

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Anuar José Mincache

Síntese e estudo de propriedades ferroicas do sistema



Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Março de 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Anuar José Mincache

Síntese e estudo de propriedades ferroicas do sistema



Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

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

M663s Mincache, Anuar José
Síntese e estudo de propriedades ferroicas dos
sistema (Bil-xNdx)(Fel-YCoy)O3 / Anuar José
Mincache. -- Maringá, 2014.
82 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Física, 2014.

1. Multiferroico. 2. Ferromagnetismo. 3.
Ferroeletricidade. 4. Magnetoelétrico. I. Cótica,
Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.412

Agradecimentos

Após o término deste trabalho gostaria de expressar o meu obrigado a todas as pessoas que apoiaram este trabalho, saliento algumas participações. Ao Professor Doutor Ivair Aparecido dos Santos pela oportunidade e satisfação de poder trabalhar e aprender nesse período. Ao meu orientador professor Doutor Luiz Fernando Cótica, pela oportunidade que me concedeu de enveredar neste novo percurso nesta área de investigação, trouxe um enriquecimento em nível pessoal e científico. Agradeço o conhecimento transmitido e todo o seu apoio e de sua família enquanto eu e minha esposa estivemos hospedados em sua casa. Ao meus colegas de laboratório pela ajuda em todos os momentos de necessidade. Ao meu amigo Doutor Diogo Zampieri Montanher, gostaria de agradece-lo pelo apoio teórico e prático ao me ensinar a realizar as medidas de caracterizações. Ao meu colega doutorando Diego Seiti Fukano da Universidade Federal de São Carlos pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura. Aos professores doutores Bhalla e Guo da *University of Texas at San Antonio-UTSA* pela oportunidade de realizar medidas em seu laboratório. Ao pessoal da secretaria pela competência e a dedicação pelo serviço de qualidade. A todos os funcionários do DFI/UEM que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço também ao PFI pelo apoio durante esse período de trabalho e UEM pela estrutura oferecida. As instituições de fomento, CAPES, CNPq e SBF, Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

E por fim aqueles que foram fundamentais para mais uma jornada realizada em minha vida, minha família, aos meus pais Nelson e mãe Silene por suas preces durante esse trabalho e de certa forma a minha mãe que sempre me coloco em todos os momentos em suas orações e pedidos a Deus. Aos meus irmãos Alan e sua esposa Adriana e Deividly pela energia positiva em todos os momentos e pelo interesse em sempre saber como estava o andamento do meu trabalho. E a pessoa que hoje sem sombra de dúvida é pessoa que me realiza em tudo que faço, pela compressão de tantas noites em claro e finais de semana...e sempre dizendo que tudo daria certo minha amiga, namorada e esposa Angélica pelo seu carinho e destreza em suas palavras e atitudes. Agradeço também a família da minha esposa pelo carinho e pelo apoio ao meu trabalho. Agradeço a uma energia superior que está acima de todos nós e que sem ele não estaríamos aqui trabalhando e tendo saúde para levantarmos todos os dias para tentarmos ser uma pessoa melhor!

O segredo é quebrar os problemas em pequenos pedaços administráveis.
Se você lidar com eles, termina antes de saber disso.
(Bill Watterson – Calvin e Haroldo)

Dedico este trabalho a minha bela esposa e família

Sumário

Agradecimentos.....	i
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas.....	xii
RESUMO	xiii
Abstract	xiv
Objetivos	xv
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	3
2.1 Materiais multiferroicos	3
2.2 Ferromagnetismo.....	4
2.3 Ferroeletricidade	7
2.4 Efeito magnetoelétrico	11
2.5 Propriedades das perovskitas	11
2.5.1 Propriedades Estruturais	12
2.5.2 Propriedades Elétricas.....	14
2.6 Revisão Bibliográfica.....	15
2.6.1 $BiFeO_3$	15
2.6.3 Polarização do $BiFeO_3$	17
2.6.4 Propriedades magnéticas	18
3 Técnicas experimentais	19
3.1 Moagem em Altas Energias	19
3.2 Sinterização	20
3.2.1 Métodos de Sinterização	22
3.2.2 Sinterização Convencional.....	22

3.2.3 Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico	23
3.3 Difração de Raios X	24
3.3.1 Refinamento Rietveld.....	25
3.3 Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa.....	26
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
3.5 Medidas Magnéticas.....	29
3.5.1 Magnetometria de Amostra Vibrante	29
3.6.1 Medidas Dielétrica.....	30
3.6.2 Histerese Ferroelétrica	33
3.6.3 Resistividade.....	35
4 Experimental	36
4.1 Preparação das amostras.....	36
4.2 Conformação, Compactação e Tratamentos Térmicos.....	37
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
4.4 Difractometria de Raios X	38
4.5 Medidas de Densidade	38
4.6 Magnetometria de Amostra Vibrante	39
4.7 Medida dielétricas	39
4.8 Curvas de Polarização versus Campo Elétrico.....	39
4.9 Medida de resistividade elétrica.....	40
5 Resultados e Discussões.....	41
5.1 Processamento dos pós cerâmicos.....	41
5.2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	41
5.2.1 Caracterização Estrutural.....	41
5.2.2 Caracterização microestrutural (MEV)	44
5.2.3 Caracterização Elétrica	45
5.2.4 Caracterização Magnética	50

5.3 BiFe _{1-y} Co _y O ₃	51
5.3.1 Caracterização Estrutural.....	51
5.3.2 Caracterização microestrutural (MEV)	55
5.3.3 Caracterização Elétrica	57
5.3.4 Caracterização Magnética	61
5.4 (Bi _{1-x} Nd _x) (Fe _{1-y} Co _y)O ₃	63
5.4.1 Caracterização Estrutural.....	63
5.4.2 Caracterização microestrutural (MEV)	66
5.4.3 Caracterização Elétrica	67
5.4.4 Caracterização Magnética	72
Resistividade	74
Conclusões	76
Referências:.....	78

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Relação entre piezeletricidade, magnetoelectricidade e magnetoelasticidade [14].

Figura 2.2 Alinhamentos dos dipolos magnéticos nas matérias magnéticas a) antiferromagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem $10^{-3}\mu\text{B}/\text{átomo}$, b) ferrimagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem $1-5 \mu\text{B}/\text{átomo}$, c) ferromagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem $1-5 \mu\text{B}/\text{átomo}$ e d) paramagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem $10^{-3}\mu\text{B}/\text{átomo}$ (adaptado 18)

Figura 2.3 Ciclos de histerese M-H para materiais ferromagnéticos [19]

Figura 2.4 Variações da susceptibilidade magnética de um material que ocorre na vizinhança da temperatura de Néel [20].

Figura 2.5 Variações da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie. [22].

Figura 2.6 Gráficos P-E para um material paraelétrico.

Figura 2.7 Ciclos de histerese P (E) de um material ferroeletrico [19].

Figura 2.8 As esferas vermelhas representam o cátion A, a esfera azul o cátion B e a esferas Cinzas os ânions óxidos[24].

Figura 2.9- a) Estrutura perovskita. b) Compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas.

Figura 2.10- Possíveis distorções da estrutura perovskita. a) Estrutura romboedral. b) Estrutura ortorrômbica [30].

Figura 2.11- Estrutura da perovskita quando ocorre polarização elétrica. A direção da seta mostra a direção da polarização.

Figura 2.12- Estrutura rombohedral R3c do BiFeO_3 [35].

Figura 2.13 Estruturas romboédrica, R3c do BiFeO₃. Realce da coordenação octaédrica do ferro por íons de oxigênio.

Figura 2.14 Direções da polarização espontânea [111] no BiFeO₃ romboédrico (R3c).

Figura 3.1: Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [42].

Figura 3.2: (a-d) Etapas do processo de sinterização [43].

Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado para sinterização rápida seguida de choque térmico. Onde (1) trata-se de um forno resistivo convencional controlado eletronicamente, (2) multímetro para acompanhamento da temperatura da amostra, (3) porta adaptada na entrada do forno especialmente para realização da sinterização rápida e (4) a gaveta sobre a qual é disposta a amostra durante a sinterização.

Fig. 3.4: Refinamento de uma amostra de NiO tratada a 500 °C. (adaptado de [47]).

Fig. 3.5: Desenho esquemático do sistema para medida de densidade pelo Método de Arquimedes.

Figura 3.6: Esquema ilustrativo de um magnetômetro de amostra vibrante, adaptado da referência [51].

Figura 3.7: Circuito equivalente a um capacitor real

Figura 3.8: Esquema do equipamento para determinar a constante dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz - 1 MHz. (1) Analisador de impedância Agilent E4980A, (2) porta mostra, (3) controlador de temperatura, (4) computador para leitura e processamento dos dados

Figura 3.9: Esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower, adaptado da referência [53].

Figura 3.10. Desenho ilustrativo para a medição da resistividade das amostras compósitos [55]

Figura 5.1 – Difractogramas dos compostos a) Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ e b) Bi_{0,8}Nd_{0,2}FeO₃ submetidos a moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora e tratados termicamente nas temperaturas de 830°C e 850°C por 1 hora, respectivamente.

Figura. 5.2. Refinamento pelo método de Rietveld (método de Le Bail) utilizando os padrões de DRX das amostras a) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e b) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$

Figura 5.3: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ a,b,c respectivamente. E $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ d,e,f respectivamente. Todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora e tratamento térmico a 830° e 850° respectivamente.

Figura 5.4 Permissividade dielétrica e tangente de perda em função da frequência no sistema (a) (c) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e (b) (d) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional a temperatura de 830°C e 850°C por 1 hora com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Figura 5.5. Permissividade dielétrica real e imaginária como função da temperatura e da frequência das cerâmicas (a) (b) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e (c) (d) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional a temperatura de 830°C e 850° por 1 hora com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Figura 5.6. Histerese ferroelétrica das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ (a) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ (b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

Figura 5.7 Refinamentos pelo método de Rietveld na amostra a) $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e b) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Figura 5.8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ a,b,c respectivamente. E $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ d,e,f respectivamente todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora.

Figura 5.9 Constantes dielétrica e perdas em função da frequência no sistema (a) (b) $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (c) (d) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Fig. 5.10. Permissividade dielétrica real e imaginária como função da temperatura e da frequência das cerâmicas (a) (b) $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e (c) (d) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Figura 5.11: Histerese ferroelétrica das amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (a) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

Figura 5.12 Histereses magnética, a temperatura ambiente das amostras: a) $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e b) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 880° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Figura 5.13 – Difractogramas dos compostos e) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e f) $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 890° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Fig 5.14. Refinamento pelo método de Rietveld na amostra a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ b) $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$

Figura 5.15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ a,b,c respectivamente. E $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ d,e,f respectivamente todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora.

Figura 5.16: Constante dielétrica e perdas em função da frequência no sistema (a) (b) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, (c) (d) $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Fig.5.17. Permissividade dielétrica real e imaginária como função da temperatura e da frequência das cerâmicas (a) (b) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e (c) (d) $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 890°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Figura 5.18 Histerese ferroelétrica das amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ (a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ (b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

Figura 5.19 Histerese magnética, a temperatura ambiente das amostras: a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e b) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 890° por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Parâmetros de rede e posições atômicas do BiFeO_3 romboédrico (R3c). SOF representa o fator de ocupação e Bo fator térmico de Debye-Waller. Os valores desta tabela foram utilizados no Programa Powder Cell [38] para simular a célula unitária do BiFeO_3 (figura 2. 13).

Tabela 5.1 de tangente de perda e constante dielétrica em função da frequência.

Tabela 5.2 de tangente de perda e permissividade para a amostra de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$

Tabela 5.3 de tangente de perda e permissividade para a amostra de $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$

Tabela 5.4 de tangente de perda e constante dielétrica em função da frequência.

Tabela 5.5 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Tabela 5.6 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Tabela 5.7 de tangente de perda e constante dielétrica em função da frequência.

Tabela 5.8 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$

Tabela 5.9 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$

Tabela 5.10. Comparação entre as características estruturais de refinamento dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$: $x=0$, $x=0,1$ $x=0,2$, $y=0$, $y=0,01$ $y=0,02$ e $y=0,04$

RESUMO

O estudo de materiais cristalinos multiferroicos é de grande interesse acadêmico e tecnológico devido a correlação entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Dentre estes materiais, destacam-se os compostos com estruturas do tipo perovskita tal como os baseados no BiFeO_3 . Neste trabalho foram processadas cerâmicas com as composições nominais de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ $x = 0$, $x = 0,10$, $x = 0,20$, $y = 0$, $y = 0,02$ e $y = 0,04$, obtidas por moagem em altas energias, seguido pela conformação das cerâmicas por prensagem isostática e sinterização em atmosfera livre. Também foi utilizada a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico (resfriamento rápido). Através da difração de raios X concluiu-se que as composições possuíam uma simetria romboédrica com grupo espacial $R3c$. Devido a presença de traços de fases indesejadas e densidades relativas em torno de 92%, não foi possível se obter bons resultados nas medidas ferroelétricas. Isto por que estes fatores contribuíram para aumentar a condutividade elétrica das cerâmicas. Medidas de permissividade dielétrica e tangente de perda em função da frequência e da temperatura mostraram que ambos os fatores diminuem com a diminuição da temperatura e com o aumento da frequência. Isto também está relacionado com a alta condutividade das amostras. A resistividade elétrica em função do tempo demonstrou ser altamente dependente da composição das amostras. As dopagens apenas com cobalto mostram maior aumento da resistividade. As medidas de histerese magnética mostraram que a maioria das amostras possuem um comportamento antiferromagnético.

Palavras chaves: Multiferroicos, ferromagnetismo, ferroeletricidade, magnetoeletricidade.

Abstract

The study of crystalline multiferroic materials have great technological and academic interest due the relationship between ferroelectric and ferromagnetic properties. Among these materials, are highlighted the compounds with perovskite structures such as those BiFeO_3 based. In this work ceramics with the nominal compositions $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ $x = 0$, $x = 0.10$, $x = 0.20$, $y = 0$, $y = 0.02$ e $y = 0.04$ were obtained by high-energy ball-milling, followed by the isostatic pressing shaping of ceramics and sintering in air atmosphere. Rapid sintering technique followed by fast cooling was also used. Through the X-ray diffraction was found that the compositions had a rhombohedral symmetry with $R3c$ space group. Due to traces of undesired phases and relative densities around 92%, it was not possible to obtain good results in ferroelectric measurements. This was because these factors have contributed to increase the electrical conductivity of ceramics. Measurements of dielectric permittivity and loss tangent as a function of frequency and temperature showed that both factors decrease with decreasing temperature and increasing frequency. This is also related to the high conductivity of the samples. The resistivity as a function of time proved to be highly dependent on the samples' composition. Those cobalt only doped samples showed the higher resistivities. The magnetic hysteresis measurements showed that most of the samples holds an antiferromagnetic behavior.

Key words: Multiferroic, ferromagnetic, ferroelectric, magnetoelectric.

Objetivos

Os objetivos principais desta dissertação são a síntese $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ e o estudo das propriedades ferroicas do sistema.

Substituintes:

- Bismuto por neodímio para tentar melhorar a ferroeletricidade.
- Ferro por cobalto para tentar melhorar o magnetismo.

Foram processadas cerâmicas com as seguintes composições nominais:

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$:

$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$	Nd10%
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$	Nd20%
$\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	Co1%
$\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	Co2%
$(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$	Nd10% Co2%
$(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$	Nd20% Co4%

1 Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias é, sem dúvida, uma necessidade em nossa sociedade. Contudo, o surgimento de novas tecnologias depende diretamente da descoberta e fabricação de novos materiais. Em contrapartida, o desenvolvimento de materiais depende diretamente da aplicação para o qual é proposto. Uma área que tem apresentado grande interesse entre os materiais que apresentam multifuncionalidade. Materiais multiferroicos, os quais serão objeto deste estudo, são tidos como multifuncionais já que apresentam em sua constituição ordenamentos ferroicos distintos como, por exemplo, ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferromagnetismo. Materiais multiferroicos possuem diversas propriedades físicas de grande interesse, sendo que merece destaque o acoplamento magnetoelétrico, que pode ser definido como a resposta elétrica devido à aplicação de um campo magnético externo ou o efeito reverso que é a observação de uma resposta magnética à aplicação de um campo elétrico externo[1].

Estes materiais tiveram algumas de suas propriedades estudadas nas décadas de 60 e 70, porém, devido a dificuldade em obter tais compostos monofásicos, seus estudos sofreram um declínio durante as décadas de 70 e 80 [2]. O interesse em estudá-los foi retomado devido aos progressos apresentados pela ciência de materiais, tanto na área experimental quanto teórica. O desenvolvimento das técnicas de produção de materiais levou a produção de materiais monofásicos de alta qualidade, e possibilitaram a descoberta de novos materiais multiferroicos.

Neste trabalho foram estudado compostos baseados no BiFeO_3 com a substituição de óxidos de neodímio e cobalto desde seu processamento até suas caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas e magnéticas.

No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica do nosso trabalho apresentando os materiais multiferroicos. Um dos poucos e mais promissores materiais multiferroicos magnetoelétricos é a cerâmica de BiFeO_3 . O BiFeO_3 é ferroelétrico, com temperatura de Curie $T_C = 1083 \text{ K}$ [3] e antiferromagnético com temperatura de Néel, $T_N = 625 \text{ K}$ [4]. O BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita romboédrica distorcida com grupo espacial $R3c$ [5], o qual permite ferroeletricidade e antiferromagnetismo.

Devido a sua fórmula química simples e suas altas temperaturas de Néel e Curie, ele é um dos materiais multiferróicos preferidos para estudos fundamentais, teóricos e experimentais [6]. O BiFeO_3 também apresenta características de ferromagnetismo fraco [7] “weak ferromagnetism”, que, acoplado com o ordenamento antiferromagnético dos spins, o torna ainda mais interessante para aplicações práticas, tais como armazenamento de dados [8], dispositivos spintrônicos [9] e sensores [10] onde as propriedades magnéticas e elétricas acopladas podem ser utilizadas e exploradas.

Nos capítulos 3 e 4 apresentamos as técnicas experimentais utilizadas para o processamento e caracterizações dos sistemas sintetizados. A moagem em altas energias, foi principal a técnica de preparação utilizada neste trabalho. Esta tem sido utilizada com sucesso na produção de materiais com estrutura perovskita, tais como BiFeO_3 e cerâmicas a base de PZT [11,12]. Essa técnica de preparação de materiais chamou atenção porque permite produzir soluções sólidas de metal-metal, óxido-metal e óxido-óxido. Os materiais processados por moagem em altas energias apresentam partículas com escala manométrica e, portanto grande área superficial, o que facilita a reação entre os constituintes primários[13]. Neste capítulo também apresentamos as técnicas e as condições utilizadas nas caracterizações estruturais, micro estruturais, elétricas e magnéticas dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$.

Os resultados experimentais obtidos e as discussões são apresentados no capítulo 5. As discussões foram realizadas com foco no objetivo desta dissertação que é sintetizar as cerâmicas de forma a potencializar as propriedades das mesmas para aplicações práticas, comparando os dados obtidos com aqueles disponíveis na literatura. E por fim, no capítulo 6, apresentaremos as conclusões sobre os resultados obtidos nesse trabalho.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Materiais multiferroicos

Os materiais multiferroicos exibem pelo menos duas das propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas, suscitando grande interesse os que apresentam simultaneamente propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, figura 2.1.

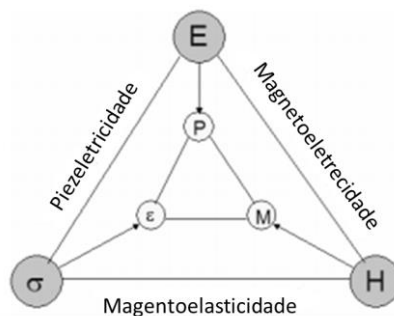


Figura 2.1 - Relação entre piezeletricidade, magnetoeletricidade e magentoelasticidade [14].

O estudo destes materiais iniciou-se em 1960 na União Soviética, mas desde 2001-2003 tem surgido um novo interesse nestes materiais. Este ressurgimento está relacionado com três fatores: desenvolvimento de técnicas de produção de filmes finos de óxidos cerâmicos; descoberta de novos sistemas multiferroicos; aplicações promissoras (memórias com elementos em múltiplos estados e em atuadores) [14,15].

Podem ser distinguidos, pelo menos, quatro classes de multiferroico: compostos com estrutura perovskita ABO_3 (ex. $BiFeO_3$); compostos com estrutura hexagonal; boracite $M_3B_7O_{13}X$ e fluorita (ex. $BaMF_4$) [16, 17,18].

Os materiais multiferroicos apresentam condicionalismos estruturais que determinam a possibilidade de combinar simultaneamente num sistema as propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas.

O critério para a ocorrência de magnetismo é bastante diferente do que causa a ferroeletricidade. Enquanto o principal requisito para as propriedades ferromagnéticas é a existência de momento angular resultante, o que pode surgir da componente do

momento angular orbital, ou da componente do momento angular de *spin* (se há um número desigual de elétrons com *spin* para cima e para baixo). A existência de propriedades ferroelétricas é mais complexa, podendo ter origem numa estrutura distorcida de uma fase que perde o centro de simetria de cargas elétricas positivas e negativas dando origem a uma polarização elétrica [15].

Para que os materiais se comportem simultaneamente como ferroelétricos e ferromagnéticos os átomos responsáveis pela estrutura não centrossimétrica de cargas e que permitem a existência de um momento dipolar elétrico, tendem a ser diferentes dos portadores do momento magnético. Nas perovskitas, a ferroeletricidade pode ser conseguida através da atividade estereoquímica do par de elétrons não compartilhado (*lone pairs*) no cátion maior (posição A da perovskita) e cátion menor (posição B da perovskita) magnético. Os pares de elétrons não compartilhados são dois elétrons de valência que poderiam participar na ligação química usando orbitais híbridas sp , geralmente sp^2 e sp^3 , mas que nestes sistemas não participam, dando origem a uma elevada polarizabilidade do íon. [14,16]. Do ponto de vista microscópico, a orientação dos pares de elétrons não compartilhados pode criar dipolos locais que levam à ferroeletricidade [14]. Considera-se ser este o mecanismo responsável pela ferroeletricidade no BiFeO_3 e no BiMnO_3 [17].

No entanto, as características que originam um material multiferróico não estão completamente esclarecidas, sabendo-se que envolve vários fatores sendo de grande importância a ocupação dos elétrons do metal de transição [18].

2.2 Ferromagnetismo

Nos materiais magnéticos, a indução magnética, B , pode ser calculada através da equação (1.1), onde M é a magnetização e H o campo magnético e μ_0 a constante magnética.

$$B = \mu_0(H+M) \quad (1.1)$$

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos constituintes ou íons têm momentos dipolares magnéticos alinhados de modo oposto e com igual intensidade figura 2.2 a).

Os materiais ferrimagnéticos são semelhantes aos antiferromagnéticos pois os momentos dipolares são opostos, no entanto, alguns momentos dipolares são maiores do que outros, o material tem um momento magnético global, como se mostra na figura 2.2b).

Nos materiais ferromagnéticos, os dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direção e sentido, sendo paralelos uns aos outros, como se pode ver na figura 2.2 c). Nestes materiais a magnetização não varia de forma linear com o campo magnético. Para a imagem com o tipo de material paramagnético, temos os momentos todos desalinhados como podemos observar na figura 2.2 d). Temos também o fenômeno conhecido como weak-ferromagnetismo com seus momentos na mesma direção e sentidos opostos com mesma intensidade figura 2.2 e).

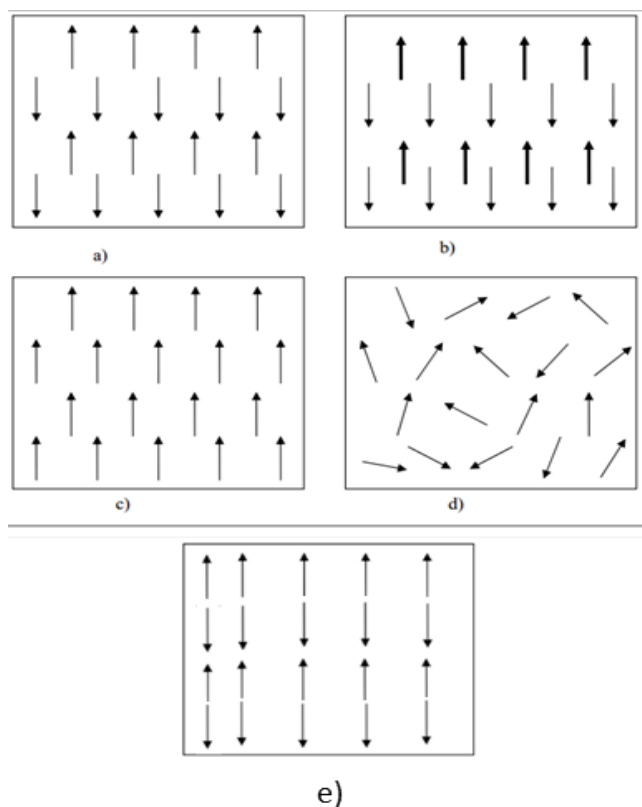


Figura 2.2 Alinhamento dos dipolos magnéticos nos matérias magnéticos a) antiferromagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem $10^{-3} \mu\text{B}/\text{átomo}$, b) ferrimagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem $10^{-5} \mu\text{B}/\text{átomo}$, c) ferromagnetismo tem uma magnetização elevada na ordem $10^{-5} \mu\text{B}/\text{átomo}$ e d) paramagnetismo tem uma magnetização pequena na ordem $10^{-3} \mu\text{B}/\text{átomo}$, e) Weak Ferromagnetismo (adaptado 18).

