

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CORNÉLIO PROCÓPIO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RAQUEL DE SANTANA ALONSO

**CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA, ESTRUTURAL E MAGNÉTICA
EM SOLUÇÕES SÓLIDAS $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ DOPADAS COM
MANGANÊS**

DISSERTAÇÃO

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

RAQUEL DE SANTANA ALONSO

**CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA, ESTRUTURAL E MAGNÉTICA
EM SOLUÇÕES SÓLIDAS 0,9BIFEO₃-0,1BATIO₃ DOPADAS COM
MANGANÊS**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procópio. Área de Concentração: Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo.

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A454 Alonso, Raquel de Santana

Caracterização dielétrica, estrutural e magnética em soluções sólidas $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ dopadas com manganês / Raquel de Santana Alonso. – 2020.
69 p. : il. color. ; 31 cm.

Orientador: Ricardo Augusto Mascarello Gotardo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Cornélio Procópio, 2020.
Bibliografia: p. 65-69.

1. Bismuto. 2. Dielétricos. 3. Material cerâmico. 4. Engenharia Mecânica – Dissertações. I. Gotardo, Ricardo Augusto Mascarello, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca da UTFPR - Câmpus Cornélio Procópio

Bibliotecário/Documentalista responsável:
Romeu Righetti de Araujo – CRB-9/1676



Título da Dissertação Nº 041:

“Caracterização Dielétrica, Estrutural E Magnética Em Soluções Sólidas $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ Dopadas Com Manganês”.

Por

Raquel de Santana Alonso

Orientador: **Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA** – Área de Concentração: **Ciências Mecânicas**, linha de pesquisa: **Caracterização dos Materiais**, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio, às 10h00 do dia 28 de FEVEREIRO de 2020. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

Prof.Dr. Ricardo Augusto Mascarello
Gotardo
(Orientador – UTFPR-MD)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
(UTFPR-LD)

Prof. Dr. Ailton da Silva Ferreira
(IFPR)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Edson e Vandeliza, e a minha irmã Rafaela.
Amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar presente em todos os momentos de minha vida e me iluminar todos os dias.

A Nossa Senhora das Graças por todas as graças concebidas, principalmente nos momentos difíceis.

Aos meus pais por todo suporte e amor, admiro e me espelho em vocês. Obrigada por não medirem esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida, e principalmente por se importarem ao máximo com a minha felicidade. É imensurável a importância de vocês para que isso acontecesse.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, pela paciência e todos os ensinamentos.

A minha irmã Rafaela, por estar comigo e me apoiar em toda minha caminhada. Sua força e positividade foram de extrema importância para minha vida.

Ao meu namorado Leonardo, por todo seu apoio nos momentos difíceis, e principalmente seu amor e compreensão. Obrigada por acrescentar uma infinidade de coisas boas em minha vida.

Aos meus amigos: Ana Carolina, Camila Albertin, Pedro Cassins e Marina Navarro, obrigada pelo companheirismo em todos os momentos.

Aos professores e alunos do grupo de desenvolvimento e inovação de dispositivos multifuncionais (GDDM), do departamento de Física da UEM, por todo suporte.

Ao professor Diego Seiti, por toda a ajuda e discussões a respeito da pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de mestrado para o desenvolvimento do presente trabalho.

RESUMO

ALONSO, R. S. **Caracterização dielétrica, estrutural e magnética em soluções sólidas $0,9\text{BiFeO}_3$ - $0,1\text{BaTiO}_3$ dopadas com manganês.** 70 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Cornélio Procópio, 2020.

O presente trabalho tem por objetivo realizar caracterizações dielétricas, estruturais e magnéticas em materiais do sistema $0,9\text{BiFeO}_3$ - $0,1\text{BaTiO}_3$, dopados com manganês. Em uma primeira etapa, as amostras foram processadas por método de moagem em altas energias e sinterizadas pelo processo convencional. Posteriormente, foram realizadas adições de manganês em determinadas quantidades para análise e comparações. Este estudo visa apresentar e discutir os resultados de medidas de difratometria de raios X (DRX), histerese magnética e também análise dielétrica do material. Os resultados de difração de raios X revelaram que os materiais cristalizaram em uma estrutura romboédrica do grupo espacial $R3c$. Um aumento significativo de magnetização ($0,50 \text{ emu/g}$) foi observado nas amostras dopadas com manganês. As análises dielétricas demonstram uma provável atuação do manganês melhorando as propriedades dielétricas em baixas porcentagens de dopagem. Também foi analisado que, para a amostra não dopada, estão presentes dois mecanismos de condutividade, um iniciando em torno de 177 K e outro em torno de 325 K . Nas amostras dopadas, no entanto, um desses mecanismos foi suprimido, aumentando a resistividade e diminuindo as perdas dielétricas das amostras.

