroic *BiFeO<sub>3</sub>*,” *Materials Letters*, vol. 59, no. 29-30, pp. 4006–4009, 2005.
- [113] K. Sen, K. Singh, A. Gautam, e M. Singh, “Dispersion studies of *La* substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic *BiFeO<sub>3</sub>* ceramic,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 243–249, 2012.
- [114] Z. Cheng, A. Li, X. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S. Zhang, e T. R. ShROUT, “Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E507, 2008.
- [115] N. E. Dowling, *Mechanical Behavior of Materials (4th Edition)*, 4th ed. Prentice Hall, 2012.
- [116] D. Maurya, H. Thota, K. S. Nalwa, e A. Garg, “*BiFeO<sub>3</sub>* ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: A comparative study,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 477, no. 1-2, pp. 780–784, 2009.
- [117] S. Sharma, V. Singh, R. Kotnala, e R. K. Dwivedi, “Comparative studies of pure *BiFeO<sub>3</sub>* prepared by sol-gel versus conventional solid-state-reaction method,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 4, pp. 1915–1921, 2014.
- [118] C. Sree Rama Linga Prasad, G. Sreenivasulu, S. Roopas Kiran, M. Balasubramanian, e B. Murty, “Electrical and magnetic properties of nanocrystalline *BiFeO<sub>3</sub>*

- prepared by high energy ball milling and microwave sintering,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, no. 5, pp. 4097–4102, 2011.
- [119] H. Uchida, R. Ueno, H. Nakaki, H. Funakubo, e S. Koda, “Ion modification for improvement of insulating and ferroelectric properties of  $BiFeO_3$  thin films fabricated by chemical solution deposition,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, no. 4L, p. L561, 2005.
- [120] D. García-Zaleta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Dominguez-Crespo, J. Matutes-Aquino, A. González, e M. Villafuerte-Castrejón, “Solid solutions of  $La$ -doped  $BiFeO_3$  obtained by the pechini method with improvement in their properties,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 9225–9233, 2014.
- [121] X. Zheng, Q. Xu, Z. Wen, X. Lang, D. Wu, T. Qiu, e M. Xu, “The magnetic properties of  $La$  doped and codoped  $BiFeO_3$ ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 499, no. 1, pp. 108–112, 2010.
- [122] Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, e M. Xu, “The magnetic properties of  $Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O_3$  ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 11, p. 112510, 2009.
- [123] K. Balamurugan, N. Harish Kumar, e P. Santhosh, “Multiferroic properties of  $Bi_{1/2}Sr_{1/2}FeO_3$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, p. 07D909, 2009.
- [124] P. S. Mocherla, C. Karthik, R. Ubic, M. Ramachandra Rao, e C. Sudakar, “Effect of microstrain on the magnetic properties of  $BiFeO_3$  nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 132409, 2014.