Para avaliar a aplicação dos materiais ferromagnéticos, é frequente a análise da característica apresentada pela sua curva de histerese (figura 2.3).

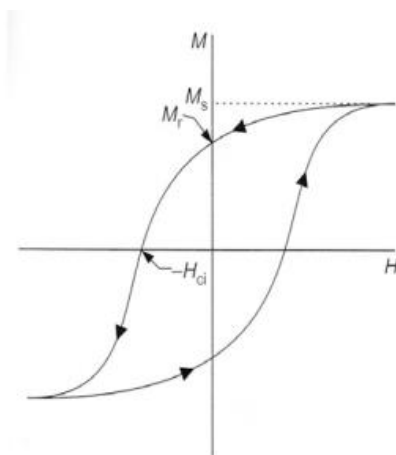


Figura 2.3 Ciclo de histerese M-H para materiais ferromagnéticos [19]

À medida que a intensidade do campo magnético aumenta, a magnetização também aumenta, desde zero até atingir a magnetização de saturação (M_s). Quando, a partir deste estado, se reduz o campo magnético até zero, a magnetização do material não regressa a zero, permanecendo com um valor designado por magnetização remanescente (M_r). O campo magnético necessário para inverter a magnetização é designado como sendo o campo magnético coercivo (H_c).

Para os materiais antiferromagnéticos, os valores da susceptibilidade magnética, $\chi_m = M/H$ aumentam até à temperatura de Néel, T_n , após a qual o material se torna paramagnético. A susceptibilidade magnética é calculada a partir da equação 1.2, em que C é a constante de Curie e T_n a temperatura de Néel [19].

$$\chi_m = C / (T + T_n) \quad 1.2$$

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura dos materiais antiferromagnéticos segue aproximadamente o comportamento descrito na figura 2.4.

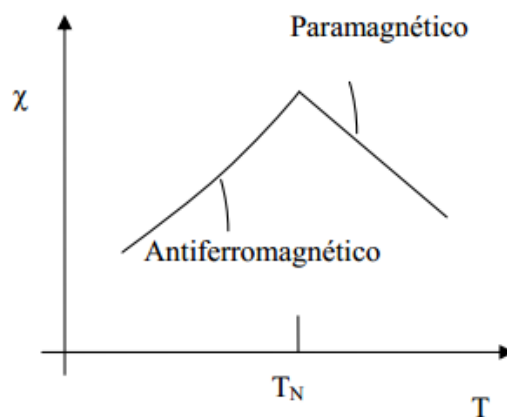


Figura 2.4 Variação da susceptibilidade magnética de um material que ocorre na vizinhança da temperatura de Néel [20].

2.3 Ferroeletricidade

Um material ferroelétrico é aquele que passa por uma transição de fase a uma alta temperatura, na qual se comporta como um dielétrico (o campo elétrico aplicado induz uma polarização elétrica, que passa a zero quando o campo é removido). Para uma temperatura mais baixa tem uma polarização espontânea, cuja direção pode ser alterada pela aplicação de um campo [18].

Nos materiais ferroelétricos os valores de permissividade dielétrica podem variar de forma significativa com a temperatura, como pode ser observado na figura 2.5 [21].

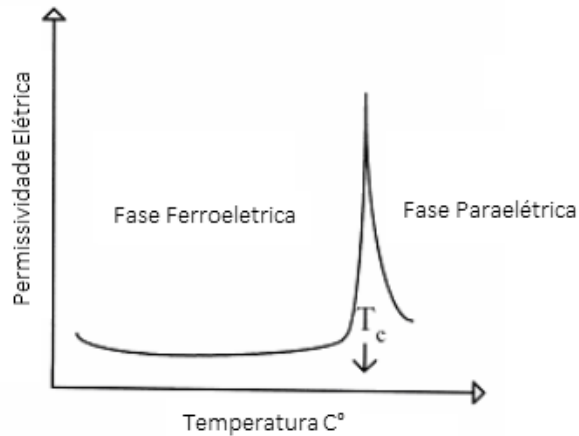


Figura 2.5 Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela transformação de fase que ocorre na temperatura de Curie [22].

A temperatura da transição de fase é designada por ponto ou temperatura de Curie, T_c . A permissividade atinge um máximo na temperatura de Curie, após o qual diminui com o aumento da temperatura de acordo com a lei de Curie Weiss, equação 1.3, em que A é a constante do material e θ_c a temperatura perto do ponto de Curie. Acima da temperatura de Curie T_c , os materiais ferroelétricos convencionais tornam-se paraelétricos (ver figura 2.6) [22].

$$\epsilon r = A / (T - \theta c) \quad 1.3$$

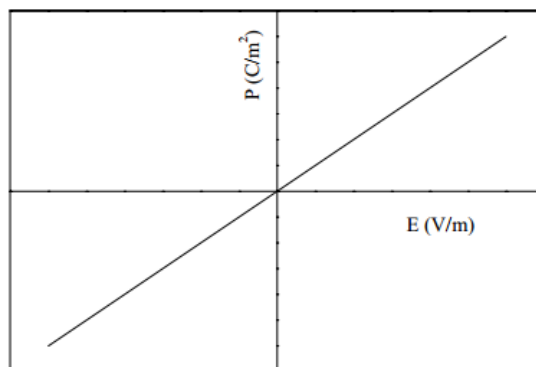


Figura 2.6 Gráfico P-E para um material paraelétrico.

A caracterização das propriedades ferroelétricas dos materiais é realizada através da excitação desse material com um campo elétrico, é a medida de carga elétrica entre os capacitores em serie do dispositivo.

Quando se aplica um campo eléctrico (E) a um material ferroeletrico, a polarização eléctrica (P) descreve uma histerese. O ciclo de histerese de um material ferroeletrico tem tipicamente a forma representada na figura 2.7 (semelhante ao ciclo de histerese $M(H)$, figura 2.3) e tem como características P_r (polarização remanescente), P_s (polarização de saturação) e E_c (campo eléctrico coercivo).

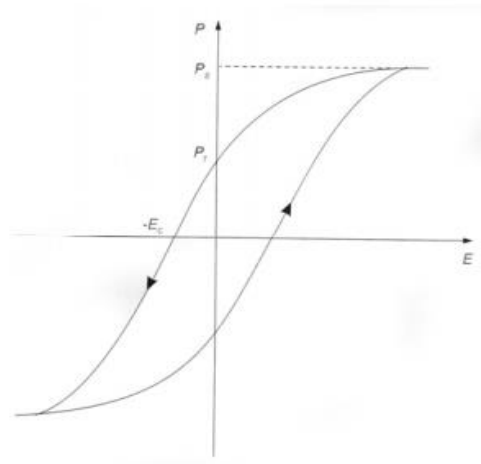


Figura 2.7 Ciclo de histerese $P(E)$ de um material ferroeletrico [19].

A polarização remanescente é a consequência dos domínios que, uma vez orientados, não podem voltar ao seu estado inicial sem que se forneça uma certa quantidade de energia ao sistema [22,23].

Quando se inverte o campo, a polarização, após ultrapassar o valor zero, muda de sentido e tende a saturar em sentido oposto, ficando definido o ciclo de histerese.

Um ciclo de histerese ideal é simétrico. O campo coercivo, a polarização remanescente e a forma do ciclo podem ser afetados por diversos fatores que incluem a espessura da amostra, a presença de defeitos carregados eletricamente, tensões mecânicas e tratamentos térmicos.

Entre os vários materiais ferroelétricos, o grupo mais importante é o das perovskita. A estrutura perovskita pode ser representada por uma composição do tipo ABO_3 , em que A é o cátion de um metal divalente ou trivalente e B é o cátion de um metal trivalente ou tetravalente. A célula unitária é cúbica simples em alta temperatura como mostra a figura 2.8, em que os cátions A se acomodam nos vértices, os cátions B ocupam o

centro do cubo e os ânions de oxigênio ocupam o centro das faces, coordenando octaedricamente o íon B.

Abaixo da temperatura de Curie, existe uma distorção da simetria para uma fase com uma simetria inferior, acompanhada por um desvio do centro do cátion, B. A polarização espontânea é devida em grande parte ao momento dipolar elétrico que é criado neste desvio.

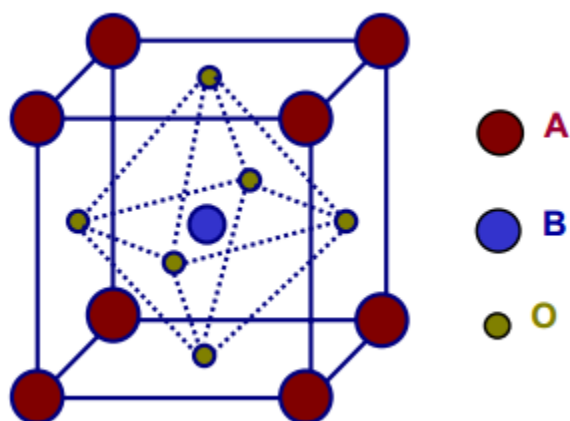


Figura 2.8 As esferas vermelhas representam o cátion A, a esfera azul o cátion B e as esferas Cinzas os ânions óxidos[24].

A estabilidade desta estrutura é determinada pelo raio relativo dos cátions A e B. A equação 1.4 apresenta o fator de tolerância, t , que indica os limites de estabilidade da estrutura da perovskita, onde r_A , r_B e r_O são os raios atômicos dos cátions A e B e do ânion oxigênio respectivamente. A estrutura da perovskita é estável com t entre 0,75 e 1 [24].

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.4)$$

2.4 Efeito magnetoelétrico

A interação entre o subsistema elétrico e o magnético leva ao efeito magnetoelétrico (ME), no qual a magnetização pode ser induzida por um campo elétrico e a polarização elétrica induzida por um campo magnético [2,25,26]. A utilização do efeito magnetoelétrico permite novas aplicações como dispositivos de memória, assim como em cerâmicas, capacitores, baterias de íon-lítio, sensores de umidade de alta temperatura, dentre outros [2].

Nos últimos anos este campo tem sido objeto de vários estudos devido à observação de uma elevada polarização ferroelétrica no multiferróico BiFeO_3 e a descoberta de uma nova classe de multiferroicos (ex: YMnO_3) que exibem um elevado efeito magnetoelétrico [2, 27].

2.5 Propriedades das perovskitas

Desde a descoberta da perovskita mineral CaTiO_3 na década de 1830, o estudo dos compostos tipo perovskita tem sido muito importante, pois a diversidade das propriedades físicas destes cristais oferece uma possibilidade bastante grande de desenvolvimentos tecnológicos e de pesquisa básica nas áreas de física e química. A fórmula química correspondente é ABX_3 , o íon A tem 12 átomos de coordenação e fica no vértice de um cubo ideal; o íon B (menor que o íon A) tem 6 átomos de coordenação e fica no centro do cubo; e o íon X (geralmente oxigênio) fica na face do cubo como mostrado na figura 2.9-a).

As distorções dos octaedros BX_6 e as mudanças na fórmula estequiométrica são as responsáveis pelas diferentes propriedades físicas apresentadas por estes compostos, entre as quais pode-se destacar a supercondutividade de alta temperatura crítica no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e compostos similares e ferroeletricidade e piezeletricidade nos compostos BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbZrO_3 e outros; termoeletricidade, magnetorresistência colossal, multiferroicidade, entre outras. Esta variedade de propriedades físicas torna estes materiais muito atrativo para estudos fundamentais.

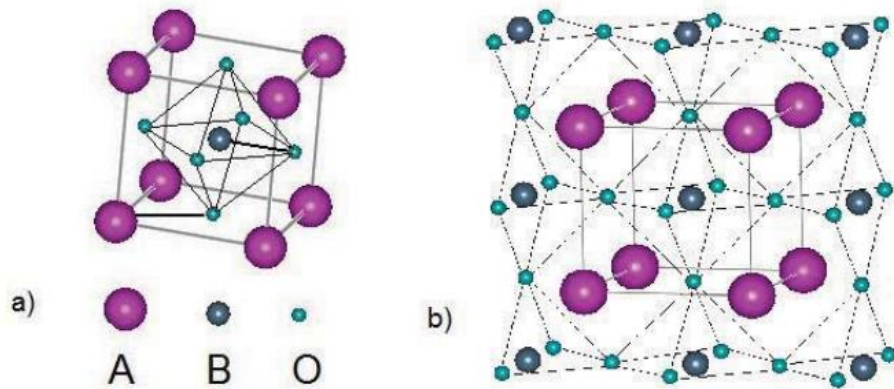


Figura 2.9- a) Estrutura perovskita. b) Compartilhamento de vértices nos octaedros das perovskitas.

2.5.1 Propriedades Estruturais

A perovskita apresenta uma estrutura cúbica onde octaedros BX_6 compartilham vértices mutuamente, como mostrado na figura 2.9-b), com o íon A nos interstícios dos octaedros. Variações na estequiometria da perovskita são permitidas devido a facilidade com que a estrutura comporta diferenças nas distâncias entre os átomos A e X (d_{A-X}) e nas distâncias entre os átomos B e X (d_{B-X}). Estas distâncias, ou comprimentos de ligação, dependem da estequiometria do composto, que varia com substituições nos sítios A e B ou através da indução de vacâncias.

Uma forma de determinar a relação entre os comprimentos de ligação d_{A-X} e d_{B-X} é através do fator de tolerância definido como

$$t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2}d_{B-X}} \quad (1.5)$$

Estas distâncias podem ser calculadas através da soma dos raios iônicos dos átomos que conformam a estrutura [28]. O fator de tolerância é igual a 1 no caso $d_{A-X} = \sqrt{2}d_{B-X}$ onde a estrutura apresenta simetria cúbica e não há ocorrência de distorções. Em outros casos as distorções levam a estrutura a ter outro tipo de simetria, indo de estrutura com simetria cúbica para outras estruturas de menor simetria (ortorrômbica, tetragonal, monoclinica ou romboedra), conservando a estrutura típica da perovskita, porém, com

distorções da cela unitária. Na verdade, Goldschmidt [29] mostrou que os valores do fator de tolerância para uma estrutura cubica estão entre $0.8 < t < 0.9$ para outros valores apresentam distorções.

Para $t < 1$ temos as ligações B-X sob compressão e as ligações A-X sob tensão. A estrutura alivia esta deformação rodando os octaedros e, conseqüentemente, diminui a simetria do cristal. As rotações mais comuns experimentadas pelos octaedros são em torno do eixo cubico [001] que leva a uma simetria tetragonal, ao redor do eixo cubico [111] que leva a uma simetria romboedral $R3c$, e ao redor do eixo cubico [110] que leva a uma simetria ortorrômbica $Pbnm$ ou $Pnma$ (figura 2.10).

Para o caso em que $t > 1$ temos a ligação A-X sob compressão e a ligação B-X sob tensão, que leva a conservação do angulo de ligação B-X-B. Desta forma a ligação B-X desenvolve um potencial de poço duplo que leva o composto a ter propriedades ferroicas.

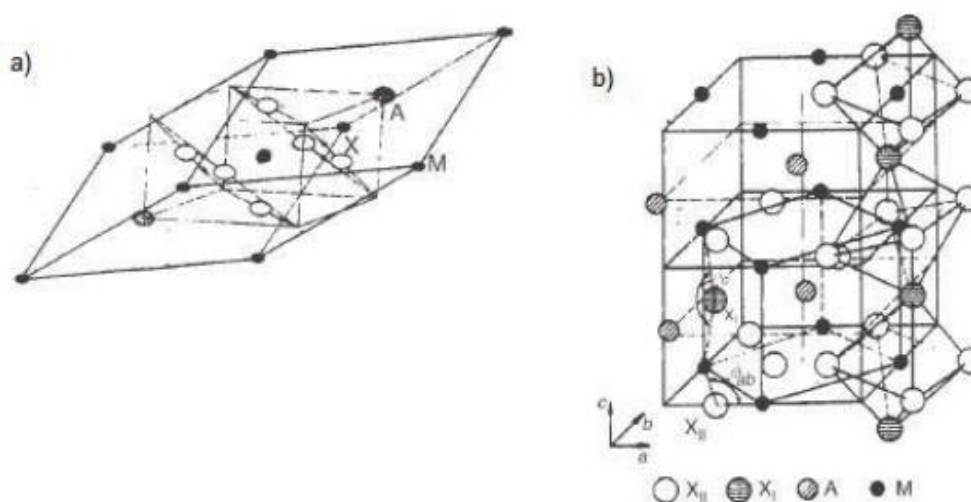


Figura 2.10- Possíveis distorções da estrutura perovskita. a) Estrutura romboedral. b) Estrutura ortorrômbica [30].

2.5.2 Propriedades Elétricas

A estrutura perovskita permite que alguns compostos apresentem polarização elétrica. Estes tipos de compostos são chamados de ferroelétricos. Uma das perovskitas ferroelétricas mais conhecidas é o BaTiO_3 , cujo uso como dielétrico nos capacitores é realizado desde a segunda guerra mundial. A alta constante dielétrica tem origem no deslocamento cooperativo dos íons de Ti^{+4} com relação ao centro de simetria, criando dipolos locais alinhados mutuamente, gerando uma polarização permanente. O comportamento da polarização na presença de um campo elétrico é similar ao comportamento da magnetização na presença de um campo magnético, por isso o nome de ferroeletricidade. A mudança de comportamento do composto de paraelétrico para ferroelétrico e vice-versa ocorre temperatura T_C (lei Curie-Weiss). Geralmente, as transições de fase ferroelétricas são de primeira ordem pois há uma mudança na simetria do cristal [31]. Como os deslocamentos dos íons de Ti^{+4} mudam a simetria da estrutura, a reação a este fenômeno gera forças elásticas tornando estes materiais ferroelétricos em materiais ferroelásticos. Um cristal ferroelástico tem duas ou mais orientações dos eixos ferroicos (onde não existe *stress* mecânico). A interrelação entre as propriedades elétricas e elásticas leva a uma modificação de P através de uma deformação (efeito piezoelétrico) ou modifica as dimensões do cristal através de um campo elétrico aplicado (efeito eletrostritivo). Nem sempre a polarização que aparece nos compostos ferroelétricos vem de deslocamentos dos íons B.

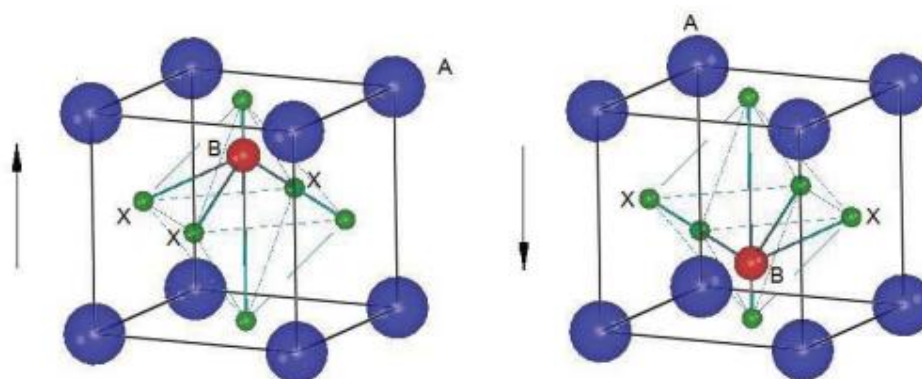


Figura 2.11- Estrutura da perovskita quando ocorre polarização elétrica. A direção da seta mostra a direção da polarização.

Pode ocorrer que os íons A sejam os responsáveis pela criação de um dipolo. Isto ocorre devido a uma auto polarização das camadas $6s^2$ nos íons (Pb^{+2} e Bi^{+3} por exemplo)

deslocando a nuvem eletrônica e gerando a polarização. A hibridização dos níveis 6s e 6p faz com que a densidade de elétrons da camada seja deslocada em direção do núcleo; a energia desta hibridização é menor que a energia de ligação covalente no outro lado, se o cátion A for deslocado para formar ligações A-X. Este deslocamento devido a hibridização faz com que o nível 6s² seja auto-polarizado ocorrendo uma polarização global. Nesse caso, o acoplamento pode ser tanto ferroelétrico quanto antiferroelétrico.

2.6 Revisão Bibliográfica

2.6.1 BiFeO₃

Existem poucos materiais multiferroicos sintetizados em laboratório, sendo o BiFeO₃ um dos raros exemplos. Este composto apresenta propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas, tornando possível a sua potencial aplicação em memórias e sensores [32]. O BiFeO₃ possui uma elevada temperatura de Curie ($T_C=826.85^\circ\text{C}$) e exibe uma elevada temperatura de Néel ($T_N=366.85^\circ\text{C}$) quando comparado com outros materiais multiferroicos como YMnO₃ e BiMnO₃ que têm baixas temperaturas de Néel, limitando assim a sua aplicação a temperaturas criogênicas [33].

O BiFeO₃ é ainda um material promissor porque não contém chumbo na sua composição, tal como SrBi₂Ta₂O₉, e Bi₄Ti₃O₁₂, apresentando no entanto melhores propriedades ferroelétricas do que estes últimos [34]. A estrutura da fase ferroelétrica do BiFeO₃ é uma perovskita com simetria romboédrica distorcida, cujo grupo espacial é o *R3c*, como mostrado na figura 2.12.

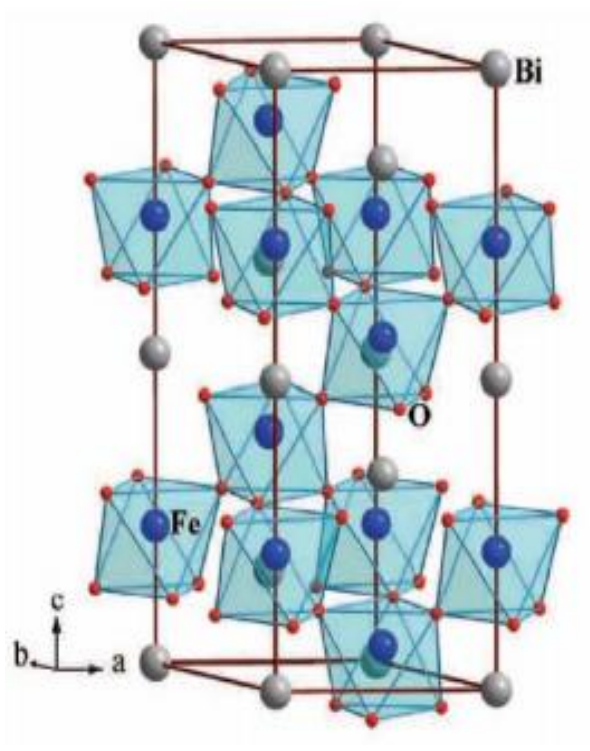


Figura 2.12- Estrutura romboedral $R3c$ do BiFeO_3 [35].

A estrutura do BiFeO_3 foi determinada em 1960 por Michel [36] sendo uma perovskita distorcida de simetria romboédrica, cujo grupo espacial é o $R3c$.

Os valores dos parâmetros e as posições atômicas, em coordenadas relativas à célula unitária, da estrutura romboédrica ($R3c$) do BiFeO_3 são apresentados na tabela 2.1 [37].

Na figura 2.13 representa-se essa estrutura.

Tabela 2.1 Parâmetros de rede e posições atômicas do BiFeO₃ romboédrico (*R3c*). SOF representa o fator de ocupação e B o fator térmico de Debye-Waller. Os valores desta tabela foram utilizados no Programa Powder Cell [38] para simular a célula unitária do BiFeO₃ (figura 2. 13).

Parâmetros da célula (Å)	Posições atômicas (coordenadas relativas)	SOF	B(Å ²)
$a=5,5780 \text{ \AA}$ $c=13,8715 \text{ \AA}$	Bi(6a): 0,00; 0,00; 1,000	1,00	1,020
$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=120$	Fe(6a): 0,00; 0,00; 0,2208	1,00	0,760
	O(18b): 0,4452; 0,0176; 0,9520	1,00	0,890

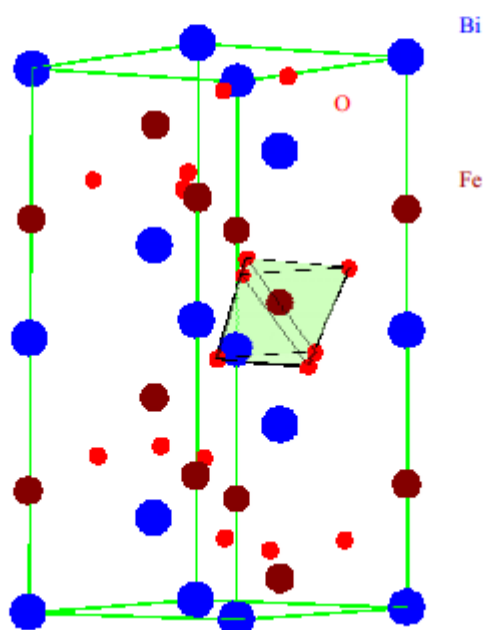


Figura 2.13 Estrutura romboédrica, *R3c* do BiFeO₃. Realce da coordenação octaédrica do ferro por íons de oxigênio.