Palavras-chave: BiFeO_3 . Dielétricos. Multiferróicos. Cerâmicos.

ABSTRACT

ALONSO, R. S. **Dielectric, structural and magnetic characterization in solid solutions $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ doped with manganese.** 70 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Cornélio Procópio, 2020.

The present work aims to carry out the dielectric, structural and magnetic characterizations of materials $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ system, doped with manganese. In a first stage, the samples were processed by high energy mill and sintered by the conventional process. Manganese additions were made in certain amounts for subsequent analysis and comparisons of the samples. This study aims to present and discuss the results of X-ray diffraction measurements (DRX), magnetic hysteresis and also dielectric analysis of the material. The results of diffraction can be identified through the major phase like a rhombohedral structure of the $R3c$ space group. A significant magnetization increase (0,50 emu/g) was observed for Mn - doped samples. Dielectric results demonstrate a probable performance of manganese improving dielectric properties in low doping percentages. The dielectric characterization also revealed that for the undoped sample, two conductivity mechanisms are present, one starting around 177 K and the other around 325 K. In the doped samples, one of these mechanisms was suppressed, increasing the resistivity and decreasing the dielectric losses of the samples.

Keywords: BiFeO_3 . Dielectrics. Multiferroics. Ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura perovskita cúbica ideal. Onde em (a) temos o íon B na base do cubo, em (b) temos a coordenação dos íons A (dodecaedro) e B (octaedro) e em (c) temos a visão do íon A na base do cubo.....	18
Figura 2- Curvas de magnetização de um diamagneto (a) e paramagneto (b).....	23
Figura 3- Curvas de magnetização de um ferromagneto (a) e antiferromagneto (b).	24
Figura 4- Curva de histerese típica de um material ferroelétrico onde o tratamento de polarização foi abaixo da temperatura de Curie.....	25
Figura 5- Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico.....	30
Figura 6- Ciclo de Histerese de um ferroelétrico ideal.	31
Figura 7- Diagrama para obtenção de material multiferróico e/ou magnetoelétrico	33
Figura 8- Diagrama para obtenção de material multiferróico e/ou magnetoelétrico	34
Figura 9- Colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias.....	39
Figura 10- Evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem.....	39
Figura 11- Difratoograma da amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e difratogramas da amostra dopada com determinadas porcentagens de manganês..	47
Figura 12- Magnetização em função do campo magnético para a amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e para as amostras dopadas com determinadas porcentagens de manganês... ..	49
Figura 13- Permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para a amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura.....	51
Figura 14- Permissividade real e tangente em função da temperatura para as amostras dopadas com determinadas porcentagens de manganês	52
Figura 15- Permissividade real e imaginária em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	53
Figura 16- Permissividade real e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	55
Figura 17- Condutividade em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra de 1,5%.....	56
Figura 18- Resistividade em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	57
Figura 19- Permissividade real em função da frequência para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	58
Figura 20- Tangente de perdas (δ) em função da frequência para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%, amostra 1,0% e amostra 1,5%.....	59
Figura 21- Polarização (C/cm^2) em função do campo elétrico (kV/cm) para a amostra 0,5% a: (a) 50Hz e (b) 100Hz.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Medidas de densidade relativa	46
Tabela 2 – Resultados de permissividade real a 300K e 600K a 1kHz.....	52
Tabela 3 – Resultados tangente a 300K e 600K a 1kHz.....	53
Tabela 4 – Resultados de condutividade a 300K e 600K a 1kHz.....	56

LISTA DE SIGLAS

BFO	Ferrita de Bismuto
BT	Titanato de Bário
DRX	Difração de raios X
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Mn	Manganês
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivos específicos	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	ESTRUTURA PEROVSKITA	17
2.2	MATERIAIS MAGNÉTICOS	19
2.2.1	Teorias do magnetismo	20
2.2.2	Ordenamentos magnéticos e magnetização	22
2.3	MATERIAIS FERROELÉTRICOS	24
2.3.1	Polarização e relaxação elétrica	25
2.3.2	Ferroeletricidade	30
2.4	MATERIAIS MULTIFERRÓICOS MAGNETOELÉTRICOS	32
2.4.1	Efeito magnetoelétrico	33
2.4.2	Coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo	35
2.5	SISTEMA $0,9\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$	36
2.5.1	Dopagem	37
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	38
3.1	MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS	38
3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	40
3.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	41
3.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	42
3.4.1	Espectroscopia de impedância	42
3.4.2	Determinação da curva de histerese ferroelétrica	43
3.5	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	DENSIDADE RELATIVA	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	48
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	50

4.5	CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA.....	61
6	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

A evolução na pesquisa sobre materiais cerâmicos está diretamente ligada à descoberta de suas inúmeras propriedades. A crescente demanda por novos materiais que apresentem características inovadoras e com potencial para aplicações tecnológicas, principalmente nas áreas que envolvem equipamentos e dispositivos eletrônicos, necessitam de desenvolvimento contínuo (ROJAC, T. 2014).

O termo “cerâmica avançada” ou “cerâmica fina” é utilizado para designar cerâmicas, as quais têm um alto valor de aquisição e funções específicas, utilizadas em aplicações de alta tecnologia. Muitas tecnologias modernas empregam e continuarão a empregar cerâmicas avançadas, devido às suas exclusivas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas, assim como combinações dessas propriedades (CALLISTER, Jr. 2008).

Os óxidos com estruturas perovskitas apresentam estruturas versáteis, capazes de originar uma grande família de sólidos e possuem diversas propriedades de acordo com o tipo de material: semicondutores, ferroelétricos, dielétricos e piezoelétricos. Além de poderem ser multiferróicos, sendo utilizados em áreas de telecomunicações, células solares ou ainda em componentes eletrônicos.

Os materiais multiferróicos são designados como os que apresentam mais de uma propriedade ferróica na mesma fase, ou seja: ferromagnetismo, e/ou ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade. Os que também são magnetoelétricos apresentam um ordenamento elétrico e magnético na mesma fase. Esses materiais são de elevado interesse devido ao fato de ser possível controlar mutuamente as propriedades ferroelétricas através da aplicação de campos magnéticos (EERENSTEIN, W. 2006).

Assim, o interesse no desenvolvimento de materiais multifuncionais cresce consideravelmente. Estes materiais combinam duas ou mais propriedades de interesse para uma determinada aplicação. Dentre eles destaca-se a ferrita de bismuto (BFO), pertencente à classe dos materiais

multiferróicos, os quais apresentam simultaneamente propriedades magnéticas e ferroelétricas, fazendo dela uma promessa potencial para várias aplicações, tais como armazenamento de informação, spintrônica e sensores (WANG, J. 2003).

Materiais a base de ferrita de bismuto apresentam suas transições de fase ferroelétrica e antiferromagnética acima da temperatura ambiente, ou seja, o BFO apresenta características ferroelétricas abaixo de 1100 K e características antiferromagnéticas abaixo de 650 K (SPALDIN, N. A. 2005). As principais desvantagens na utilização desses materiais é a baixa resistividade e difícil síntese de materiais policristalinos monofásicos. Outro material que apresenta elevada relevância é o titanato de bário (BaTiO_3 – BT), que apresenta uma grande variedade de fenômenos elétricos e é comumente empregado como sensores.

A solução sólida BiFeO_3 - BaTiO_3 apresenta um aumento da resistividade elétrica, porém os valores de magnetização são muito baixos. Trata-se de um material multiferróico que possui forte acoplamento magneto elétrico (LEBEUGLE, D. 2007). Para melhorar a baixa resistividade elétrica, uma solução é dopar os materiais com elementos que possuem vários íons de valência.