As fases secundárias que ocorrem mais frequentemente durante sínteses do BiFeO₃ são a fase Bi₂Fe₄O₉ e a Bi₂₅FeO₃₉ [14].

2.6.3 Polarização do BiFeO₃

Uma vez que o BiFeO₃ tem uma transição de fase paraelétrica para ferroelétrica a uma temperatura elevada, cerca de 820°C, alguns autores sugerem que poderá exibir uma polarização espontânea em temperatura ambiente [39]. Alguns estudos teóricos preveem, para o cristal de BiFeO₃, valores de polarização entre 90 e 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção [111] [36].

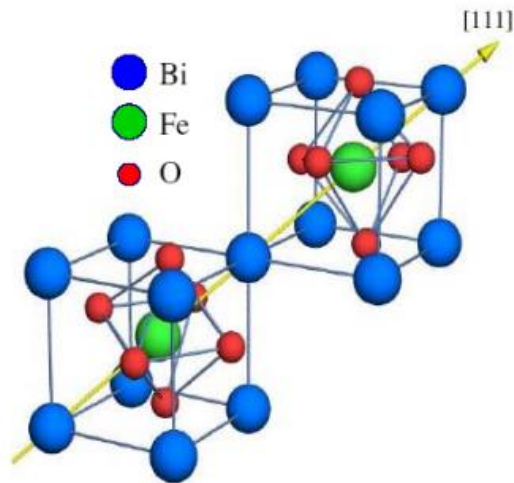


Figura 2.14 Direção da polarização espontânea [111] no BiFeO_3 romboédrico ($R3c$).

No entanto o composto BiFeO_3 apresenta um valor de polarização espontânea cerca de $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $-196,15^\circ\text{C}$, o que é mais baixo que o esperado para materiais ferroelétricos com elevada temperatura de Curie (por exemplo, o titanato de chumbo, cuja T_C é de aproximadamente $489,85^\circ\text{C}$, tem uma polarização espontânea de 80 a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [32]. A polarização espontânea e a baixa magnetização à temperatura ambiente são devidas à elevada condutividade deste material [40], podendo esta ser atribuída à presença de íons Fe^{2+} e também a vacâncias de oxigênio existentes na amostra [41].

2.6.4 Propriedades magnéticas

O composto BiFeO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético tipo G, que consiste em um spin rodeado de seis spins antiparalelos situados nos eixos, com uma modulação cicloidal dos spins que não é comensurável com a rede cujo comprimento de onda da modulação é de $\lambda = 620^\circ\text{A}$ [36,42]. O vetor de propagação desta modulação está na direção do eixo [110] e está no plano de rotação de spin (1-10). O magnetismo presente no BiFeO_3 é devido aos íons Fe^{+3} com orbitais parcialmente preenchidos e localizados. Desta forma, o ordenamento tipo G é o único possível, pois o princípio de exclusão de Pauli permite a transferência de um elétron para o íon vizinho acoplado antiparalelamente.

3 Técnicas experimentais

3.1 Moagem em Altas Energias

A moagem em altas energias trata-se de uma técnica de processamento que permite a produção de materiais quase homogêneos a partir da mistura de pós precursores. O desenvolvimento desta técnica teve início por volta de 1966 no laboratório da "International Nickel Company". Técnica essa resultante de uma longa investigação para produção de super-ligas baseadas em níquel [42].

A técnica de moagem em altas energias consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido sob a forma de pós, os quais são reunidos dentro de um vaso de moagem de alta dureza com esferas também de alta dureza. Uma vez os pós dentro do vaso de moagem juntamente com as esferas, este é posto em movimento altamente energético por meio da vibração ou rotação do vaso de moagem. Durante o processo de moagem, as partículas dos pós são repetidamente laminadas, soldadas a frio, quebradas, laminadas e ressoldadas. Toda vez que duas esferas colidem uma certa quantidade de pó é pressionada pelo choque, figura 3.1. A força do impacto deforma as partículas do pó plasticamente, fraturando-as. As novas superfícies resultantes da colisão permitem às partículas soldarem-se, e assim aumentar o seu tamanho até haver uma nova fase de quebra. Uma vez que nos primeiros estágios do processo de moagem as partículas ainda estão frágeis, estas têm a tendência de se reunirem e formarem aglomerados. Uma ampla distribuição de tamanho de partículas é desenvolvida e neste estágio o composto adquire uma morfologia de várias camadas constituídas de várias combinações dos constituintes iniciais. Com a contínua deformação das partículas, essas tornam-se mais rígidas e sofrem fraturas devido ao mecanismo de fadiga ou pela fragmentação de lâminas frágeis. Os fragmentos resultantes desse processo tendem a diminuir de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Neste estágio, a tendência a fraturas predomina sobre a soldagem a frio. Devido ao constante impacto das esferas, a estrutura das partículas é continuamente refinada, porém, o tamanho das partículas atinge um tamanho limite.

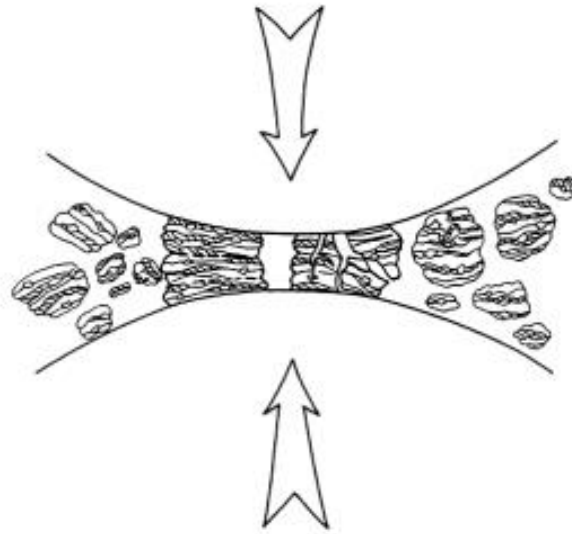


Figura 3.1: Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem, adaptado da referência [42].

Após moído por um certo período de tempo, um estágio estacionário é atingido quando um balanço é alcançado entre a taxa de soldagem, a qual tende a aumentar o tamanho das partículas, e a taxa de fratura, a qual tende a diminuir o tamanho das partículas. As pequenas partículas são capazes de resistir a deformação sem sofrer fratura, e assim tendem a se unir em grandes aglomerados, assim, ambos, pequenas partículas e aglomerados, tendem a conduzir o pó a um tamanho intermediário de partícula. Neste estágio, o pó encontra-se homogêneo (cada partícula possui todos os componentes iniciais na proporção em que foram misturados) e as partículas já atingiram seu limite de dureza devido ao acúmulo de energia [42].

Várias são as variáveis que regem a evolução do processo de moagem em altas energias, assim, a seguir, trataremos brevemente de algumas dessas variáveis.

3.2 Sinterização

A sinterização pode ser definida como a união físico-química de um sistema de partículas empacotadas pela formação de ligações entre estas partículas, acompanhada por um fluxo de massa entre estas. O processo de sinterização é geralmente acompanhado por um aumento na resistência mecânica, ductilidade e pelo aumento da densidade [43, 44]. A sinterização ocorre quando partículas encontram-se em estreito contato e a temperatura é suficientemente alta para produzir a união por coalescência. Em alguns casos, quando se trabalha com sistemas multicomponente e a temperatura supera a temperatura de fusão de algum dos componentes, tem-se a formação de uma

fase líquida. A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Nas cerâmicas, o processo de sinterização aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica, densidade e possibilita, por vezes, a produção de peças transparentes ou translúcidas.

As mudanças nas propriedades microestruturais de um material com a sinterização podem ser visualizadas na figura 3.2. Esta figura resume as três etapas da sinterização: inicial, intermediária e final. Na temperatura adequada para que o fenômeno ocorra, um sistema de partículas em contato começa a formar "pescoços" entre si (figura 3.2 a). É a fase inicial da sinterização (figura 3.2 b). Na fase intermediária (figura 3.2 c) a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. Não existem poros fechados nesta etapa, figura 3.2. Na fase final da sinterização (figura 3.2 d) os poros são fechados (não se comunicam entre si) e estão localizados nos contornos de grão, figura 3.2. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados.

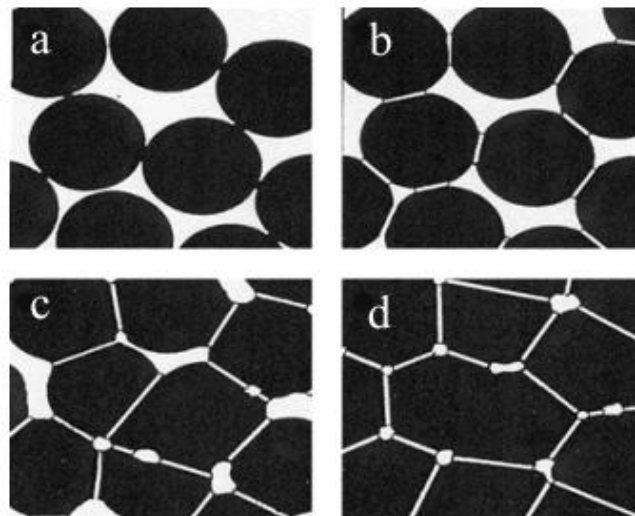


Figura 3.2: (a-d) Etapas do processo de sinterização [43].

O processo de sinterização convencional trata-se de um processo não-linear e tem sua fase final caracterizada pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados nos contornos de grão. Assim, a estrutura do corpo cerâmico é vista como grãos contendo poros isolados nos seus contornos e não mais como partículas isoladas. Os poros isolados no corpo cerâmico agem como uma segunda fase impedindo o

crescimento muito rápido dos grãos. Com o crescimento dos grãos os poros fechados são pressionados e há uma tendência do gás aprisionado nos poros se difundir pelo contorno dos grãos. Com essa difusão os poros diminuem de tamanho e a densidade real do material se aproxima da densidade teórica do mesmo. Em alguns materiais cerâmicos ocorre um crescimento exagerado de grão, sendo que, muitas vezes, o grão cresce extremamente rápido, englobando os poros e assim aprisionando-os dentro do grão. Poros deste tipo, no interior de grãos, não serão fechados pois os processos difusionais são extremamente lentos e, conseqüentemente, a peça não ficará densa.

Como mencionado anteriormente, quando se trabalha com sistemas multicomponentes, pode ocorrer o aparecimento de fases líquidas durante a sinterização. Estas fases líquidas são capazes de acelerar e promover a densificação dos corpos cerâmicos. A presença dessa segunda fase pode acelerar o transporte de massa, pois pode transportar muito mais material em um tempo menor, se comparado a processos de difusão em escala atômica.

3.2.1 Métodos de Sinterização

Para o processo de produção dos corpos cerâmicos foram utilizado dois métodos distintos de sinterização, sinterização convencional, sinterização assistida por pressão e sinterização rápida seguida de choque térmico. A seguir apresentaremos uma breve descrição de cada um dos métodos de sinterização utilizados.

3.2.2 Sinterização Convencional

No processo de sinterização convencional a amostra conformada, por exemplo em forma de pastilhas, tal como as utilizadas neste trabalho, é submetida a uma variação controlada de temperatura com taxas de alguns graus célsius por minuto. Tais sinterizações consistem basicamente de uma rampa de aquecimento a taxa fixa, por exemplo 5° C/min, seguida de um patamar na temperatura de sinterização desejada e, finalmente, uma rampa de resfriamento, essa última com taxa controla ou obedecendo a inércia térmica do forno utilizado. Tal como neste trabalho, geralmente utiliza-se fornos resistivos para este tipo de sinterização, com controle ou não de atmosfera.

3.2.3 Sinterização Rápida Seguida de Choque Térmico

O processo de sinterização rápida seguida de choque térmico consiste em submeter a amostra a um programa de sinterização com altas taxas de aquecimento, por exemplo as taxas utilizadas neste trabalho foram cerca de 20° C/s, e em seguida submetê-la à um rápido resfriamento, passando da temperatura de sinterização a temperatura ambiente em poucos segundos.

Como exemplo de arranjo experimental empregado em processos de sinterização rápida seguida de choque térmico, podemos citar o empregado neste trabalho. Este utilizou-se de um forno resistivo usualmente utilizado em processos de sinterização convencional, figura 3.3 (1), porém adaptado para a realização da sinterização rápida. Na entrada do forno observa-se a adaptação de uma segunda porta, figura 3.3 (3), com uma entrada central para a inserção da amostra para realização do processo de sinterização, sendo disposta sobre uma gaveta de concreto refratário, figura 3.3 (4). A temperatura e taxa de aquecimento da amostra pode ser acompanhada pela leitura do termopar.

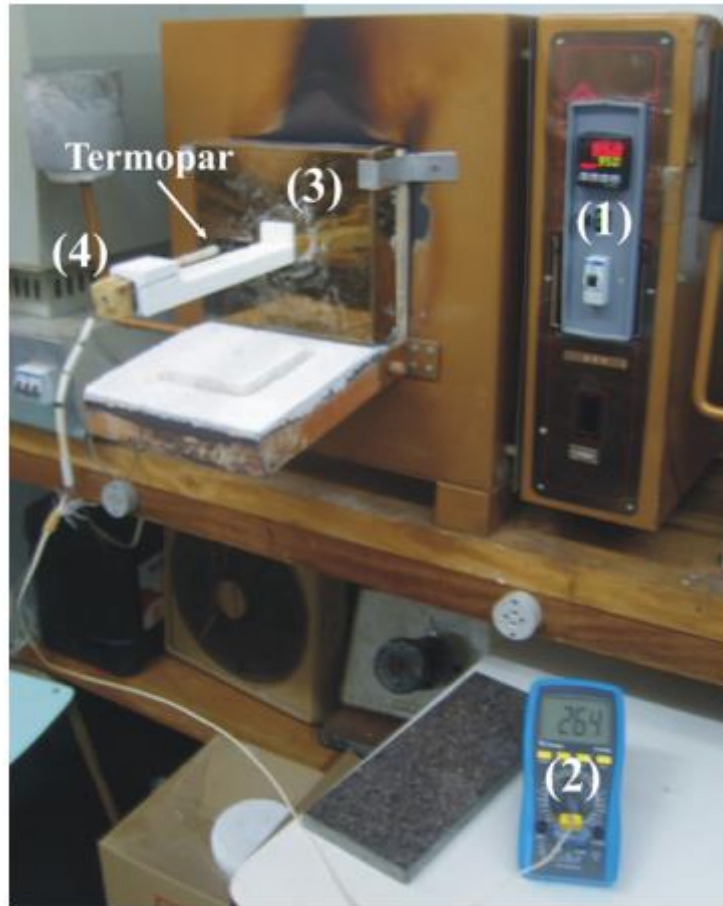


Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado para sinterização rápida seguida de choque térmico. Onde (1) trata-se de um forno resistivo convencional controlado eletronicamente, (2) multímetro para acompanhamento da temperatura da amostra, (3) porta adaptada na entrada do forno especialmente para realização da sinterização rápida e (4) a gaveta sobre a qual é disposta a amostra durante a sinterização.

Neste processo de sinterização a amostra é inserida no forno rapidamente atingindo o patamar de sinterização em poucos segundos. Após transcorrido o tempo de sinterização da amostra, essa é retirada rapidamente do interior do forno e transferida da gaveta para uma superfície a temperatura ambiente, sofrendo assim um choque térmico ao sair de uma temperatura de algumas centenas de graus célsius para a temperatura ambiente.

3.3 Difração de Raios X

A difração de raios X em cristais é baseada no princípio de que os cristais são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões. Assim, quando o comprimento de onda de uma onda eletromagnética é comensurável com as dimensões atômicas da rede, esta onda interage com o cristal faz com que a onda seja espalhada. A

energia desta onda encontra-se na faixa dos raios X. A condição para que a difração ocorra é dada pela lei de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

Onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo que forma o feixe incidente com o plano, λ é o comprimento de onda e n é um número inteiro positivo. Neste modelo, o cristal é considerado como um arranjo de planos paralelos separados por um comprimento d para que ocorra difração a diferença de caminhos óticos $2d\sin\theta$ deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda. A técnica utilizada para obter os padrões de difração de raios X foi desenvolvida por Debye e Scherrer para amostras em pó, que consiste em fazer incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra em pó, que contem cristais orientados de forma aleatória. Assim, teremos conjuntos de cristais orientados em alguma direção determinada, gerando um pico para cada orientação dos cristais [31].

3.3.1 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld realiza o refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. Ele é baseado na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede.

A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o padrão calculado, com base na estrutura cristalina, se ajuste ao padrão observado, fornecendo, com isso, dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento de 2θ [45]. Na Figura 3.4 é mostrado um padrão de difração de raios X após o refinamento.

O método de refinamento Rietveld permite realizar refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, determinação de orientação preferencial, determinação do tamanho aparente do cristalito e 37 microdeformação. Vale ressaltar que, apesar de existirem diversos programas, comerciais e acadêmicos, de refinamento Rietveld (FULLPROF, DBWS,

GSAS, TOPAS, entre outros), o método Rietveld não é um programa. Os programas são úteis para realizar os cálculos requeridos pelo método [45]. Já o termo refinamento, neste método, refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado [46].

O refinamento é conduzido pela minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração do pó. Após o refinamento de estrutura, o método Rietveld nos fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM), mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos [47].

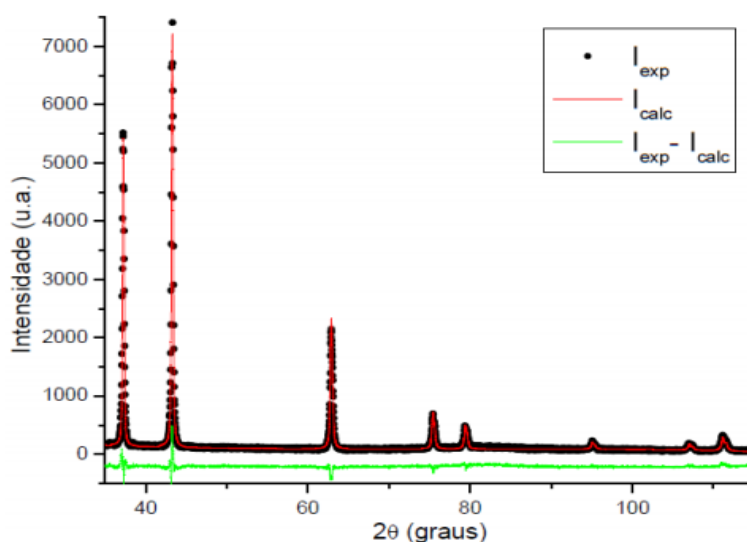


Fig. 3.4: Refinamento de uma amostra de NiO tratada a 500 °C. (adaptado de [47]).

3.3 Densidade Aparente Total, Teórica e Relativa

Para se determinar o quão denso um material cerâmico está, são utilizados três valores de densidade: a densidade teórica, a densidade aparente total e a densidade relativa [44]. A densidade teórica, ρ_T é definida como a densidade da cela unitária do cristal, ou seja, a razão entre a massa dos átomos que a constituem e o seu volume. Uma das formas de se obter a densidade teórica de um material cristalino é através da difratometria de raios X. A densidade aparente total, ρ_{AT} , é a razão entre toda a massa da amostra pelo volume total, o que inclui todos os poros e o espaço ocupado por eles [44]. Esta pode ser determinada por empuxo através do método de Arquimedes. O princípio de Arquimedes

relaciona a massa do material analisado imerso em um determinado líquido de densidade conhecida (geralmente água destilada, como no caso deste trabalho), e o peso deste mesmo material em atmosfera livre. A expressão matemática para ρ_{AT} , pode ser expressa como

$$\rho_{AT} = \rho_{H_2O} \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{submersa}} \quad (3.2)$$

Sendo

m_{seca} = massa da amostra medida no ar.

m_{H_2O} = massa da amostra medida submersa na água.

ρ_{H_2O} = densidade da água.

Finalmente, a densidade relativa, que nos informa o quão próxima da densidade máxima possível encontra-se a amostra analisada, e é obtida através do cálculo da razão entre a densidade aparente total pela densidade teórica, ou seja [44]:

$$\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T} \quad (3.3)$$

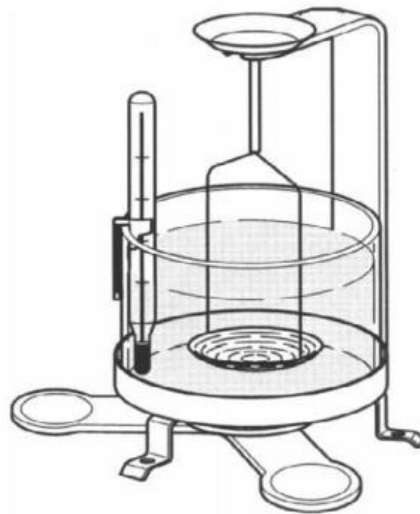


Fig. 3.5: Desenho esquemático do sistema para medição de densidade pelo Método de Arquimedes.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica importante e muito utilizada para a análise das características microestruturais dos materiais. Dentre as propriedades e características que podem ser analisadas, vale citar a distribuição de tamanhos de grãos, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias. Esta técnica consiste em varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, com um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Nesse caso, a resolução do microscópio é determinada pelo alcance efetivo de interação do feixe com a estrutura do material e não pelo comprimento de onda do elétron [48]. A maioria dos equipamentos de MEV utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração que podem variar de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão aplicada entre o filamento e o ânodo e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas e fendas que garantem um feixe extremamente colimado.

Durante a interação do feixe de elétrons com os átomos da superfície da amostra, diferentes sinais podem ser emitidos, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos e luz Visível. Porém, os mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários, resultantes da interação inelástica do feixe eletrônico com o material da amostra, são de baixa energia (< 50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3 – 5 nm). Já os elétrons retroespalhados, resultantes de interação elástica ocorrida mais para o interior da amostra, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário, ou seja, a do feixe incidente [49]. Durante a varredura, o número de elétrons retroespalhados e/ou secundários provenientes da amostra depende da composição e topografia do material.

3.5 Medidas Magnéticas

3.5.1 Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometry - VSM) consiste de uma técnica de medida magnética muito utilizada por apresentar bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento quando comparada a outros métodos de medidas magnéticas. Em um magnetômetro do tipo VSM, a amostra é colocada na ponta de uma haste rígida. Esta, por sua vez, é acoplada a um dispositivo que a faz vibrar em uma determinada frequência, f . Em seguida, perpendicular a direção de vibração da amostra, aplica-se um campo magnético, como pode ser observado na figura 2.6. Ao ser colocada em movimento vibratório, uma amostra magnética induzirá uma variação de fluxo magnético nas bobinas de detecção, letra A da figura 3.6. Se uma pequena amostra é vibrada a uma frequência f em um sistema de bobinas, a tensão induzida E nas bobinas é dada por [50].

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (3.4)$$

Sendo que

σ é o momento magnético;

G é função da geometria das bobinas de detecção;

A é a amplitude de vibração da amostra;

f é a frequência de vibração da haste.

Desta forma, ao vibrarmos a amostra em uma frequência f por um certo tempo t , medimos a tensão induzida E nas bobinas detectoras e, se pudermos descrever a função da geometria das bobinas de detecção e calcular a amplitude de vibração da amostra, seremos capazes de determinar o momento magnético, σ , por unidade de massa dessa amostra.

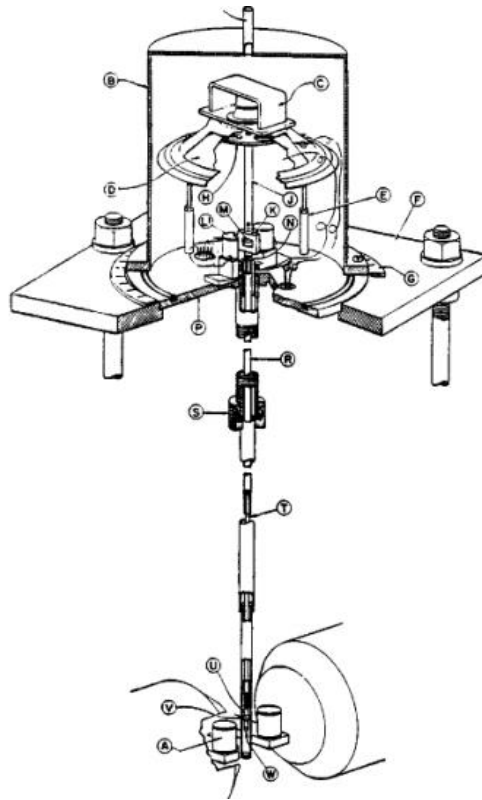


Figura 3.6: Esquema ilustrativo de um magnetômetro de amostra vibrante, adaptado da referência [51].