A aplicação de manganês como dopante é comumente utilizada para adaptar as propriedades elétricas de alguns materiais, devido aos estados de multivalência (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}). De um modo geral, uma menor quantidade de Fe^{2+} implica em menos vacâncias de oxigênio na composição. Como consequência, as concentrações dessas vacâncias de oxigênio diminuem após a adição de uma pequena quantidade de dopagem com íons Mn (YOUNGQUAN, G. 2015).

Além da formação de íons Fe^{2+} , a presença de íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ faz com que aumente a quantidade de defeitos, o que ocasiona um aumento da condutividade e prejudica a densificação dos corpos cerâmicos. Isso ocorre devido ao aumento do número de portadores de cargas. A adição de íons com valência variável, no caso o manganês, favorece o balanço estequiométrico da rede, conseqüentemente diminuindo o número de defeitos (LIU, X. 2008).

A dopagem com manganês tem sido utilizada com sucesso para melhorar a resistividade e diminuir as perdas dielétricas em baixas frequências em soluções sólidas BiFeO_3 - BaTiO_3 (CHEN, J. 2014).

Nesta dissertação foi descrita a síntese e caracterização dielétrica, estrutural e magnética de um material desta classe, com a utilização de processos específicos. A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular (MANSUR, H.S. 2008).

O sistema desenvolvido é a solução sólida $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3 - x\%$ de Mn ($x= 0\%$, $0,5\%$, 1% e $1,5\%$), processados por moagem de alta energia. Para a caracterização estrutural foram realizadas difrações de raios X nas amostras. Já para a caracterização elétrica e magnética foram efetuadas medidas de espectroscopia de impedância, histerese elétrica e magnética.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo com este trabalho era realizar síntese e caracterizações dielétricas, estruturais e magnéticas em soluções sólidas de $0,9\text{BiFeO}_3$ - $0,1\text{BaTiO}_3$ dopadas com manganês.

1.1.1 Objetivo específico

O objetivo específico foi comprovar que a dopagem com íons de valência variável em cerâmicas BFO-BT ocasiona uma melhora nas propriedades dielétricas e magnéticas do material, sem provocar transformações estruturais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA PEROVSKITA

Fazem parte da família dos materiais cerâmicos os óxidos com estrutura perovskita, com nome derivado do mineral de forma titanato de cálcio (CaTiO_3), que tem uma estrutura espacial ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma. Devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas, há um grande interesse neste tipo de estrutura. A estrutura perovskita tem fórmula tipo ABO_3 , onde A e B são cátions metálicos e O representa o elemento não metálico oxigênio. O cátion maior e iônico da estrutura encontra-se no sítio A e tem o número de coordenação 12 com os oxigênios, enquanto o cátion mais covalente e menor se situa no sítio B e tem número de coordenação 6 com os oxigênios, arranjando-se em uma geometria octaédrica (WANDERLEY, J. 2013).

Os materiais com estrutura perovskita podem apresentar várias propriedades físicas de interesse tecnológico, tais como: supercondutividade ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_3$) (WOODWARD, J. 2010), piezoelectricidade ($\text{PbZn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) (HAERTLING, G. H. 1999), comportamento multiferróico (TbMnO_3) (KIMURA, T. 2003), ferroelectricidade (BaTiO_3) (COHEN, R. E. 1992) e ferromagnetismo (BiMnO_3) (ATOU, T. 1999). Outros materiais cerâmicos que apresentam estruturas cristalinas similares à configuração perovskita são PbTiO_3 e SrTiO_3 .

A estrutura perovskita ideal, com estequiometria ABO_3 , pode ser descrita por uma célula unitária cúbica. Nessa estrutura o íon A está localizado no centro do cubo, no sítio de Wyckoff 1b com coordenada $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, e coordenado por um dodecaedro de oxigênios, enquanto que o cátion B ocupa o sítio 1a de coordenada $(0, 0, 0)$, vértice do cubo com coordenação octaédrica de oxigênios (SILVA, R. X. 2015). Os oxigênios ocupam os sítios 3c ou 3d com coordenadas $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ou $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, respectivamente. Essa estrutura pertence ao grupo espacial cúbico $\text{Pm}3\text{m}$, e a cela unitária pode ser visualizada na figura 1:

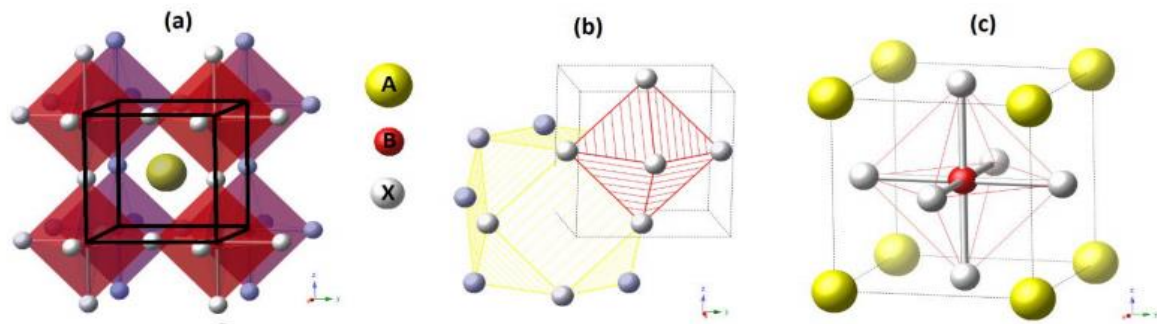


Figura 1 - Estrutura perovskita cúbica ideal. Onde em (a) temos o íon B na base do cubo, em (b) temos a coordenação dos íons A (dodecaedro) e B (octaedro) e em (c) temos a visão do íon A na base do cubo.

Fonte: Silva, R. X. Tese de doutorado em física, Universidade Federal do Maranhão, 2015.

A estabilidade das estruturas perovskitas é alcançada quando os átomos se arranjam de forma a obedecerem às regras de Pauli. As regras de Pauli são baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de íons com diferentes tamanhos, combinados com argumentos de estabilidade eletrostática. Logo, o primeiro pré-requisito para estabilizar uma estrutura perovskita é a existência de um arranjo BX_6 estável (GOTARDO, R. A. M. 2013). O segundo pré-requisito é que o cátion A tenha um tamanho apropriado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros.

Vários tipos de cátions A e B podem ser substituídos na estrutura. A fim de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita, Goldschmidt definiu o fator de tolerância para a estabilidade estrutural de estruturas perovskitas na forma (GOLDSCHMIDT, V. M. 1926):

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}. \quad (2.1)$$

A equação 2.1 mede qualitativamente o empacotamento dos íons na rede, sendo R_A , R_B e R_O os raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente. Em uma estrutura cúbica real t assume um valor próximo de 1 (SILVA, R. X. 2015), devido à sua geometria, parâmetros de rede e ângulos iguais. A maioria dos compostos possuem um $0,93 < t < 1,01$, sendo que $t > 1$ ocorre para sistemas onde o cátion A é muito grande (VALASA, S. 2015).

A redução de t ($t < 0,9$) indica um incremento das tensões entre os íons em seu empacotamento, fator que gera distorções estruturais. Os valores

de t a pressões e temperaturas ambiente podem ser calculados a partir da soma dos raios iônicos empíricos. Contudo, os comprimentos das ligações A-O e B-O têm compressibilidade e expansão térmica diferentes. Dessa forma $t(T, P) = 1$ só pode ocorrer para uma dada pressão e temperatura.

Distorções da estrutura cúbica ideal, para simetria menores, ocorrem devido à variação da temperatura para que ocorra a estabilidade. As três distorções responsáveis por gerar a redução de simetria nas perovskitas são: (I) distorções das unidades octaédricas BO_6 , (II) deslocamentos do íon B no interior do octaedro e (III) rotações dos octaedros relativos uns aos outros. Dentre essas distorções mencionadas, as mais comuns são as rotações nos octaedros, descrita pela notação de Glazer (GLAZER, A. M. 1972).

Essa redução na simetria da cela unitária é muito importante para a ferroeletricidade, já que justamente são essas distorções que provocam o desequilíbrio de cargas que irá ocasionar o fenômeno da ferroeletricidade na maior parte dos materiais que apresentam essa propriedade. Uma das distorções é a transição do titanato de bário (BaTiO_3) de uma simetria cúbica, não ferroelétrica, para uma tetragonal, ferroelétrica, a 130°C , quando esse é resfriado a partir de altas temperaturas (GOTARDO, R. A. M. 2013).