3.6.1 Medidas Dielétrica

Para obter as propriedades ferroelétricas foram determinadas a permissividade dielétrica e as perdas dielétricas, assim como a polarização do composto em função do campo elétrico aplicado. A determinação da constante dielétrica e as perdas é baseada na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, tendo entre as placas a amostra a ser caracterizada [52]. Lembremos que a capacitância de um capacitor de duas placas paralelas com um dielétrico entre elas é a permissividade elétrica do meio, A é área da placa do capacitor e d a separação entre as placas (espessura da amostra). Mas isto corresponderia a ausência de condução elétrica, o que não é verdade. Em dielétricos reais existe uma corrente de condução que pode ser gerada por cargas, buracos ou mesmo defeitos na rede cristalina do material. Assim, um modelo de circuito real é mostrado na figura 3.7. A admitância do circuito da figura 3.7 ou o inverso da impedância de um circuito, está dada pela soma da admitância correspondente a resistência R_c que corresponde as perdas por condutividade e a admitância correspondente ao circuito R_dC , dada pela expressão

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{Z_d} = R_d + \frac{1}{j\omega C} \quad (3.6)$$

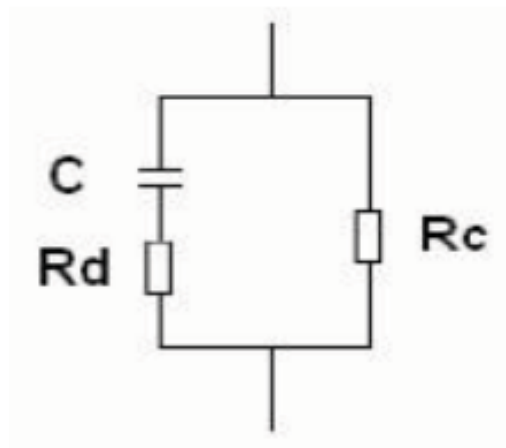


Figura 3.7: Circuito equivalente a um capacitor real

Outra forma de introduzir as perdas é considerar a admitância de um capacitor como uma capacitância geométrica e, $Y = j\omega \frac{\epsilon}{\epsilon_0} C_0$, introduzindo a permissividade complexa $\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_i$ teremos que

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 \frac{C}{C_0}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3.7)$$

$$\epsilon_i = \frac{\omega\tau \frac{C}{C_0}}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma\epsilon_0}{C_0\omega}, \quad (3.8)$$

Onde ω representa a frequência do campo elétrico aplicado $\tau = R_d C$ e σ a condutividade do composto. Observa-se que a influência da condutividade elétrica ser a mais marcada para baixas frequências.

As medidas de permissividade elétrica consistem em determinar a parte real (ϵ_r) e a parte imaginária (ϵ_i) da permissividade elétrica ou constante dielétrica em função da frequência. Para estas medidas, utilizou-se um analisador de impedância Agilent E4980A e o porta amostra adequado para fechar o circuito elétrico; isto tudo conectado com um computador para a obtenção de dados. No analisador de impedâncias, mede-se a admitância complexa $Y = G + jB$ onde G é a condutância e B é a susceptância. Como $G = \frac{\sigma A}{d}$ e $B = \omega C$ obtido que

$$\epsilon_r = \frac{Bd}{\omega A}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon_i = \frac{Gd}{\omega A}. \quad (3.10)$$

O esquema do equipamento de medida é mostrado na figura 3.8.

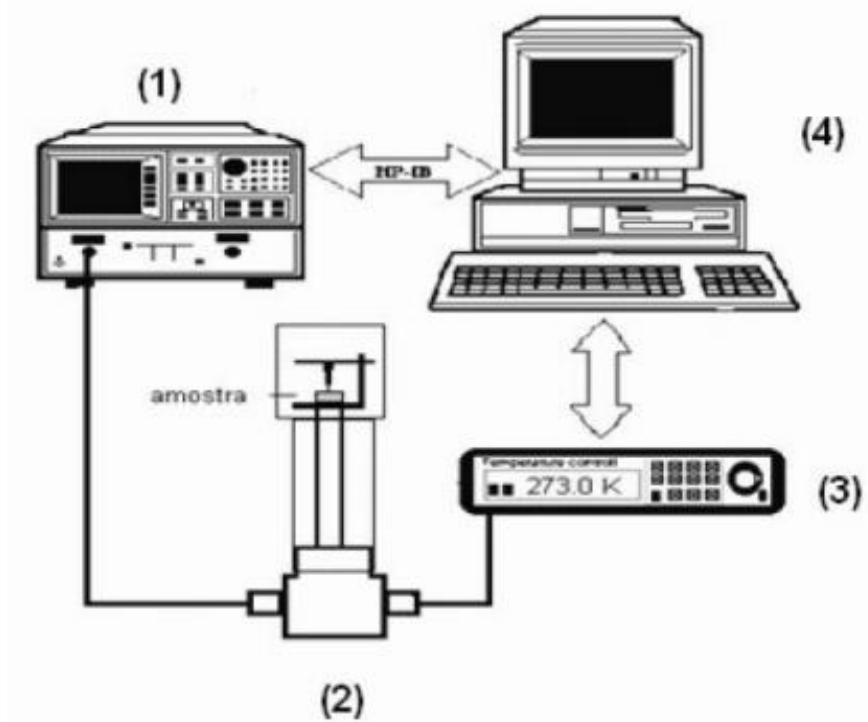


Figura 3.8:Esquema do equipamento para determinar a constante dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz - 1 MHz. (1) Analisador de impedância Agilent E4980A, (2) porta amostra, (3) controlador de temperatura, (4) computador para leitura e processamento dos dados

3.6.2 Histerese Ferroelétrica

As curvas de histerese ferroelétrica são adquiridas com o objetivo de estudar o comportamento de materiais ferroelétricos submetidos a ação de um campo elétrico externo oscilante. Para levar a cabo tais medidas utilizam-se comumente um circuito SawyerTower ou circuitos equivalentes. Os primeiros estudos utilizando circuitos desta natureza foram realizados por C. B. Sawyer e C. H. Tower [53] ao estudarem as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. Na figura 3.9 observamos um esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower utilizado para a aquisição das histereses basicamente de dois ramos, sendo um deles capacitivo e outro resistivo, ligados em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão. No ramo capacitivo, temos a amostra representada por um capacitor ferroelétrico ligada em série com um capacitor comum de

referência sobre o qual é realizada a medida de tensão de saída $V_y(t)$, sendo essa proporcional a polarização, $P(t)$, da amostra. No ramo resistivo, temos duas resistências R_1 e R_2 ligadas em série, uma delas (R_1) de alta resistividade a qual simula o efeito de corrente de deslocamento através de um capacitor ferroelétrico (amostra) com resistência finita, e a outra com resistividade mais baixa sobre a qual é realizada a leitura da tensão de saída, $V_x(t)$, que é proporcional ao campo, $E(t)$, aplicado na amostra.

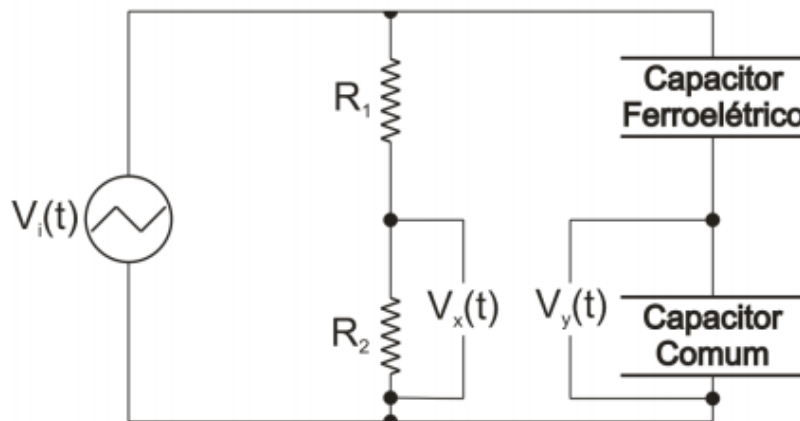


Figura 3.9: Esquema ilustrativo do circuito Sawyer-Tower, adaptado da referência [53].

Inicialmente, quando a tensão de entrada da fonte $V_i(t)$ é nula, a tensão de saída $V_x(t)$ e $V_y(t)$ observadas também são nulas. Porém, a medida que a tensão de entrada da fonte é aumentada, a tensão de saída será proporcional a resposta do capacitor ferroelétrico (amostra) e dos resistores. Desta forma, quando removermos a tensão de entrada, a tensão de saída observada sobre o capacitor de referência será proporcional a polarização remanescente no capacitor ferroelétrico (amostra) [54].

Como mencionado anteriormente, a leitura de tensão ($V_x(t)$) realizada sobre o resistor R_2 é proporcional ao campo elétrico aplicado sobre a amostra, sendo o valor do campo elétrico obtido através da equação

$$E = \frac{R_1 V_x(t)}{R_2 d} \quad (3.11)$$

Sendo

R_1 a resistência do resistor R_1 ;

$V_x(t)$ a tensão de saída sobre o resistor R_2 ;

R_2 a resistência do resistor R_2

d a espessura da amostra.

No caso da polarização do capacitor ferroelétrico (amostra), essa é obtida através da equação

$$P = \frac{CV_y(t)}{A} \quad (3.12)$$

Sendo

C a capacitância do capacitor de referência;

$V_y(t)$ a tensão de saída sobre o capacitor de referência;

A a área da amostra.

3.6.3 Resistividade

A análise de resistividade elétrica constitui em levantar uma curva corrente elétrica versus tensão ($I \times V$) entre os terminais das amostras em temperatura ambiente. A Figura 3.10, ilustra o esquema de montagem[55]. Os dados obtidos para a análise de resistividade elétrica foram tomados com o auxílio de um eletrômetro. Temos então a relação dada pela equação 3.13

$$\rho = \frac{VA}{Id} \quad (3.13)$$

Onde:

V é a tensão na amostra;

A é área das faces;

I é a corrente elétrica que percorre a amostra; d é a espessura

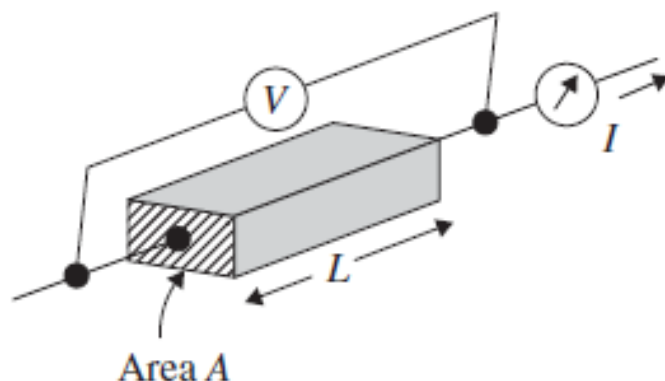


Figura 3.10. Desenho ilustrativo para a medição da resistividade das amostras compósitos [55]

4 Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas para o processamento dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ $x=0, x=0,1 x=0,2 y=0, y=0,01 y=0,02$ e $y=0,04$: a preparação das amostras, difração de raios X, caracterização magnética e elétrica.

4.1 Preparação das amostras

Para o processamento de amostras do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ foram usados os precursores Fe_2O_3 (Aldrich, pureza analítica de 99, 98%) $(\text{Bi}_2\text{O}_3$ Vetec, pureza analítica de 99, 8%) $(\text{Nd}_2\text{O}_3$ Aldrich, pureza analítica de $\geq 99,9\%$) e $(\text{Co}_2\text{O}_3$ Aldrich, pureza analítica de $\geq 70\%$). Todos os pós precursores passaram pela balança analítica e misturados em proporções de acordo com a estequiometria desejada. As composições foram: $x=0, x=0,1 x=0,2 y=0, y=0,01 y=0,02$ e $y=0,04$. Depois das misturas dos óxidos foram colocada num vaso de moagem de zircônio, com volume de 125 ml, juntamente com 20 esferas aço/carbono endurecido V C – 131. A moagem em altas energias foi realizada num moinho planetário Retsch PM 100, em atmosfera ambiente seco. A razão massa das bolas/massa dos óxidos foi de 1:20, sendo 2 g a massa dos óxidos, a velocidade de moagem foi de 250 rpm por uma hora. Para todas as amostras foram utilizadas as mesmas condições. Os pós cerâmicos tiveram a estrutura, morfologia e o tamanho dos grãos analisados por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

O método utilizado anteriormente foi baseada nos dados obtidos na dissertação[56] tanto para a moagem de alta energia quanto para a sinterização para o composto BiFeO_3 .

4.2 Conformação, Compactação e Tratamentos Térmicos

Para o processamento e densificação de corpos cerâmicos de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$ os pós obtidos da moagem de alta energia foram divididos em dois tipos de sinterização convencional e sinterização rápida seguida de choque térmico.

Para o estudo de sinterização convencional e sinterização rápida seguida de choque térmico as amostras foram conformadas a frio em formato de discos, com 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, moldados em prensa uniaxial a frio e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de 120 MPa por 30 minutos a frio.

Para sinterização convencional contendo Neodímio $x=0,1$ e $x=0,2$ foram feitos as seguintes sinterizações para formação das fases: 830°C e 850°C por uma horas respectivamente, onde a difração de raio-x comprovou o mesmo.

As amostras contendo somente os óxidos de cobalto com $y=0$, $y=0,01$ e $y=0,02$ não obtivemos êxito com o tratamento convencional devido ao aparecimentos de fases espúrias. As amostras contendo Cobalto $y=0$, $y=0,02$ e $y=0,04$ e neodímio $x=0$, $x=0,1$ $x=0,2$ juntas, também não formaram as fases desejáveis. Sendo assim estas foram tratadas pelo método de sinterização rápida seguida de choque térmico. As amostras, anteriores em sua maior parte, são monofásicas, exceto por pequenas quantidades de algumas fases espúrias. Na literatura vários autores relatam essa fase como sendo $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. [14].

Nos próximos tratamentos térmicos foi utilizada a técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico. As amostras de neodímio com $x=0$ e cobalto com $y=0,01$ foram obtidas numa temperatura de 870°C por 3 minutos. As segundas amostras de neodímio com $x=0$ e cobalto com $y=0,02$ foram obtidas a 880°C por 3 minutos. A terceira amostra contendo neodímio $x=0,1$ e Cobalto com $y=0,02$ simultaneamente foram obtidas a 870°C por 3 minutos. A quarta amostra contendo neodímio $x=0,2$ e cobalto com $y=0,04$ simultaneamente foram tratadas a 890°C por 3 minutos.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de microestrutura dos pós e dos corpos cerâmicos neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector de raios X característicos, EDS, Shimadzu modelo SuperScan SS-500 do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM.

As micrografias obtidas foram utilizadas para estudo de morfologia e para análise da porosidade dos corpos cerâmicos. Com o auxílio do detector de raios X característicos, realizaram-se análises qualitativas e semi-quantitativas dos elementos constituintes das amostras, permitindo a identificação morfológica de fases secundárias. Para as micrografias de superfície, as amostras foram polidas e atacadas termicamente a suas respectivas temperaturas de sinterização durante um minuto.

4.4 Difractometria de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando os seguintes difratômetros: Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação de Cu K α do Complexo do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais GDDM - UEM; As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 2°/min, de 20° até 120°, em modo contínuo, todas realizadas à temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos das análises obtidas por difração de raios X foram utilizados na identificação de fases formadas durante o processo de sinterização e cálculo da densidade teórica dos corpos cerâmicos produzidos.

4.5 Medidas de Densidade

Para determinação de quão densos os corpos cerâmicos sinterizados se encontravam, foram realizadas medidas de densidade aparente total, teórica e relativa. As medidas de densidade aparente total foram determinadas por empuxo através do método de Arquimedes, tal como descrito na seção 2.3. O estudo de densidade foi realizado para cada uma das composições em cada método de sinterização utilizado, perfazendo um total de seis amostras.

As medidas de densidade aparente total dos corpos cerâmicos foram realizadas com o auxílio de uma balança digital de precisão analítica e kit de densidade foram realizadas no laboratório de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais da universidade estadual de Maringá.

4.6 Magnetometria de Amostra Vibrante

As análises por magnetometria de amostra vibrante foram realizadas em um magnetometro VSM, do Laboratório de grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais do departamento de fisica da universidade estadual de Maringá-UEM. As medidas foram realizadas em seis cerâmicas a base de pós, sobre as quais foi aplicado um campo magnético contínuo de intensidade máxima de 15 kOe.

4.7 Medida dielétricas

Medidas de permissividade elétrica e da tangente de perda em função da frequência foram realizadas em todas as estequiometrias ($\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x$) ($\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y$) O_3). Para esta medida, assim como para a caracterização ferroelétrica citada anteriormente, às amostras, com formato retangulares e circulares, foram depositados eletrodos a base de prata tornando-a como um capacitor. As medidas de permissividade real e imaginária foram efetuadas com o auxílio de uma ponta RLC (Agilent E4980A Precision LCR Meter), um criostato, sistema de refrigeração, controlador de temperatura (LakeShore 331 Temperature Controller) e um computador utilizado para aquisição dos dados. As medidas foram realizadas nas dependências do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais do departamento de fisica da universidade estadual de Maringá-UEM.

4.8 Curvas de Polarização versus Campo Elétrico

A análise da polarização elétrica em relação a aplicação de um campo elétrico oscilante externo, curvas de $P \times E$, foram realizados com o auxílio de um circuito SawyerTower confeccionado no próprio laboratório, uma fonte Trek 610E , um gerador de funções arbitrárias Agilent, modelo 33220A, um osciloscópio (Agilent, modelo DSO3202A) para a leitura dos sinais de resposta da amostra e um microcomputador utilizado na aquisição dos dados. As medidas foram realizadas a uma frequência de 60 Hz. As medidas foram realizadas nas dependências do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais do departamento de fisica da universidade estadual de Maringá-UEM.

4.9 Medida de resistividade elétrica

Para as medidas de resistividade elétrica foi aplicado uma diferença de potencial sobre as amostras utilizando gerador de função Agilent E33210A configurado no modo DC. A corrente estabelecida sobre essas amostras em decorrência da diferença de potencial aplicado foi medida com um eletrômetro Keutlin 6514.

Desta forma a resistência elétrica das cerâmicas foi calculada por meio da lei de Ohm ($V = Ri$) e a resistividade foi obtida multiplicando essa resistência pela área transversal da amostra e dividindo este produto pelo comprimento da amostra ($\rho = RA/l$). Em todas as amostras foram usadas 1 Volt para cada medida, com um tempo de aproximadamente de 10 minutos. Toda aquisição dos dados foi obtida, nas dependências do grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais do departamento de física da universidade estadual de Maringá-UEM.

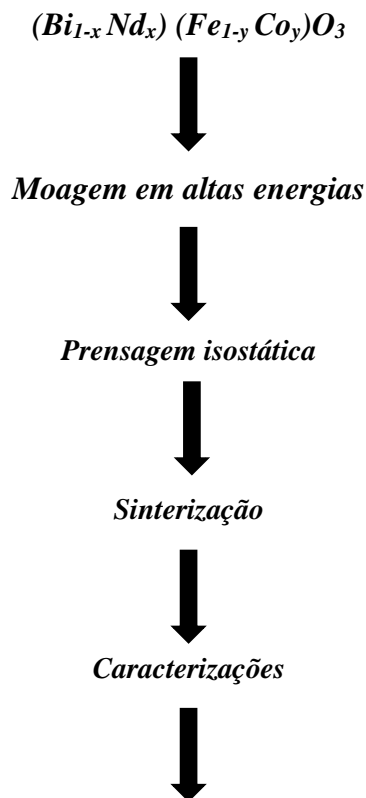


Diagrama da rota de preparação das amostras.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o processamento das cerâmicas, até as diferentes técnicas e as caracterizações utilizadas.

5.1 Processamento dos pós cerâmicos

Os primeiros passos empregados neste trabalho, tiveram como propósito obter as soluções sólidas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$: $x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $y=0$, $y=0,01$, $y=0,02$ e $y=0,04$ sem a presença de fases espúrias. O aparecimento destas fases espúrias em amostras de BiFeO_3 , modificadas (dopadas) ou não, vem sendo repetidamente reportado na literatura [57]. De fato, tanto o composto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ quanto o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, são fases estáveis reportadas no diagrama de fases pseudobinário do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, além do BiFeO_3 [58, 59].

5.2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

5.2.1 Caracterização Estrutural

A primeira e segunda das seis estequiometrias processadas que discutiremos são $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ mostrada nas figuras 5.1 a) e b), respectivamente. A primeira análise realizada para otimização do processo de sinterização convencional foi a determinação da melhor temperatura para produção dos corpos cerâmicos como visto nas seções 3.1 e 3.2. Essas amostras na forma de pó foram analisadas por difração de raios X com o interesse de observarmos e identificarmos as fases presentes nas mesmas. Assim, os difratogramas de raios X, ilustrados nas figuras 5.1 a) e b), indicam que todas as composições estudadas, são monofásicas dentro dos limites de detecção da técnica de DRX. Ou seja todo o modificante empregado, 10 e 20 mol% de Nd, levou a formação da soluções sólidas $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ após um tratamento térmico por uma hora em atmosfera livre. Obteve-se uma estrutura cristalina com simetria romboédrica e grupo espacial $R3c$ (JCPDS 86-1518).

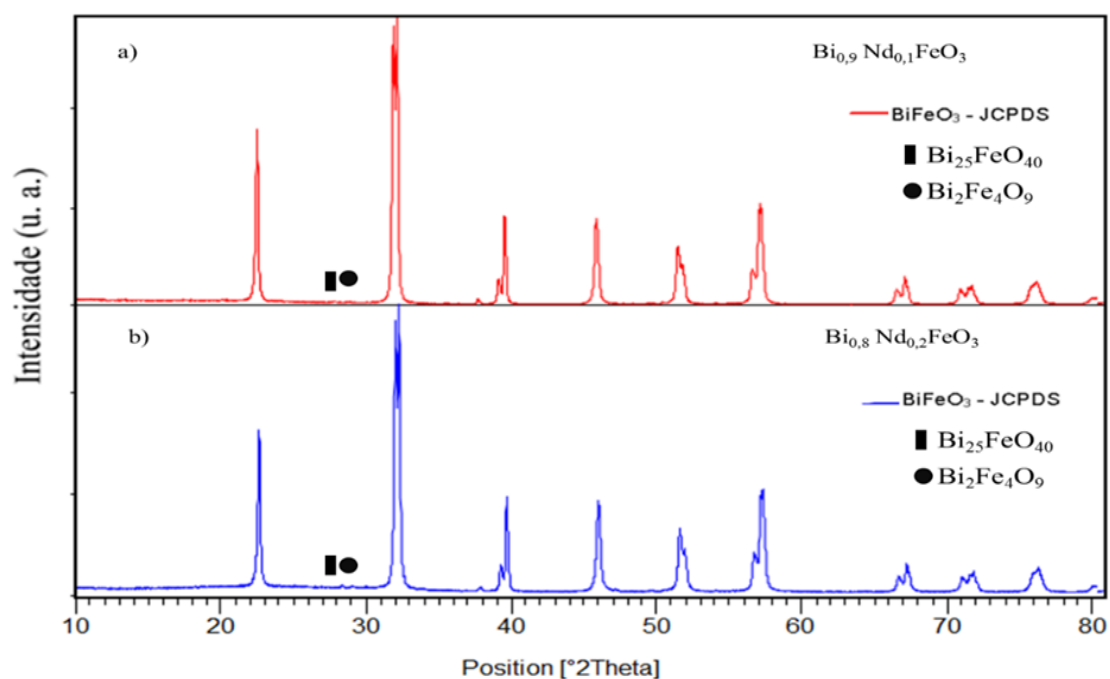


Figura 5.1 – Difratomogramas dos compostos a) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e b) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ submetidos a moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora e tratados termicamente nas temperaturas de 830°C e 850°C por 1 hora, respectivamente.

Para melhor entendimento da estrutura que compreende o sistema $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ realizou-se refinamento estrutural pelo método de Rietveld (método de Le Bail) utilizando-se o *software* FullProf, usando o grupo *R3c*. A Figura 5.2 mostra que a partir dos dados obtidos no refinamento é possível estabelecer um ajuste teórico feito pelo programa (linha vermelha) sobrepondo os dados experimentais (pontos pretos) calculados a partir das medidas dos padrões de DRX do material apresentado na Figura 5.2.

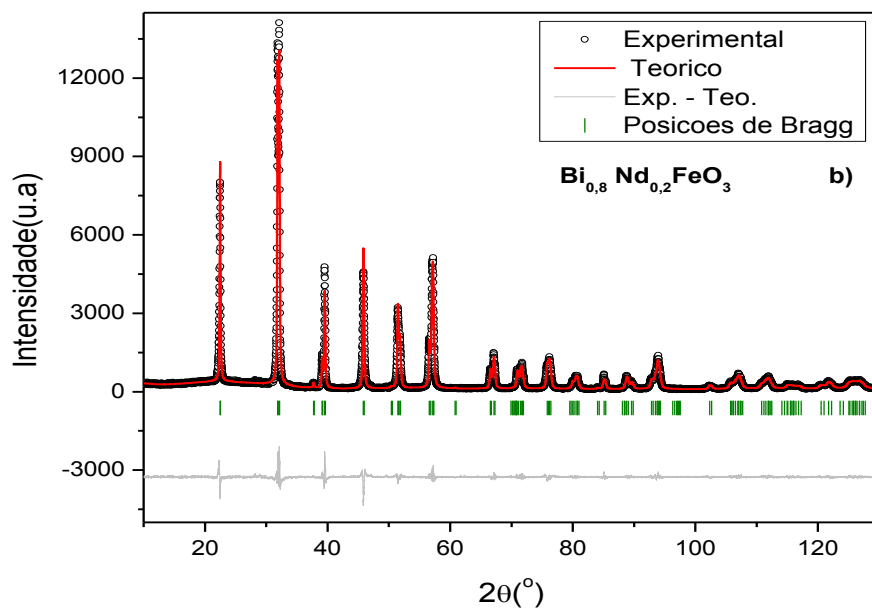
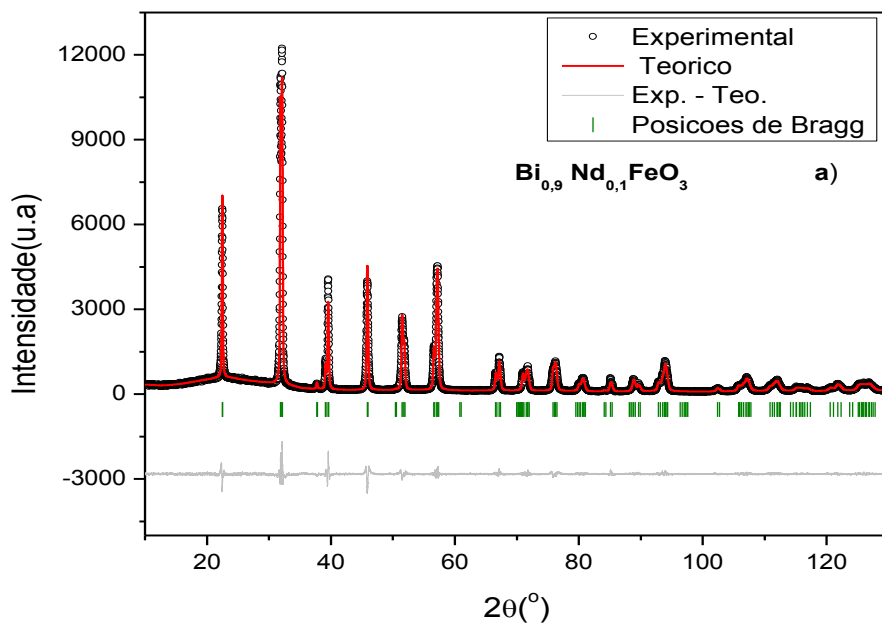
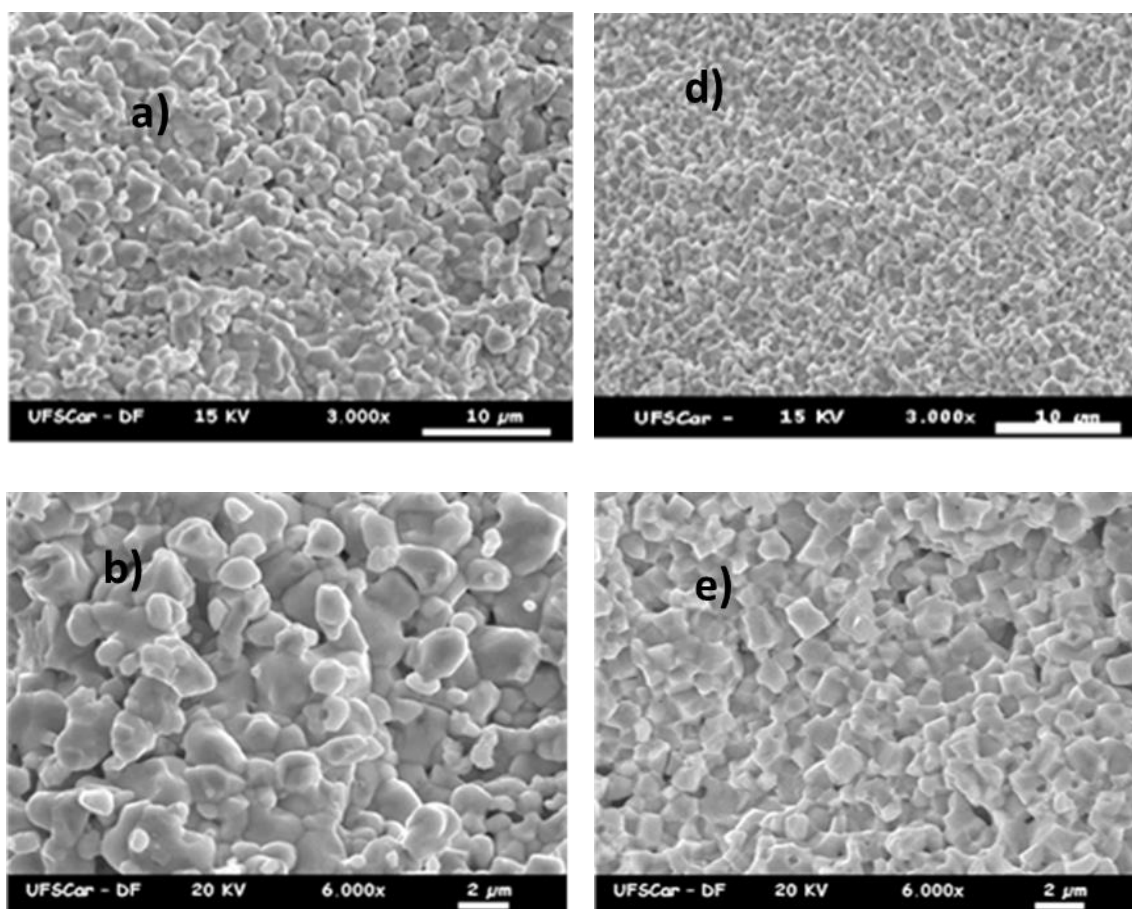


Figura. 5.2. Refinamento pelo método de Rietveld (método de Le Bail) utilizando os padrões de DRX das amostras a) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e b) $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$.

Os parâmetros de rede obtidos para a composição $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ foram $a = b = 5.57132 \text{ \AA}$ e $c = 13.8014 \text{ \AA}$ e para a composição $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ foram $a = b = 5,57333 \text{ \AA}$ e $c = 13,8065 \text{ \AA}$, evidenciando a simetria romboédrica das cerâmicas ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) com grupo espacial $R3c$. Conforme se observa na Figura 5.2, a curva calculada a partir do programa Fullprof se aproxima dos dados experimentais, o que pode ser observado por meio do erro (linha cinza). Isso mostra que um bom refinamento estrutural foi obtido. Na tabela 5.10, apresentada mais adiante, poderemos fazer uma comparação entre os parâmetros de rede e os fatores de concordância dos refinamentos mostrados nas figuras 5.2 a) e b) e, também das amostras que serão discutidas na sequência.

5.2.2 Caracterização microestrutural (MEV)

A análise das densidades das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ forneceu valores de $94,0 \pm 0,4\%$ e $94,3 \pm 0,2\%$, respectivamente, para a densidade aparente relativa. A densidade teórica foi calculada a partir dos resultados do refinamento estrutural apresentados na figura 5.2



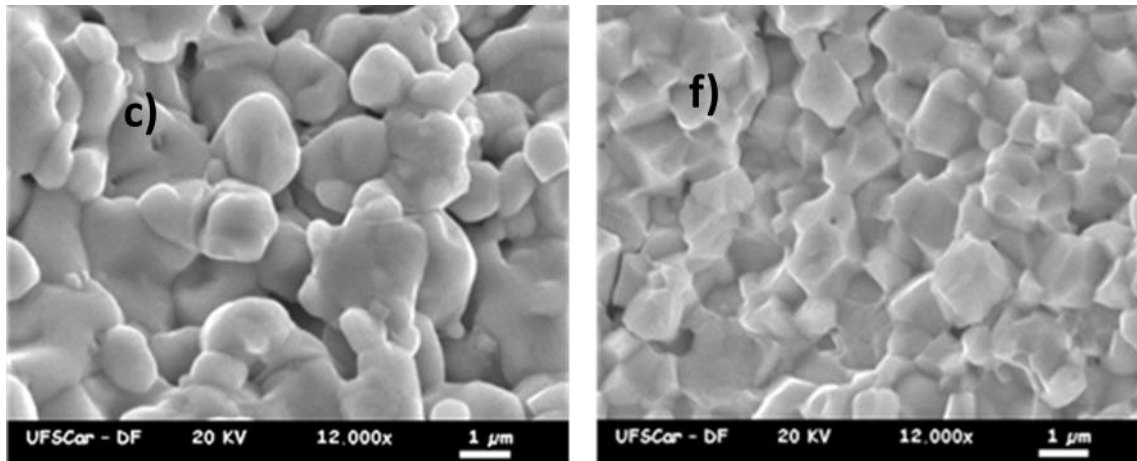


Figura 5.3: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ a,b,c respectivamente. E $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ d, e, f respectivamente. Todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora e tratamento térmico a 830°C e 850°C respectivamente.

No que se refere a morfologia dos grãos entre as amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ fica evidente a presença de duas configurações distintas. As primeiras imagens da figura 5.3 a), b), c) arredondas e com “pescoços”. As outras imagens d), e), f) a morfologia observada trata-se de grãos em forma de paralelepípedos. Devido a essa diferença, podemos supor que o modelo utilizado nos refinamentos estruturais deveria ser diferente para cada amostra. Ou seja, talvez uma das amostras não apresenta mais a estrutura romboedral.

5.2.3 Caracterização Elétrica

Medidas Dielétricas

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de permissividade dielétrica à temperatura ambiente e tangente de perda em função da frequência (100Hz – 1MHz). As primeiras medidas são mostradas na figura 5.4, correspondem a determinação da constante dielétrica em função da frequência das amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional.

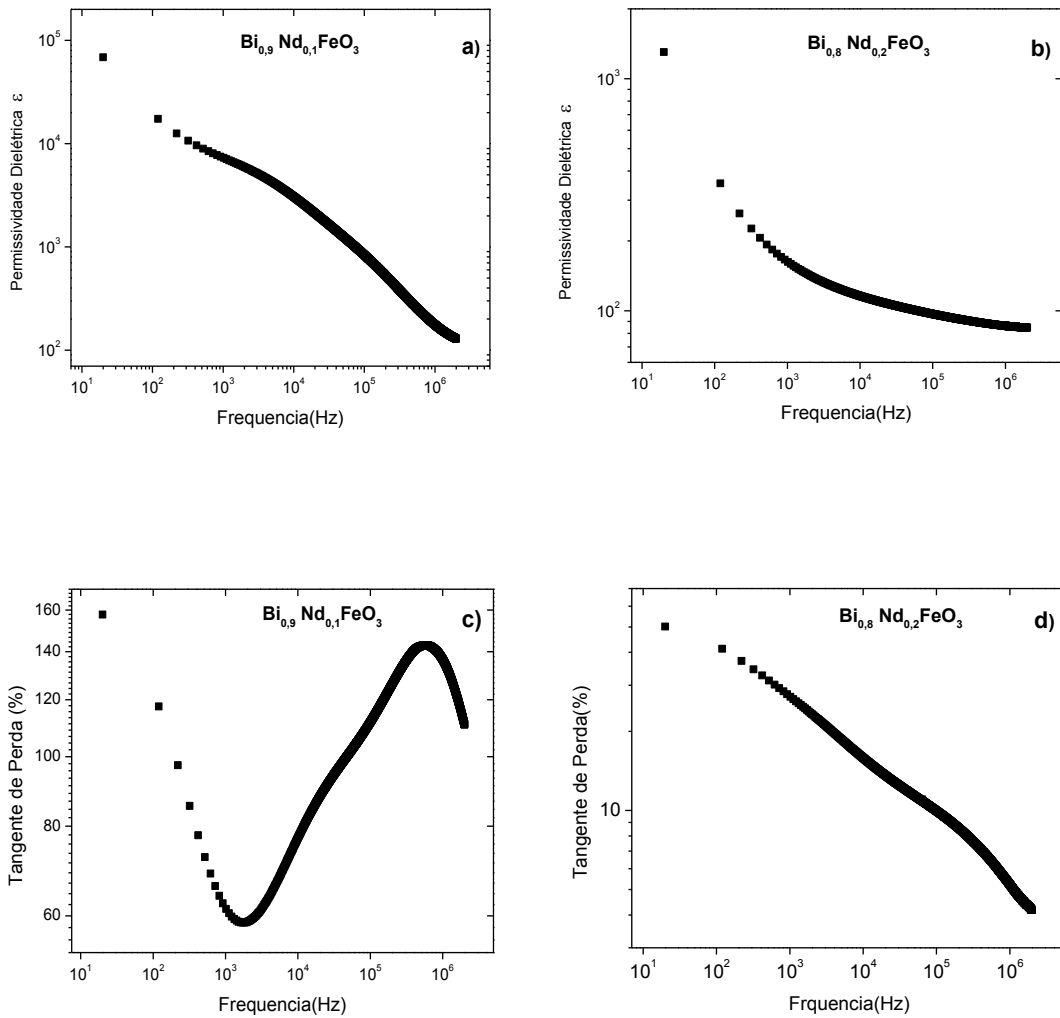


Figura 5.4 Permissividade dielétrica e tangente de perda em função da frequência no Sistema a) c) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e b) d) $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional a temperatura de 830°C e 850°C por 1 hora com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.1 de tangente de perda e permissividade dielétrica em função da frequência.

Material	Tangente da Perda (%)					Permissividade Dielétrica (ϵ')				
	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1 MHz	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1,00 MHz
$\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_3$	1,17451	0,61337	0,77062	1,11699	1,36526	68539,8152	7275,25801	3063,0605	834,92957	176,27513
$\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_3$	0,50166	0,27702	0,1589	0,09966	0,05226	354,09023	162,49851	115,90268	96,89722	86,09326

Na tabela 5.1 podemos observar uma dependência significativa com a tensão aplicada. Tanto os valores da permissividade dielétrica quanto da tangente de perda diminuem

com o aumento da frequência. Porém, para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ observa-se um aumento da tangente de perda para altas frequências. Isto pode estar relacionado com processos de condução.

Medidas de permissividade dielétrica e da tangente de perda em função da temperatura e da frequência foram realizadas na amostra de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional.

Na Figura 5.5 é mostrada a medida da permissividade dielétrica das cerâmicas a) e b) $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$, c) e d) $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$) e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 100 Hz a 1MHz e de 100 a 400 K.

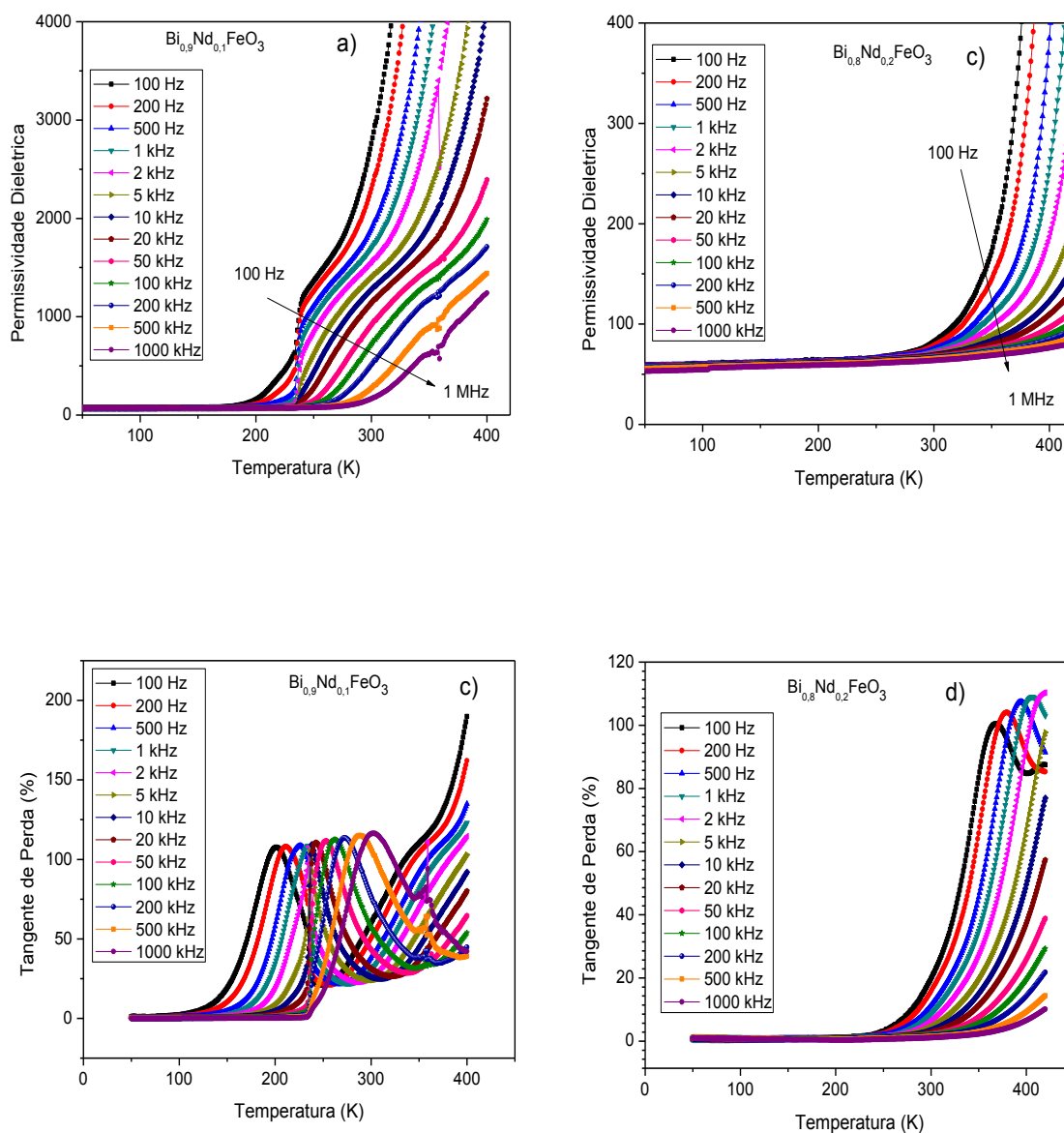


Figura 5.5. Permissividade dielétrica e tangente de perda em função da temperatura e da frequência das cerâmicas a) c) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e b) d) $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional a temperatura de 830°C e 850°C por 1 hora com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.2 de tangente de perda e permissividade dielétrica para a amostra de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,02246	0,00320	0,00051	71,32532	70,66224	68,11838
200	1,07272	0,04610	0,00174	156,74252	73,80516	70,66862
300	0,60004	0,26116	1,16065	2760,252	1277,2782	165,06534
400	1,89885	0,91967	0,42125	37230,38	4169,99	1241,7878

Tabela 5.3 de tangente de perda e permissividade dielétrica para a amostra de $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,00793	0,00621	0,00785	60,4528	59,1092	54,5546
200	0,00904	0,00923	0,00362	63,468	61,8904	59,039
300	0,19884	0,03415	0,01111	82,327	68,9344	63,731
400	0,84726	0,49546	0,06514	958,048	123,053	76,2696

Como pode-se observar tanto na figura 5.5 como nas tabelas 5.2 e 5.3, as permissividades dielétricas e a tangentes de perda diminuem com o aumento da frequência e aumentam com o aumento da temperatura. Isto indica que, provavelmente, processos de condução estão influenciando nos valores obtidos.

Histerese ferroelétrica

Na figura 5.6 apresentamos as histereses ferroelétricas obtidas para as amostras obtidas por sinterização convencional. Para nenhuma das amostras foi possível atingir valores de saturação da polarização devido a grande condutividade elétrica apresentada. No caso das amostras da figura 5.6 a) e b) sua condutividade pode ser atribuída a presença de vacâncias de oxigênio e ao processo de sinterização que não alcançou densidades elevadas, como observado nas análises de microscopia eletrônica de varredura. Estes processos estariam servindo de caminhos preferenciais de condução impedindo a aplicação de altos valores campo elétrico. Mesmo as amostras apresentando uma estrutura monofásica figuras 5.1 e boa microestrutura figuras 5.3 a contribuição dos processos condutivos nos valores de polarização remanescentes apresentaram valores de polarização remanescente artificialmente aumentados, não permitindo assim uma comparação destes com valores presentes na literatura.

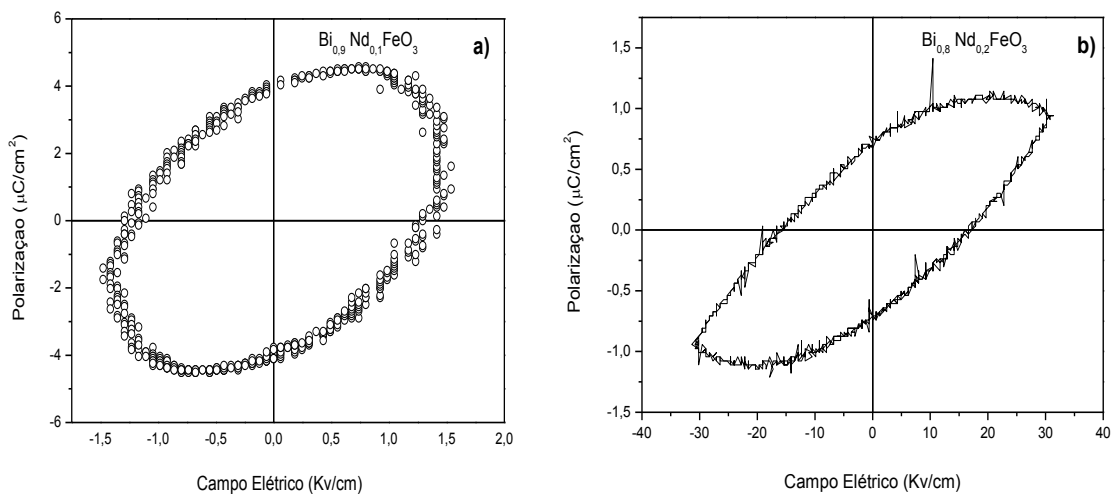


Figura 5.6. Histerese ferroelétrica das amostras de $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ a) $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

5.2.4 Caracterização Magnética

O composto BiFeO_3 apresenta, a temperatura ambiente, um ordenamento antiferromagnético fraco, pois sua sub-rede magnética apresenta um ordenamento de spins não colineares que formam uma estrutura cicloidal com período de 62–64 nm [60]. Aqui apresentaremos as histereses magnéticas obtidas da análise das amostras de $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ observando a influência da substituição do átomo de bismuto pelo átomo de neodímio.

Na figura 5.7 apresentamos as curvas obtidas das análises de magnetometria de amostra vibrante das amostras de $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ obtidas por sinterização convencional. Para as duas composições de sinterizadas convencionalmente, observa-se um comportamento característico de materiais paramagnéticos, ou seja, apresentam uma resposta linear, para a magnetização frente ao campo magnético aplicado, sem apresentar saturação.

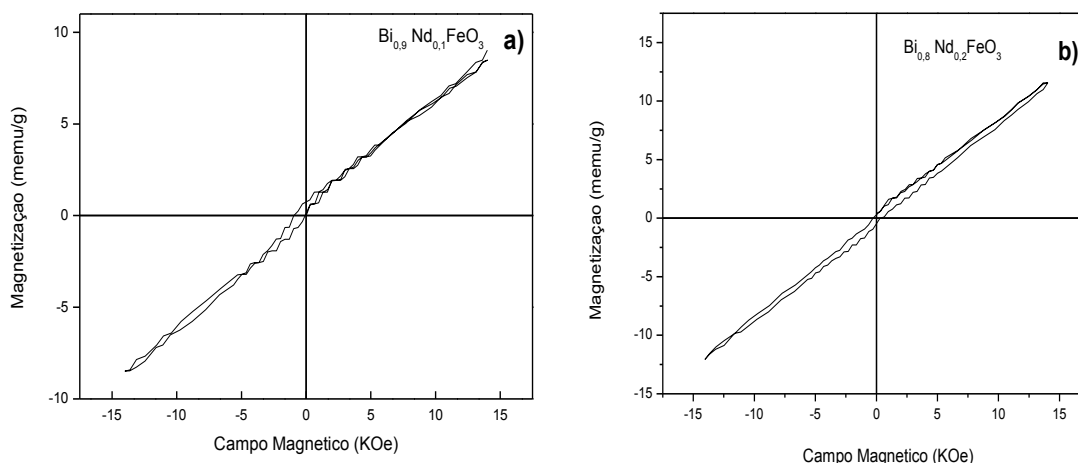


Figura 5.7 Curvas obtidas das análises de magnetometria de amostra vibrante a temperatura ambiente das amostras: a) $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ e b) $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 830°C e 850°C por 1 hora com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

5.3 $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

5.3.1 Caracterização Estrutural

A terceira e a quarta estequiometrias processadas $\text{BiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ estão ilustradas nos gráficos 5.6 a) e b). Aqui elas passaram pelo processo de sinterização rápida seguida de choque térmico e moagem de alta energia como explicado nas seções 3.1 e 3.2. Os estudos de sinterização rápida seguida de choque térmico foram realizados com o objetivo de se reduzir a condutividade elétrica das amostras de BiFeO_3 comumente reportada na literatura [61], e agravada pela moagem em altas energias [62] devido à redução no tamanho médio de grãos. Essa alta condutividade elétrica, por sua vez, é usualmente atribuída a presença de fases espúrias, ou seja, suprimir o aparecimento dessas fases também faz parte de nossos objetivos.

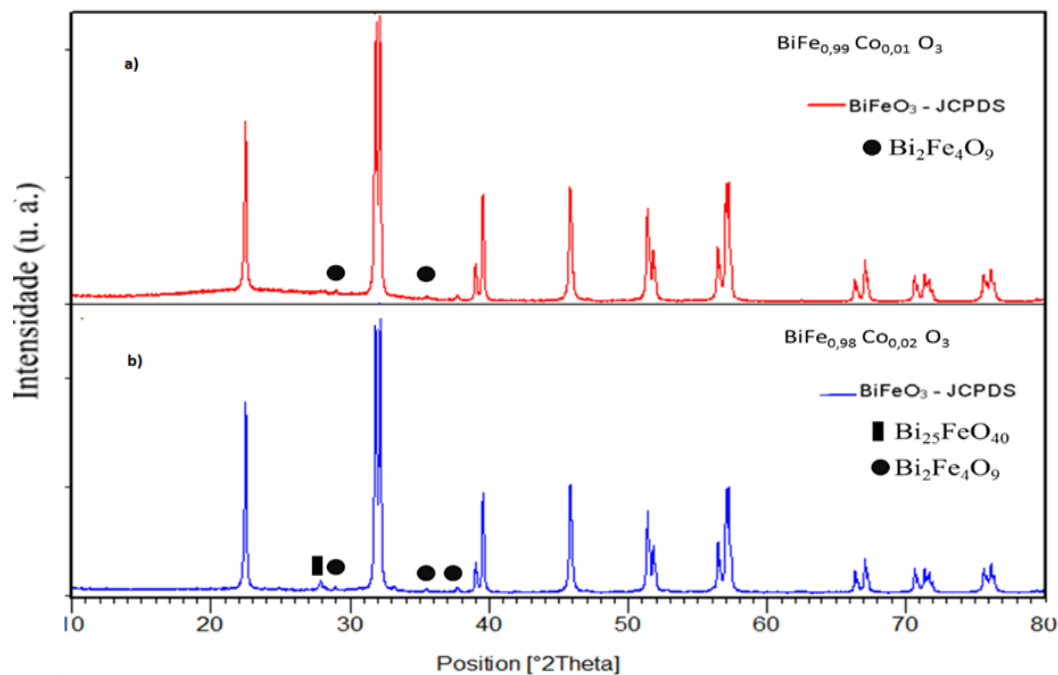


Figura 5.6 – Difratomogramas dos compostos a) $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e b) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 880°C por 3 minutos, com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

As temperaturas para estudo do processo de sinterização rápida seguida de choque térmico foram de 870°C a 880°C por 3 minutos para as amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$, e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ em atmosfera livre seguida de choque térmico a temperatura ambiente. Os resultados obtidos da análise de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, encontram-se ilustrados nas figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

Analisando os resultados de difratometria de raios X, pode-se observar que com o aumento da temperatura de sinterização há uma redução na quantidade da fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, sendo que na amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ figura 5.7 a) ela é praticamente inexistente.

Para melhor entendimento da estrutura que compreende o sistema $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$, e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ realizou-se refinamento estrutural pelo método de Rietveld utilizando o *software* denominado FullProf, usando o grupo estrutural $R3c$. A Figura 5.7 mostra que a partir dos dados obtidos no refinamento é possível estabelecer um ajuste teórico feito pelo programa (linha vermelha) sobrepondo os dados experimentais (pontos pretos) calculados a partir das medidas dos padrões de DRX do material apresentado na Figura 5.6.

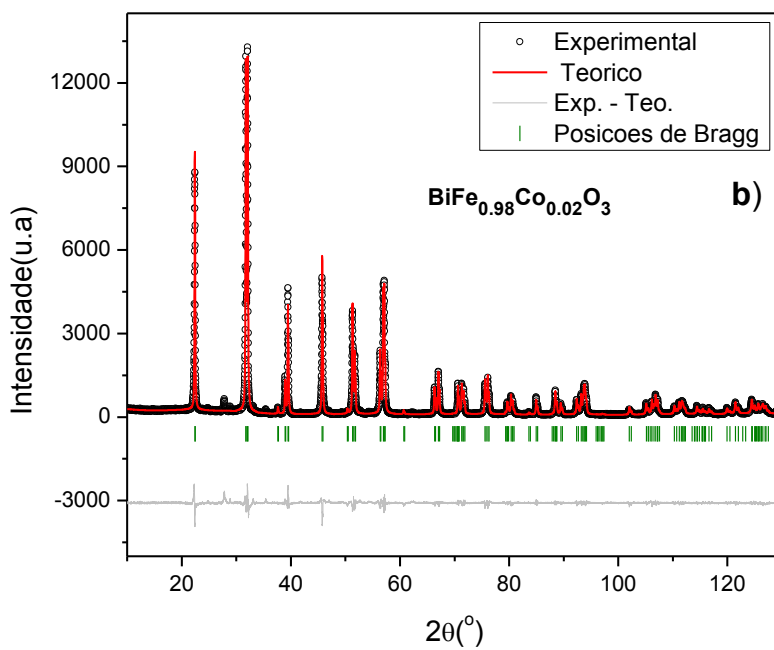
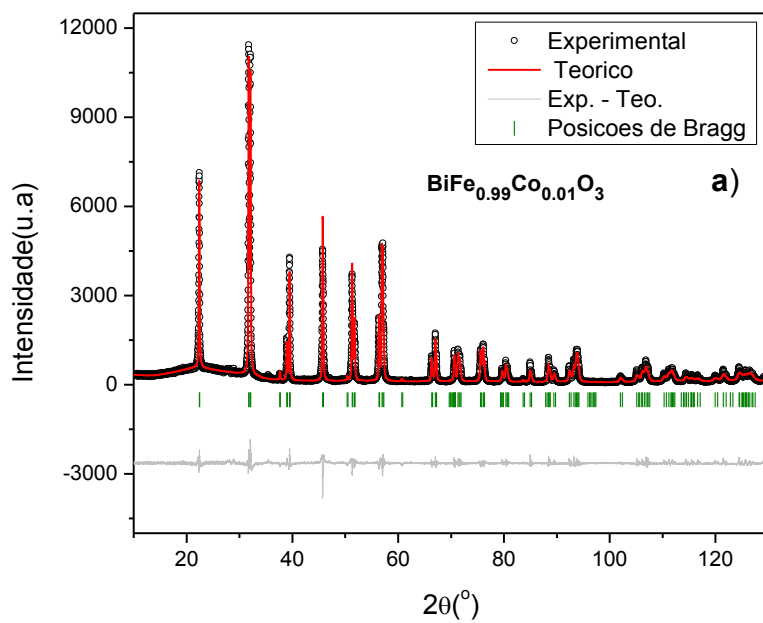
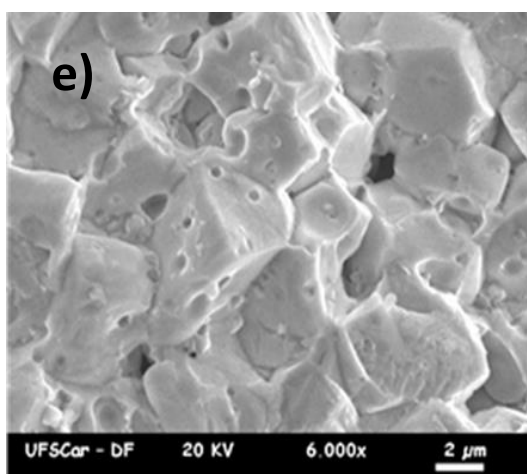
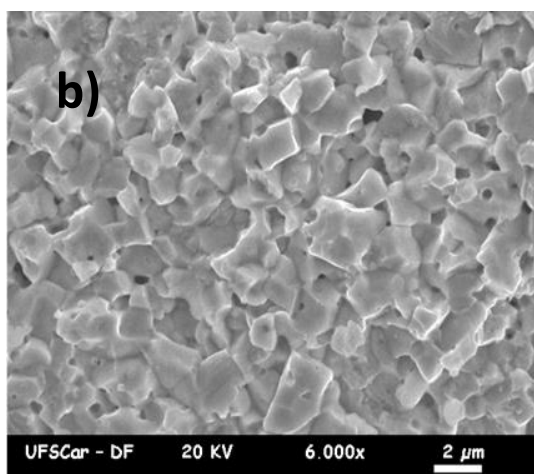
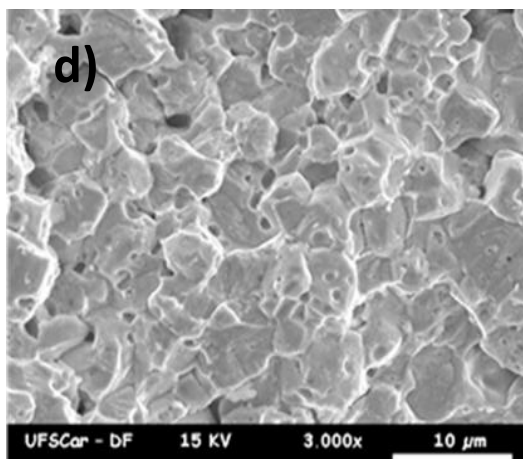
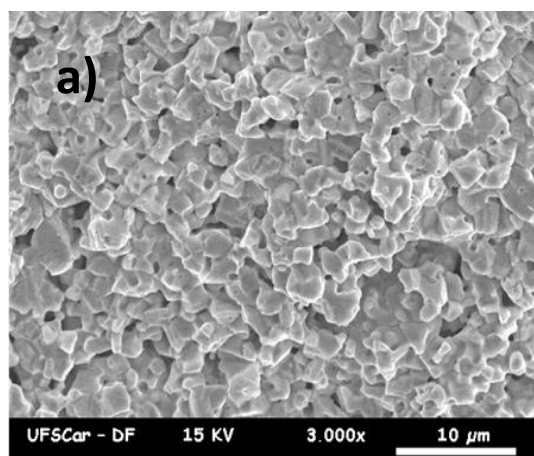


Figura 5.7 Refinamentos pelo método de Rietveld na amostra a) $\text{BiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$ e b) $\text{BiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$.

Os parâmetros de rede obtidos foram $a=b=5.57893 \text{ \AA}$ e $c=13.8643 \text{ \AA}$ evidenciando a simetria romboédrica das cerâmicas; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ $a=b=5,57894\text{\AA}$ e $c=13,8632 \text{ \AA}$, com grupos espaciais $R3c$ respectivamente. Conforme se observa na Figura 5.7, a curva calculada a partir do Fullprof se aproxima dos dados experimentais, o que pode ser observado por meio do erro (linha cinza). Podemos mais adiante fazer uma comparação entre os refinamentos de a) e b) do parâmetro de rede inserido na tabela 5.10.

5.3.2 Caracterizações microestrutural (MEV)

Analisando a densidade da amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obteve-se uma densidade teórica relativa de $93,0 \pm 0,4\%$ e $93,0 \pm 0,4\%$ obtida a partir do difratograma, figura 5.7. O resultado de densidade colabora com os resultados obtidos pela análise de microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras, que apresentou baixa porosidade interna, figuras 5.8 a), b), c), d), e), f) respectivamente.



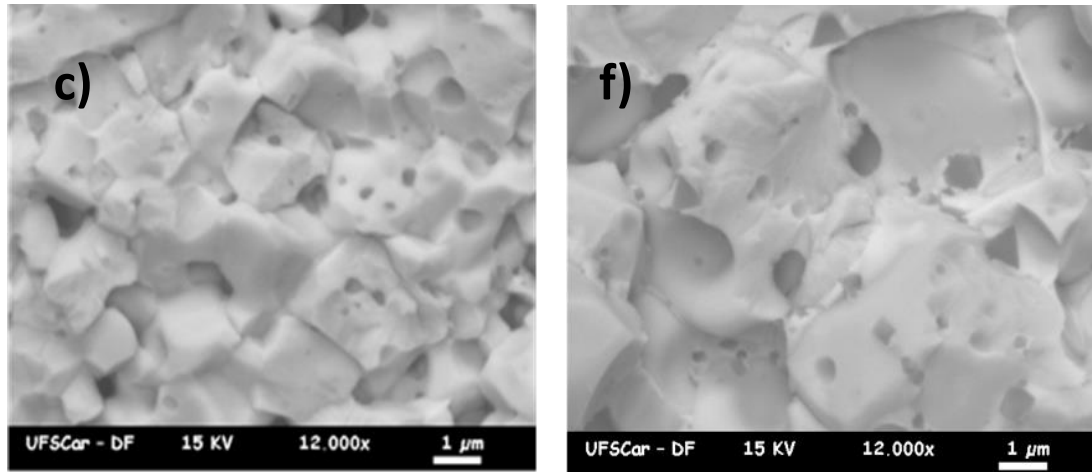


Figura 5.8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ a,b,c respectivamente. E $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ d,e,f respectivamente. Todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora e tratamento térmico a 870°C e 880°C respectivamente.

Nas figuras 5.8 a), b) e c) apresentamos os resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura de fratura da amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. A imagem da figura 5.8 c), revela grãos com uma certa quantidade de poros, característica de corpos cerâmicos com baixas densidades que colaboram com os resultados de densidade por empuxo obtidos, ou seja, $7,84 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$, que representa $93,0 \pm 0,4\%$ da densidade teórica calculada a partir do resultado de difratometria de raios X, figura 5.7. A amostra $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ apresentou uma morfologia de grãos homogênea, na forma de paralelepípedos. A imagem de fratura 5.3 nos revela a presença de uma boa quantidade de fraturas transgranulares, caracterizando um corpo cerâmico com boa resistência mecânica. A análise de difratometria de raios X, figura 5.6, nos revela uma estrutura com fase majoritária de BiFeO_3 (JCPDS nº 86 – 1518) com simetria romboedral pertencente ao grupo espacial $R3c$. Também observa-se a presença de uma pequena quantidade da fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}$ identificada comparando a ficha nº 46 – 0416 do banco de dados JCPDS.

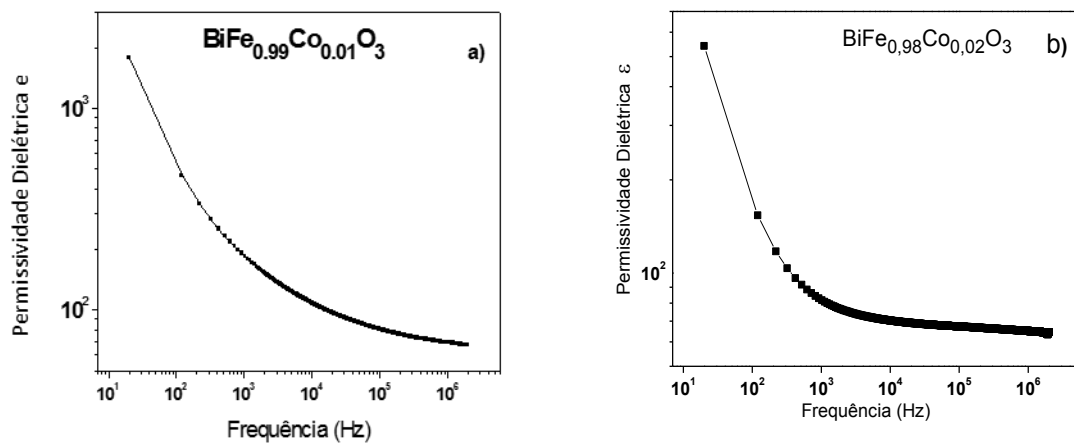
Por fim, apresentamos os resultados da amostra de $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas também por sinterização rápida seguida de choque térmico. Nas figuras 5.8 d), e) e f) apresentamos os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura de fratura. Ao observarmos a microscopia de fratura, verifica-se uma quantidade maior de micro-poros,

com densidade relativa igual a $93\pm 0,4\%$, $7,81\text{g/cm}^3$ da densidade aparente total, calculada a partir dos resultados de difratometria de raios X, figura 5.6. Em relação a morfologia dos grãos na superfície de fratura temos grãos intergranulares. A presença de grãos com tamanhos reduzidos e seus macro-poros podem ser os possíveis responsáveis pela baixa resistividade elétrica

5.3.3 Caracterização Elétrica

Medidas dielétricas

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de permissividade dielétrica à temperatura ambiente e tangente de perda em função da frequência (100Hz – 1MHz); As primeiras medidas são mostradas na figura 5.9, correspondem a determinação da permissividade dielétrica em função da frequência das amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.



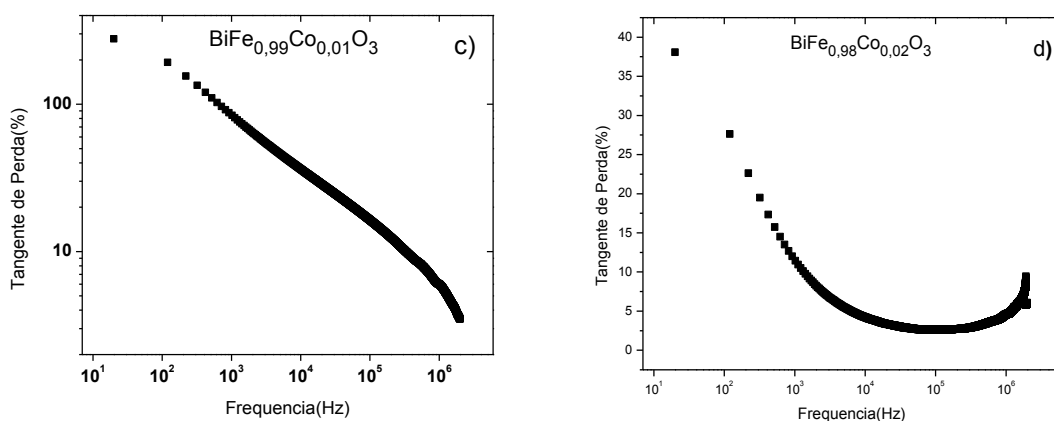


Figura 5.9 Permissividade dielétrica e tangente de perda no Sistema $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ a) c) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ b) d) obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.4 de tangente de perda e permissividade dielétrica em função da frequência.

Material	Tangente da Perda (%)					Permissividade Dielétrica (ϵ)				
	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1 MHz	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1,00 MHz
$\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$	1,92093	0,83960	0,36290	0,16367	0,06003	466,26562	185,23977	108,34673	80,27578	68,97499
$\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	0,27633	0,11436	0,04210	0,02599	0,04589	153,64800	81,78489	70,26698	67,20337	64,99071

Observamos na tabela 5.4 para as amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$, e $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ tanto a tangente de perda quando a permissividade dielétrica diminui à medida que aumentamos suas frequências.

Medidas de permissividade dielétrica e da tangente de perda em função da temperatura e da frequência foram realizadas na amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.

Nas figuras 5.10 a), b), c) e d) são mostradas as medidas da permissividade dielétrica e tangente de perda das cerâmicas e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 100 Hz a 1 MHz e de 100 a 400 K.

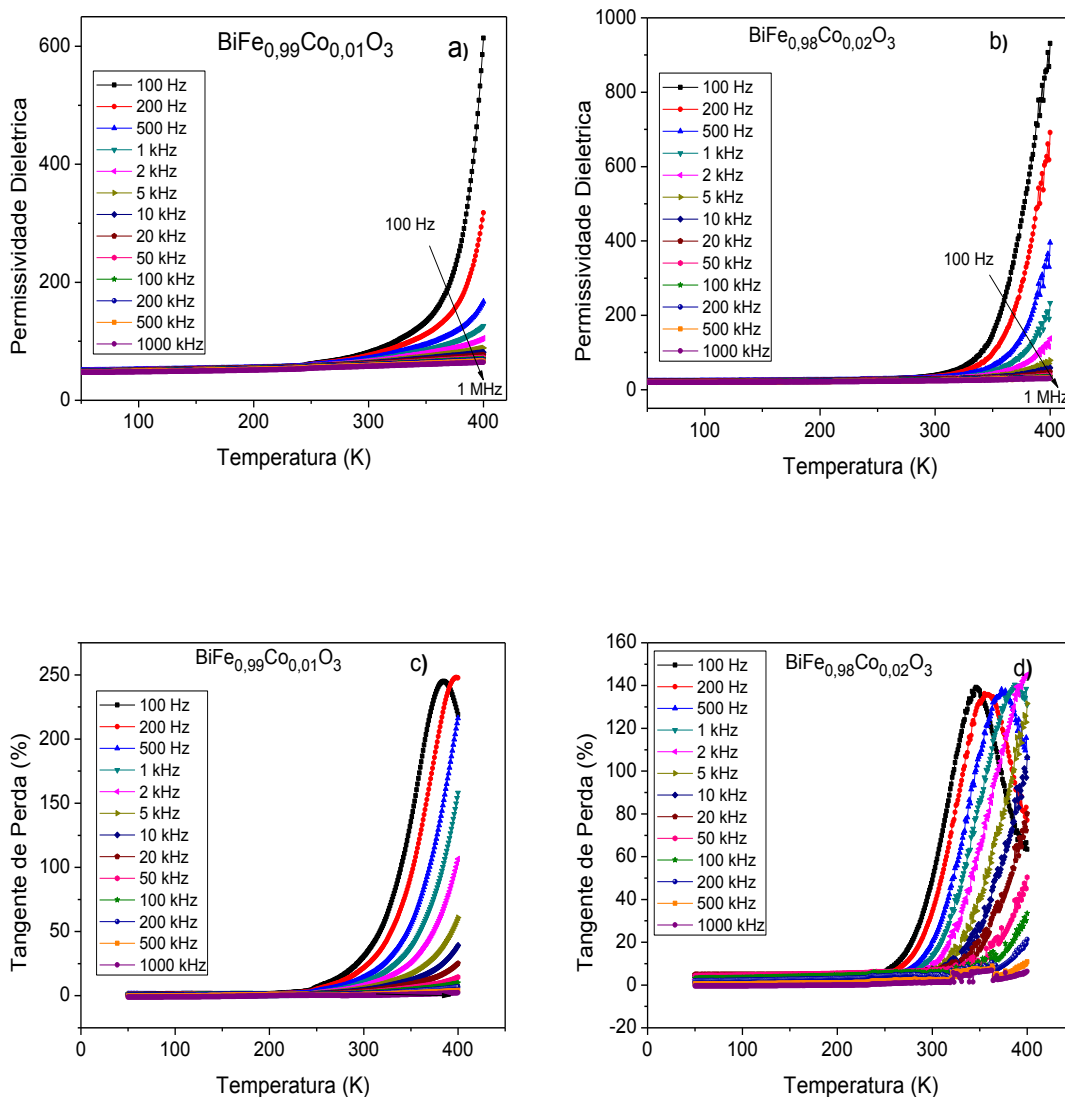


Fig. 5.10. Permissividade dielétrica e tangente de perda em função da temperatura e da frequência das cerâmicas $\text{BiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$ a) c) e $\text{BiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ b) d) obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.5 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,00798	0,01255	0,00961	51,99215	50,62483	48,18365
200	0,01444	0,00669	0,00010	55,64142	54,59539	51,11607
300	0,30759	0,04365	0,00231	81,08271	62,71022	57,53232
400	2,19150	0,39191	0,02323	613,90648	81,41904	64,27438

Tabela 5.6 de tangente de perda e permissividade em função da temperatura para a amostra de $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,01051	0,04300	0,00407	23,35980	22,47015	20,13765
200	0,01335	0,04332	0,00058	25,45230	24,22260	21,27540
300	0,49143	0,07554	0,01348	38,29755	27,93660	23,92290
400	0,63504	1,06561	0,06330	931,15200	58,82655	30,09300

Como pode-se observar tanto na figura 5.10 como nas tabelas 5.5 e 5.6, as permissividades dielétricas e a tangentes de perda diminuem com o aumento da frequência e aumentam com o aumento da temperatura. Isto indica que, provavelmente, processos de condução estão influenciando nos valores obtidos.

Histerese ferroelétrica

Apresentamos aqui os resultados de caracterização ferroelétrica para as amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente figuras 5.11 a) e b).

Constatamos que determinar propriedades ferroelétricas nestes compostos e sobre tudo pelo método de sinterização rápida seguido de choque térmico é complicado, pois podemos observar um comportamento ferroelétrico mascarado pela condutividade destas e das amostras anteriores substituídos por neodímio. Nas figuras 5.11 a) e b) podemos ver que o efeito da condutividade mascara a observação direta de ferroeletricidade. Isto pode ter acontecido por defeitos nas amostras que induzem alta condutividade, pouca densidade e coesão nas pastilhas, percolação, presença de impurezas ou condutividade alta intrínseca que impede medir corretamente as propriedades ferroelétricas nestes compostos.

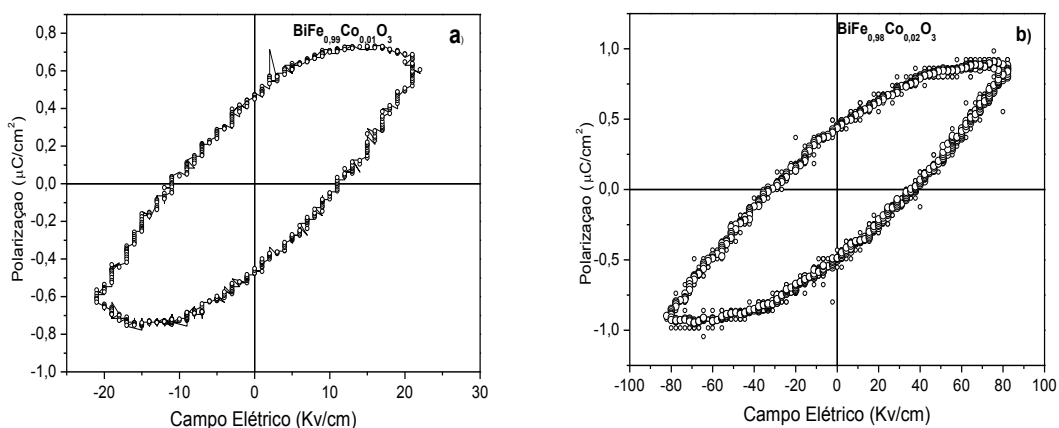


Figura 5.11: Histerese ferroelétrica das amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ (a) $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ (b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

5.3.4 Caracterização Magnética

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente são apresentadas nas figuras 5.12 a) e b).

Nas curvas de histerese magnética, a amostra de composição $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ e $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ se comportou diferente das amostras anteriores substituídas por neodímio, apresentando uma magnetização em baixos campos. Um comportamento antiferromagnético fraco pode ser observado, devido aos momentos magnéticos residuais, que é atribuído à estrutura de spin inclinada [63]. Observamos que ocorre um aumento gradual na magnetização das amostras para um campo magnético aplicado de 15 kOe a) de 0,6 emu/g $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ b) para 1,3 emu/g $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$. Este aumento mostra que o composto está se tornando mais ferrimagnético, ou seja, com o aumento do teor de cobalto existe uma maior quebra de equilíbrio entre as sub-redes magnéticas antiparalelas levando a uma maior magnetização do sistema [64].

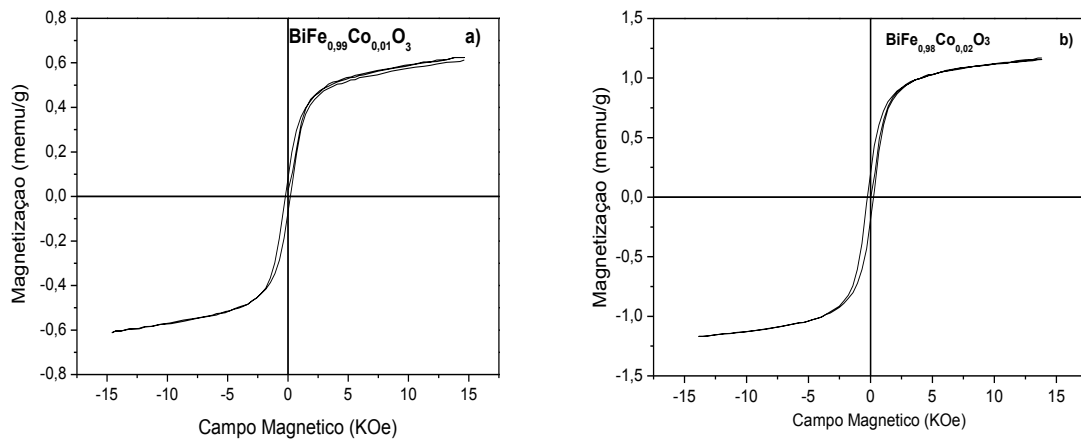


Figura 5.12 Histereses magnética, a temperatura ambiente das amostras: a) $\text{BiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_3$ e b) $\text{BiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 880°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

5.4 ($Bi_{1-x}Nd_x$) ($Fe_{1-y}Co_y$) O_3

5.4.1 Caracterização Estrutural

As últimas estequiometrias processadas foram $Bi_{0,9}Nd_{0,1}Fe_{0,98}Co_{0,02}O_3$ e $Bi_{0,8}Nd_{0,2}Fe_{0,96}Co_{0,04}O_3$ figuras 5.13 a) e b). Aqui ambas as amostras foram moídas a 250 RPM por 1 hora e na sequencia passaram pelo processo de sinterização rápida seguida de choque térmico com temperatura de 870°C por 3 minutos para amostra $Bi_{0,9}Nd_{0,1}Fe_{0,98}Co_{0,02}O_3$ e 890°C por 3 minutos para amostra $Bi_{0,8}Nd_{0,2}Fe_{0,96}Co_{0,04}O_3$.

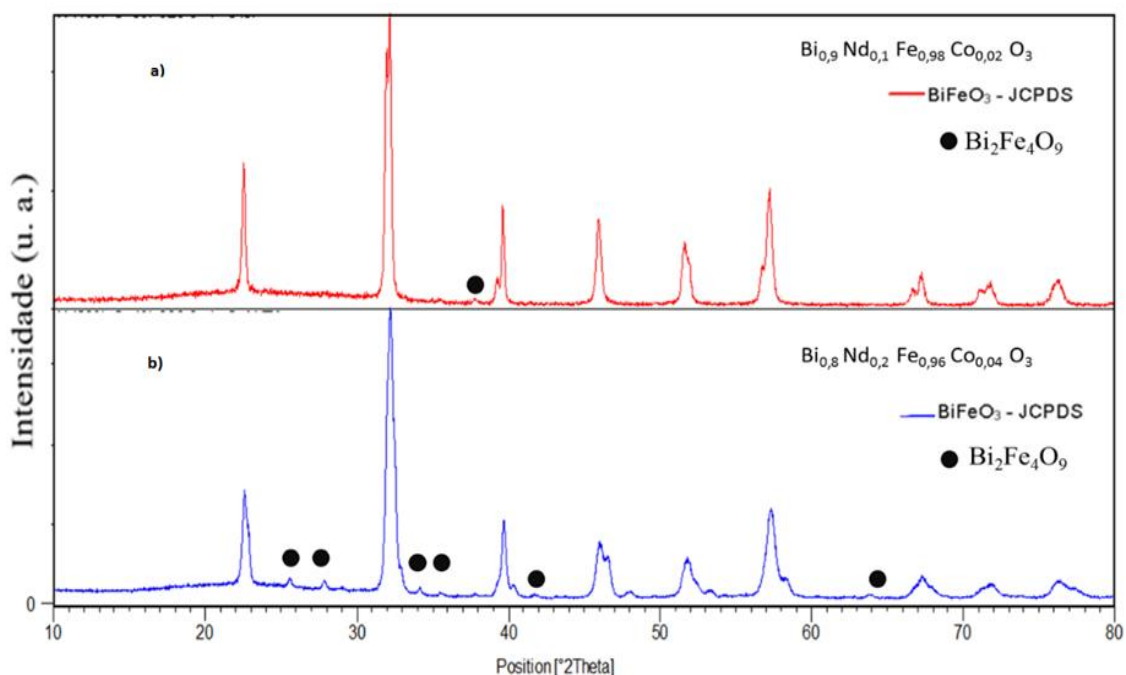
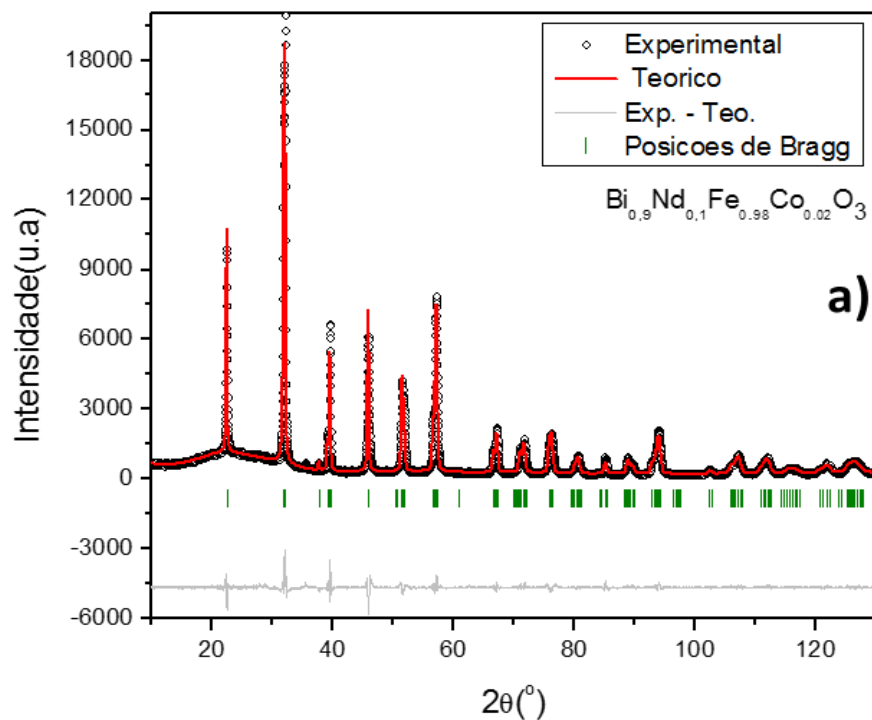


Figura 5.13 – Difratomogramas dos compostos ($Bi_{0,9}Nd_{0,1}Fe_{0,98}Co_{0,02}O_3$) a) e ($Bi_{0,8}Nd_{0,2}Fe_{0,96}Co_{0,04}O_3$) b) tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 890°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Analisando os resultados de difratometria de raios X, pôde-se observar que com o aumento da temperatura de sinterização houve uma redução na quantidade da fase secundária $Bi_{25}FeO_{40}$, como descrito anteriormente nas amostras de $BiFe_{0,99}Co_{0,01}O_3$ e $BiFe_{0,98}Co_{0,02}O_3$. Isso ocorreu possivelmente devido a evaporação do Bi_2O_3 , que na presença de excesso de Fe_2O_3 tem-se a formação da fase $Bi_2Fe_4O_9$ como retratado na figura 5.13.

Para melhor entendimento da estrutura que compreende as composições $Bi_{0,9}Nd_{0,1}Fe_{0,98}Co_{0,02}O_3$ e $Bi_{0,8}Nd_{0,2}Fe_{0,96}Co_{0,04}O_3$ realizou-se o refinamento estrutural pelo

método de Rietveld(método de Le Bail) utilizando-se o *software* FullProf, usando o grupo estrutural *R3c*. A Figura 5.14 mostra que a partir dos dados obtidos no refinamento é possível estabelecer um ajuste teórico feito pelo programa (linha vermelha) sobrepondo os dados experimentais (pontos pretos) calculados a partir das medidas dos padrões de DRX do material apresentado na Figura 5.13.



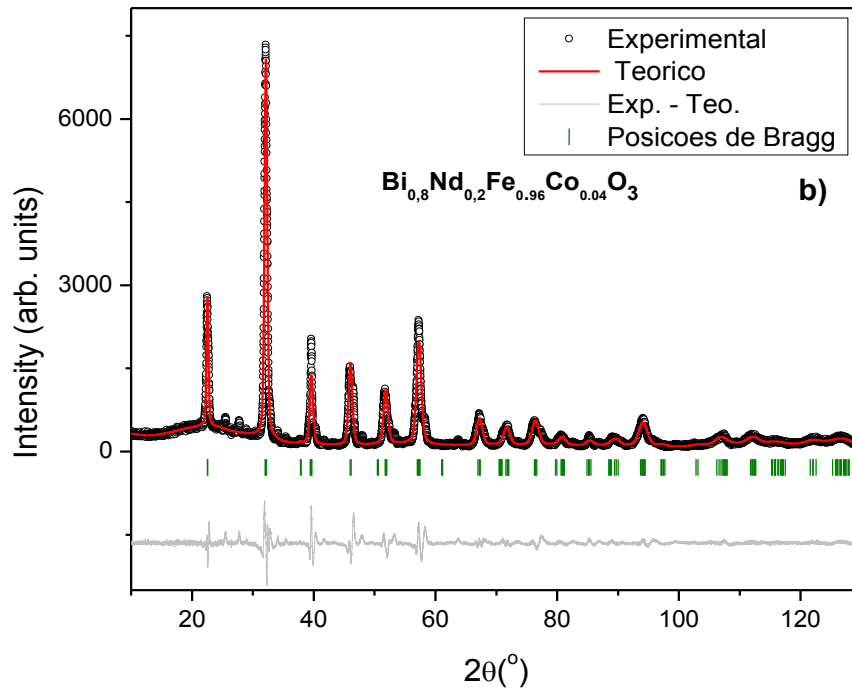
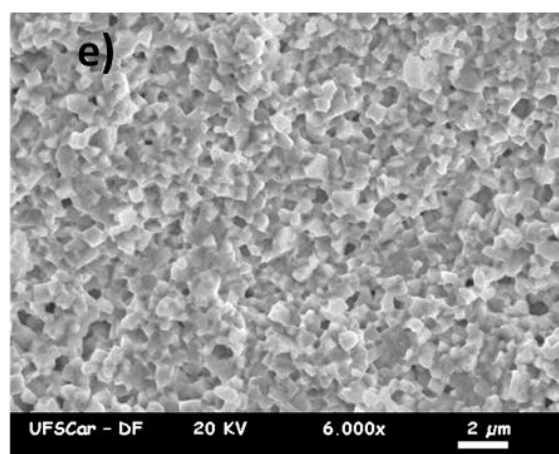
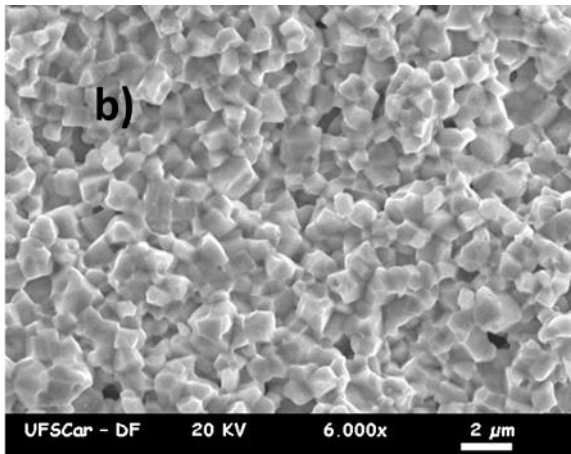
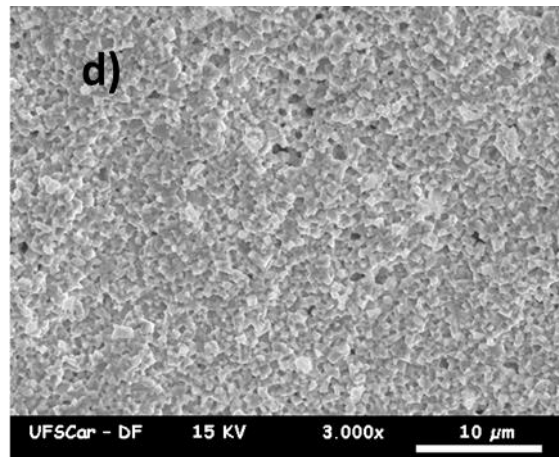
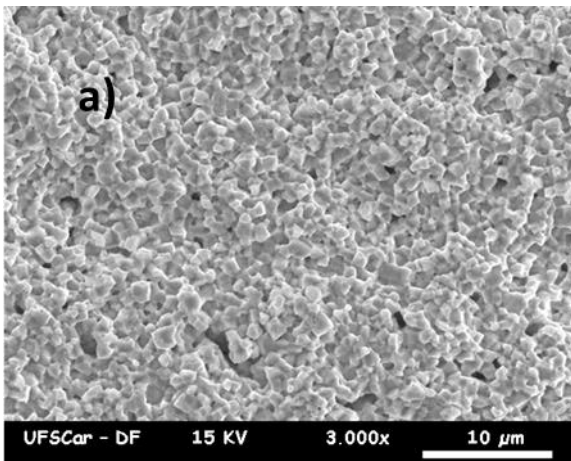


Figura 5.14. Refinamento pelo método de Rietveld na amostra $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})\text{O}_3$ a) $(\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04})\text{O}_3$ b)

Os parâmetros de rede obtidos foram $a=b=5,57093 \text{ \AA}$ e $c=13,7945 \text{ \AA}$ evidenciando a simetria romboédrica da cerâmicas $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ de $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04})\text{O}_3$ $a=b=5.56794 \text{ \AA}$ e $c=13.6942 \text{ \AA}$, com grupos espaciais $R3c$ respectivamente. Conforme se observa na Figura 5.14, a curva calculada se aproxima dos dados experimentais, o que pode ser observado por meio do erro (linha cinza). Isso corresponde um bom refinamento estrutural. Podemos mais adiante fazer uma comparação entre os refinamentos de a) e b) dos parâmetros de rede na tabela 5.13.

5.4.2 Caracterização microestrutural (MEV)

Analisando as densidade das amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ obtivemos uma densidade de $91,9 \pm 0,4\%$ e $92,7 \pm 0,4\%$ densidade teórica respectivamente obtida a partir do difratograma, figura 5.13. O resultado de densidade são congruentes com os resultados obtidos pela análise de microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras, que não mostra poros internos em sua microestrutura figuras 5.15 a), b), c), d), e) e f).



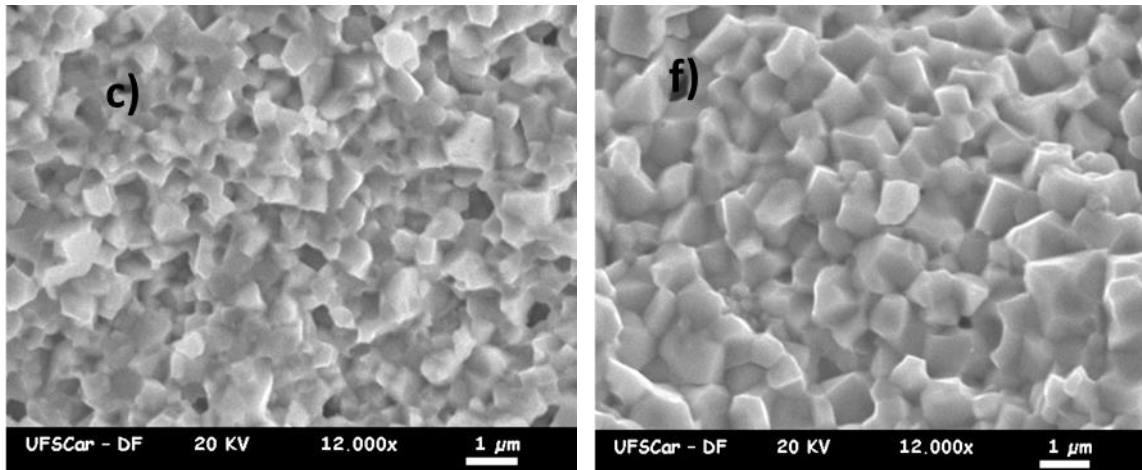


Figura 5.15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de fratura das amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ a,b,c respectivamente. E $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ d,e,f respectivamente todas com moagem em alta energia a 250 RPM por uma hora.

Nas figuras 5.15 a), b) e c) apresentamos os resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura de fratura para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ obtida por sinterização rápida seguida de choque térmico. A imagem da figura 5.15, revela grãos cúbicos sem poros, com densidades que colaboram com os resultados de densidade por empuxo obtidos, ou seja, $7,68\text{g}/\text{cm}^3$, que representa $91,9 \pm 0,4\%$ da densidade teórica calculada a partir do resultado de difratometria de raios X, figura 5.14.

Em relação a amostra de $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04}$ obtemos os resultados de microscopia eletrônica de varredura figura 5.15 d), e) e f)) de fratura obtida também pelos métodos de sinterização rápida por choque térmico. A imagem 5.15 f) nos mostra uma microestrutura cubica e compacta sem poros. Sua densidade por empuxo é $7,75\text{g}/\text{cm}^3$ e sua densidade teórica $92,7 \pm 0,4\%$.

5.4.3 Caracterização Elétrica

Medidas dielétricas

A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de permissividade dielétrica à temperatura ambiente e tangente de perda em função da frequência (100Hz – 1MHz); As primeiras medidas são mostradas na figura 5.16, correspondem a determinação da permissividade dielétrica em função da frequência das amostras de

$(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.

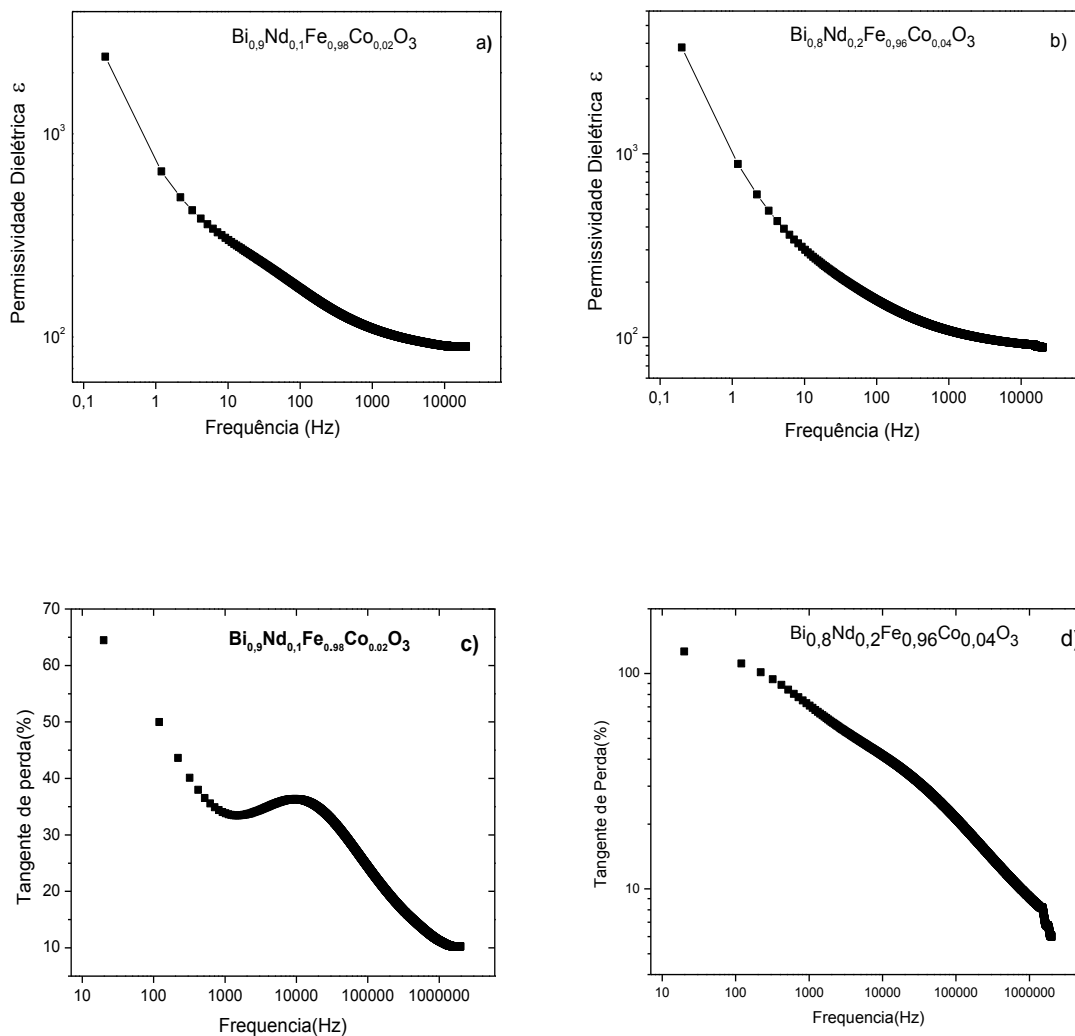


Figura 5.16: Permissividade dielétrica e tangente de perda da frequência no sistema $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, a) c) $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ b) d) obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 880°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.7 de tangente de perda e Permissividade dielétrica em função da frequência.

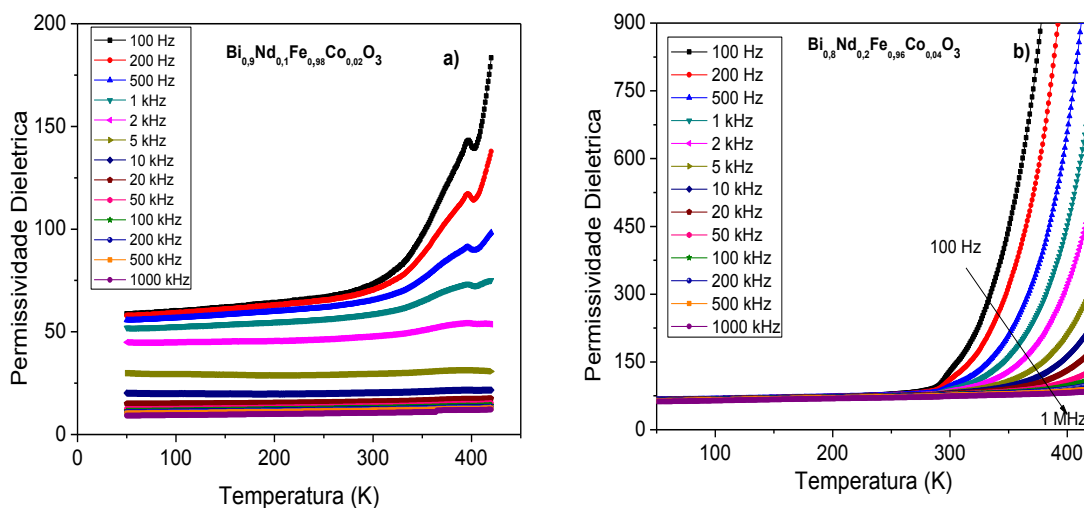
Material	Tangente da Perda (%)					Permissividade Dielétrica (ϵ)				
	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1 MHz	120 Hz	1,02 kHz	10,02 kHz	100,10 kHz	1,00 MHz
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$	0,49981	0,33810	0,36327	0,24365	0,11266	653,79297	300,16304	173,43521	110,20355	90,59748
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_3$	1,11394	0,70944	0,41701	0,21228	0,09126	881,49703	300,21656	159,79664	108,9098	92,37321

Observamos na tabela 5.7 para as amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, e $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ tanto a tangente de perda quanto a permissividade dielétrica diminuem a medida que aumentamos suas frequências.

Permissividade dielétrica em função da temperatura

Medidas de permissividade dielétrica e da tangente de perda em função da temperatura e da frequência foram realizadas na amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$, $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico.

Na Figura 5.17 é mostrada a medida da permissividade dielétrica da cerâmica a), b), c) e d) e sua dependência com a frequência e a temperatura, variando de 100 Hz a 1MHz e de 100 a 400 K.



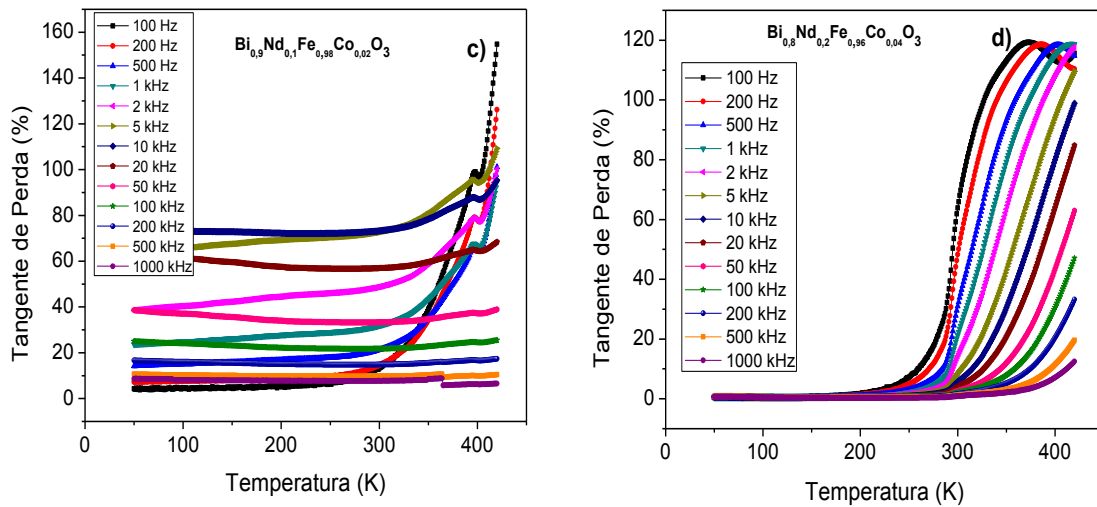


Fig.5.17. Permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência das cerâmicas $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ a) c) e $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$ b) d) obtidas por sinterização rápida seguido de choque térmico a 870°C e 890°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.8 de tangente de perda e permissividade dielétrica em função da temperatura para a amostra de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,04783	0,73028	0,08056	59,99532	19,91191	9,38958
200	0,05417	0,72198	0,07805	63,96794	19,73373	9,93767
300	0,13261	0,73252	0,07707	73,07348	20,32174	10,52215
400	0,97538	0,87200	0,06194	140,43911	21,59887	11,91684

Tabela 5.9 de tangente de perda e permissividade dielétrica em função da temperatura para a amostra de $(\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{0,96}\text{Co}_{0,04})\text{O}_3$

Temperatura (K)	Tangente da Perda (%)			Permissividade Dielétrica		
	100 Hz	10kHz	1MHz	100 Hz	10kHz	1MHz
100	0,00432	0,00432	0,00519	67,83804	67,27707	64,31513
200	0,01708	0,00508	0,00339	73,48569	71,96148	68,94756
300	0,63899	0,05689	0,00851	129,57809	80,00274	73,96248
400	1,1325	0,80006	0,07072	1624,8994	162,3087	81,43449

Como pode-se observar tanto na figura 5.17 como nas tabelas 5.8 e 5.9, as permissividades dielétricas e a tangentes de perda diminuem com o aumento da frequência e aumentam com o aumento da temperatura. Isto indica que, provavelmente, processos de condução estão influenciando nos valores obtidos.

Histerese Ferroelétrica

Apresentamos aqui os resultados de caracterização ferroelétrica para as amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ obtidas por sinterização rápida seguida de choque térmico a temperatura ambiente figuras 5.18 a) e b).

Mais uma vez observamos que determinar as propriedades ferroelétricas nestes compostos é um trabalho delicado. Mesmo que os compostos $((\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$) sejam de fase única, o processo escolhido para a preparação das amostras não oferece a qualidade necessária para a determinação das propriedades elétricas. Sendo assim isto mascarou parcialmente a ferroeletricidade fazendo com que não fosse possível determinar a polarização remanente do ciclo de histerese e o campo elétrico coercivo.

Como mencionado anteriormente nas outras amostras, uma das possíveis causas é a pouca densidade das amostras, que acaba afetando a determinação das propriedades elétricas devido a condutividade. A presença de fases espúrias nestas amostras (veja os difratogramas da Figura 5.13) afeta também a determinação destas propriedades, pois estas impurezas contribuem para aumentar a condutividade elétrica quando estão na presença de um campo elétrico.

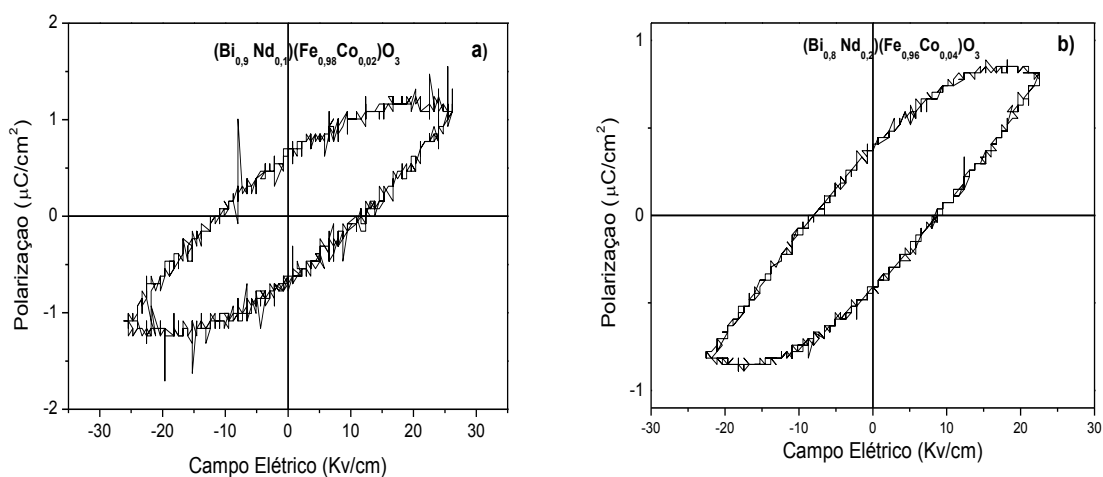


Figura 5.18 Histerese ferroelétrica das amostras de $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})(\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ a) $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ b) obtidas por sinterização convencional, realizadas a temperatura ambiente a frequência de 60 Hz.

5.4.4 Caracterização Magnética

As curvas de histerese magnética obtidas para as amostras $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ são apresentadas nas figuras 5.19 a) e b), respectivamente.

Observando a figura 5.19 a) percebemos que o resultado é praticamente o mesmo visto anteriormente na figura 5.12, apenas com a substituição do cobalto. Aqui a dopagem pelo neodímio não influenciou a magnetização tanto nas amostras de a) e b) da figura 5.7. Concluimos aqui que a presença dos átomos de neodímio nessas amostras não influenciou o aumento da magnetização. De alguma maneira o neodímio atua como um estabilizador compensando o cobalto.

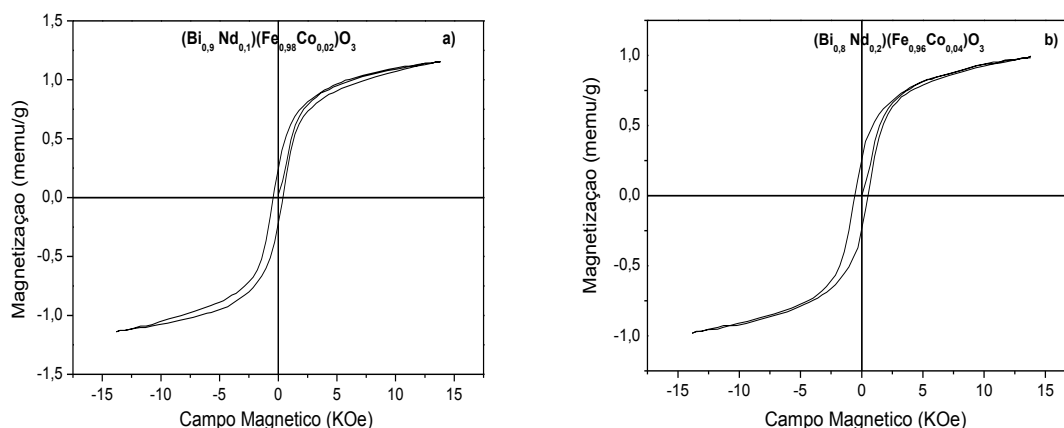


Figura 5.19 Histerese magnética, a temperatura ambiente das amostras: $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ a) e $(\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02})\text{O}_3$ b) tratadas termicamente a temperatura de 870°C e 890°C por 3 minutos com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Tabela 5.10. Comparação entre as características estruturais de refinamento dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_3$: $x=0$, $x=0,1$, $x=0,2$, $y=0$, $y=0,01$, $y=0,02$ e $y=0,04$

$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	a (Å)	c (Å)	
	5,57132	13,8014	
Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	7,88	12,9	2,67
$\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	a (Å)	c (Å)	
	5,57333	13,8065	
Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	7,12	13,0	3,31
$\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	a (Å)	c (Å)	
	5,57893	13,8643	
Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	8,32	16,6	3,99
$\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	a (Å)	c (Å)	
	5,57894	13,8632	
Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	7,28	14,4	3,92
$\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	a (Å)	c (Å)	
	5,57093	13,7945	

Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	6,14	12,5	4,11
Bi_{0,9}Nd_{0,1}Fe_{0,98}Co_{0,02}O₃ – Romboedral (R3c)			
Parâmetros de rede	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
	5,56794	13,6942	
Fatores de concordância	Re	Rwp	χ^2
	10,2	26,4	6,73

Em relação a tabela acima, temos que os parâmetros de redes não se alteram significativamente. Percebemos que a medida que adicionamos tanto neodímio quanto cobalto e as combinações de neodímio e cobalto os χ^2 aumentam gradativamente. Por fim na última amostra não podemos afirmar com certeza que a estrutura ainda continua romboedral.

Resistividade

Aqui apresentaremos por fim os resultados de resistividade elétrica em função do tempo de todos os sistemas (Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O₃: x = 0, x = 0.10, x = 0.20, y = 0, y = 0.01, y = 0.02 e y = 0.04. Percebemos que em todas amostras não houve uma variação muito expressiva na resistividade em função do tempo. Um dos problemas do BiFeO₃ referido por diversos autores é a baixa resistividade da amostra à temperatura ambiente, tornando difícil a polarização elétrica desses materiais. Neste trabalho apresentamos a substituição do íon Bi³⁺ por um cátion de terra raras Nd³⁺ para reduzir a condução e eliminar as lacunas de oxigênio que atuam como portadores de condução no cristal, degradando as propriedades ferroelétricas [65,66].

A partir do gráfico da Figura 4.50 podemos perceber que a dopagem com cobalto aumenta a resistividade do sistema. Observamos ainda que com o aumento da porcentagem de cobalto ela tende a se tornar mais resistiva.

Percebemos também que o com adição de neodímio a resistividade do sistema também aumenta. Agora se analisarmos o sistema em que o dopante de cobalto e neodímio existe ao mesmo tempo, este não segue o que temos visto até momento, pois a maior concentração de neodímio no sitio A e de cobalto no sitio B foi a menos resistiva.

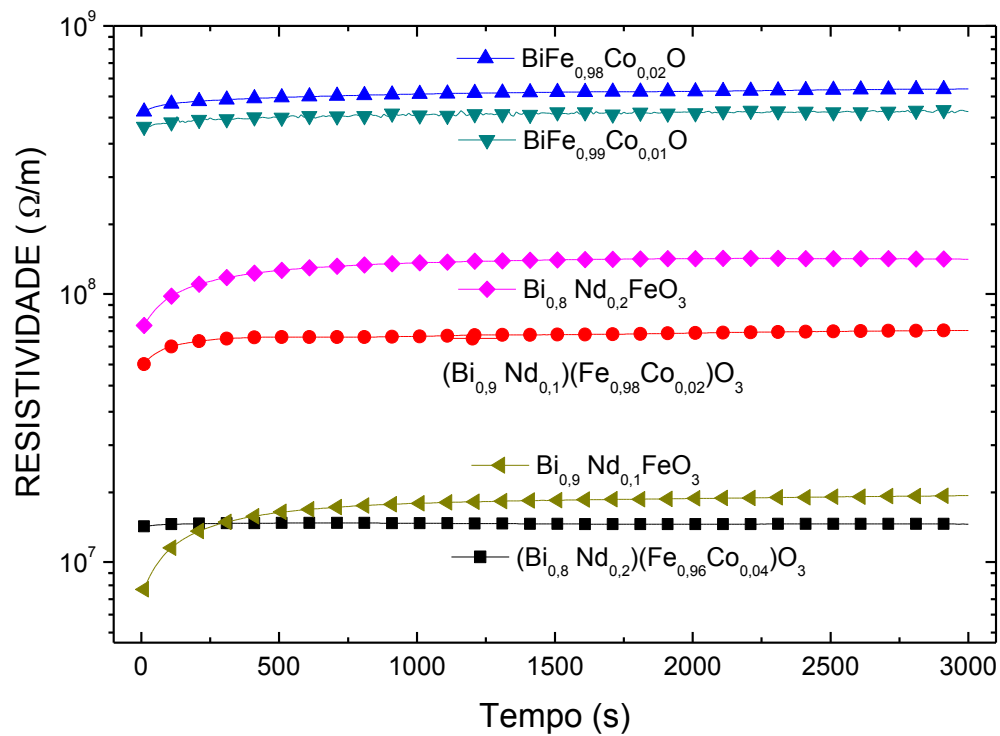


Figura 5.20 Medidas de resistividade elétrica em função do tempo em todos os sistemas com moagem em alta energia de 250 RPM por 1 hora, respectivamente.

Conclusões

Os compostos multiferroicos baseados na substituição com terras raras e metais de transição nos sítios A e B, respectivamente, da perovskita BiFeO_3 preparados e caracterizados através das técnicas mostradas nesta dissertação, apresentam um ordenamento magnético e ferroelétrico. A preparação das amostras e a posterior interpretação dos resultados obtidos através da difração de raios X mostrou que foi possível obter todos composto tipo romboedral ($R3c$) e somente em algumas amostras traços de fases indesejadas. Mesmo assim, a qualidade das amostras nos permitiu fazer interpretações sobre as mudanças induzidas devido as substituições dos óxidos de neodímio e cobalto das cerâmicas obtidas pelos métodos processados até a suas caracterizações.

Através da substituição não observamos visivelmente uma mudança nas propriedades estruturais, dependente do tipo do íon com o qual está sendo realizada a substituição. Porém, estudos mais detalhados das estruturas podem ser realizados no futuro para elucidar os efeitos estruturais das substituições. Todos os compostos podem apresentar comportamento ferroeletrico mascarado pela condutividade. Como dito anteriormente, devido a presença de traços de fases indesejadas e densidades relativas em torno de 92%.

Analisando as curvas de histerese magnética concluimos que as amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{FeO}_3$ processadas nesse trabalho apresentam um comportamento paramagnético. Já as amostras de $\text{BiFe}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_3$ apresentam um ordenamento antiferromagnético (ferrimagnético). Isto por que estes fatores contribuíram para aumentar a condutividade elétrica das cerâmicas. Medidas de permissividade dielétrica e tangente de perda em função da frequência e da temperatura mostraram que ambos os fatores diminuem com a diminuição da temperatura e com o aumento da frequência. A resistividade elétrica em função do tempo demonstrou ser altamente dependente da composição das amostras. As amostras substituídas apenas com cobalto e apenas por neodímio mostram maior aumento da resistividade. Já a combinação entre neodímio e cobalto não resultaram nos mesmo resultados esperados.

Desta forma, como proposta de trabalhos futuros, pode-se desenvolver procedimentos que ofereçam maior qualidade nas amostras para evitar a formação de impurezas e aumentar sua densidade e, assim, obter de forma mais clara as propriedades ferroelétricas do sistema. Isso pode facilitar o estudo da correlação entre as grandezas elétricas e magnéticas e, conseqüentemente, esclarecendo as possíveis propriedades das composições estudadas nesta dissertação.

As perspectivas para a continuação deste trabalho, será os estudos entre o acoplamento elétrico e magnético, que chamamos de efeito magnetoelétrico.

Referências:

- [01] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y, Nature 426 55 (2003)
- [02] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H, Journal of American Chemical Society Communications 128 10012 (2006)
- [03] Teague J R, Gerson R e James W J 1970 Solid State Commun. 8 1073.
- [04] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I e Szymanski M 1980 J. Phys. C 13 1931.
- [05] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier Te Steichele E J. Phys. C: Solid State Phys 1982 15 4835.
- [06] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A e Rabe K M 2005 Phys. Rev. B 71 014113.
- [07] Smolenski G A 1982 Sov. Phys. 25 475.
- [08] Phycs 1982 15 4835
- [09] Béa H, Bibes M, Cherifi S, Nolting F, Warot-Fonrose B, Fusil S, Herranz G, Deranlot C, Jacquet E, Bouzenhouane K e Barthélémy A 2006 Appl. Phys. Lett 89 242114.
- [10] Zhai J, Dong S, Xing Z, Li J e Viehland D 2007 Appl. Phys. Lett. 91 123513.
- [11] Pradhan AK, Zhang K, Hunter D, Dadson JB, Loutts GB, Bhattacharya P, Katiyar P, Zhang J, Sellmyer DJ, Roy UN, Cui Y e Burger A 2005 J. Appl. Phys 97, 093903.
- [12] Miclea C, Tanasoiu C, Gheorghiu G, Miclea C F e Tonasoiu V 2004 J. Mat. Sci. 39 5431.
- [13] Suryanarayana C 2001 Prog. Mater. Sci 46 1.
- [14] D. I. Khomskii, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 306,1 (2006).
- [15] N. A. Spaldin, Physics of Ferroelectrics, Vol. 105 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [16] M. Fiebig, Journal of Physics D: Applied Physics 38,R123 (2005).
- [17] T. Kimura, Annual Review Materials Research 37,387 (2007).

- [18] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17,R803 (2005)
- [19] N. A. Hill and A. Filippetti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242-245,976 (2002).
- [20] N. A. Hill, *Journal of Physical Chemistry B* 104,6694 (2000).
- [21] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*(John Wiley 1998).
- [22] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A e Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* 71 014113.
- [23] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*(John Wiley 2003).
- [24] J. R. Fernandes, Thesis, Universidade do Porto, 2004.
- [25] M. Soares, Thesis, Universidade Aveiro, 2001.
- [26] P. B. Tavares, Thesis, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2000.
- [27] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science* 299,1719 (2003).
- [28] Shannon R D, Prewitt C T, *Acta Crystallographica*B25925 (1969)
- [29] Goldschmidt V M, *I. Mat. Naturv.* KL8 (1926)
- [30] Goodenough J B, *Rep. Prog. Phys.*671915-1993 (2004)
- [31] Kittel C, *Introduction to Solid State Physics*, 6 ed. Capitulo 13(John Wiley & Sons) (1986)
- [32] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and
- [33] R. Ramesh, *Science* 299, 1719 (2003).
- [34] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, and S. Koda, *Journal of Applied Physics* 100,14106 (2006).
- [35] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Journal Cond. Mat. matrl-sciarXiv:0705.0460v1*(2007).

- [36] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, and N. A. Spaldin, *Physical Review B* 71,14113 (2005).
- [37] Radaev, (Institute of experimental Mineralogy Russian Academy of Science, 1990).
- [38] W. Kraus and G. Nolze, *PowderCell*, edited by v. 2.3.
- [39] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, and S. Koda, *Journal of Applied Physics* 100,14106 (2006).
- [40] S. R. Das, R. N. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, and M. S. Seehra, *Journal of Applied Physics* 101,34104 (2007).
- [41] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, *Applied Physics Letters* 86,62903 (2005)
- [42] C. Suryanarayana, *Progress In Materials Science*, 46, 1-184 (2001)
- [43] *Ciência dos Materiais Multimídia*, disponível em <http://www.cienciadosmateriais.org> acessado em 06/11/2009;
- [44] L. H. Van Vlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Editora Edgard Blücher, São Paulo (1973);
- [45] Santos, C.O.P. *Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*. Maio2009. Disponível em: <http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2011
- [46] Fancio, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*. (dissertação de mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1999.
- [47] Maia, A.O.G. *Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. Programa de Pós-Graduação em Física (dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005.
- [48] Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [49] Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G. *Microscopia eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EdIPUCRS, 2007.

- [50] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, A. Y. Takeuchi, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, 406-410 (2000);
- [51] S. Foner, *Journal of Applied Physics*, 79(8), 4740-4745 (1996)
- [52] von Hippel A R, *Dielectric Materials and Applications*(John Wiley & Sons) (1954).
- [53] C. Sawyer, C. Tower, *Physical Review*, 35, 269-273 (1930)
- [54] S. L. Miller, R. D. Nasby, J. R. Schwank, M. S. Rodgers, P. V. Dressendorfer, *Journal of Applied Physics*, 68 (12), 6463-6471 (1990);
- [55] Newnham, R. E. *Properties of materials*. New York: Oxford University Press, 2005
- [56] Sanguino D.S. *Dissertação de mestrado*. Maringa. Universidade Estadual Maringa. 2010
- [57] Sosnowska I., Peterlin-Neumaier T. e Steichele E, 1982, *Journal of Physics D: Solid State Physics*, 15, 4835.
- [58] Yu J., Yoshikawa N., Arai Y., Yoda S. e Saitou H., 2001, *Journal of Crystal Growth*, 231, 568.
- [59] Kaizumi H., Niizeki N. e Ikeda T., 1964, *Journal of Applied Physics*, 3, 495.
- [60] G. Catalan, J. F. Scott, *Advanced Materials*, 21, 1-23 (2009);
- [61] W. N. Su, D. H. Wang, Q. Q. Cao, Z. D. Han, J. Yin, J. R. Zhang, Y. W. Du, *Applied Physics Letters*, 91, 092905 (2007);
- [62] D. Maurya, H. Thota, K. S. Nalwa, A. Garg, *Journal of Allys and Compounds*, 477, 780-784 (2009);
- [63] W.S. Kim, Y.K. Jun, K.H. Kim, and S.H. Hong, Enhanced magnetization in Co and Ta-substituted BiFeO₃ ceramics, *J. Magn. Mater.*, 321(2009), No. 19, p. 3262.
- [64] T. Kanai, S.I. Ohkoshi, and K. Hashimoto, Magnetic, electric, and optical functionalities of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} ferroelectric-ferromagnetic thin films, *J. Phys. Chem. Solids*, 64(2003), No. 3, p. 391
- [65] H. Uchida, I. Okada, H. Matsuda, T. Iijima, T. Watanabe, T. Kojima, and H. Funakubo, *Applied Physics Letters* 81, 2229 (2002).

- [66] Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvevdin, I. S. Dubenko, V. A. Murashov, D. N. Rako, and I. B. Krynetsky, *Physics Letters A* 158, 491 (1991).