2.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS

Os materiais magnéticos desempenham um papel importante na história do desenvolvimento tecnológico. Desde as aplicações tradicionais, como em motores e geradores, até em aplicações modernas, como em gravações magnéticas. Todas as substâncias, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas, apresentam alguma característica magnética. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material. Esse fenômeno pode aparecer de diversas formas, e podemos classificar os materiais pela forma como estes respondem a um campo magnético aplicado, conforme será apresentado nesta seção.

2.2.1 Teorias do magnetismo

Há duas teorias fenomenológicas para o magnetismo com a função de explicar algumas das propriedades dos materiais magnéticos. São elas: teoria do momento magnético localizado de Curie–Weiss e teoria de bandas de energia de Stoner, que também é conhecida como teoria dos elétrons itinerantes (CULLITY, B. D. 1972). Nos dois casos as principais responsáveis pelo alinhamento dos momentos magnéticos são as forças de troca.

Weiss postulou que um campo molecular interno atua nos materiais ferromagnéticos com a finalidade de alinhar os seus momentos magnéticos paralelamente uns aos outros (CULLITY, B. D. 1972). A teoria de Weiss do momento magnético localizado explica a lei de Curie-Weiss para o comportamento da susceptibilidade magnética, χ , observada em vários materiais magnéticos, onde c é a constante de Curie, específica para cada material (CULLITY, B. D. 1972):

$$\chi = \frac{c}{T-T_C} . \quad (2.2)$$

Na ausência de um campo externo, quando os momentos magnéticos se alinham, há uma divergência na susceptibilidade na temperatura de Curie (T_C). Logo, essa temperatura é a temperatura de transição entre uma fase magneticamente ordenada e outra não ordenada. Porém, a teoria de Weiss do momento localizado não é capaz de explicar os valores medidos para o momento magnético por átomo em alguns materiais, particularmente em metais ferromagnéticos. As duas discrepâncias mais significativas são que o momento magnético em cada átomo ou íon deve ser o mesmo tanto no estado ordenado quanto no não ordenado, e que os momentos magnéticos de cada átomo ou íon deve ser um número inteiro de elétrons (GOTARDO, R. A. M. 2013).

Esses fatos não são observados experimentalmente e para explicar esses resultados é necessária outra abordagem, como a da teoria de Bandas de Stoner. A energia depende do grau de alinhamento e da distância de separação entre os dipolos.

A origem física do campo molecular somente foi compreendida quando Heisenberg mostrou que ele é causado pelo fenômeno quântico denominado “*Exchange Forces*” ou forças de troca. Esse fenômeno foi utilizado para explicar porque dois átomos de hidrogênio se juntam para formar uma molécula (CULLITY, B. D. 1972).

Cada átomo de hidrogênio consiste em um único elétron orbitando em torno de um núcleo, no caso com um único próton. Quando esses átomos de hidrogênio estão separados a certa distância, existem forças eletrostáticas atrativas, entre elétrons e prótons, e repulsivas, entre os dois elétrons e os dois prótons, as quais podem ser calculadas pela lei de Coulomb. Mas ainda há uma outra força que depende da orientação relativa dos spins dos dois elétrons. Essa é a força de troca. Se os *spins* estão alinhados antiparalelamente, a soma de todas as forças é atrativa e uma molécula é formada. A energia total do átomo é então menor para uma determinada distância de separação do que é para menores ou maiores distâncias.

Se os *spins* são paralelos os dois átomos se repelem. As forças de troca são uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. Esse princípio diz que dois elétrons só podem ter a mesma energia se tiverem spins em estados diferentes (CULLITY, B. D. 1972). Assim, dois átomos de hidrogênio podem se aproximar de forma que seus dois elétrons possuam velocidades muito próximas e ocupem aproximadamente a mesma região do espaço. O termo “*Exchange*”, ou troca, surge do fato que quando dois átomos estão muito próximos considera-se o elétron 1 orbitando em torno do próton 1 e o elétron 2 orbitando em torno do próton 2. Mas elétrons são partículas indistinguíveis (CULLITY, B. D. 1972), portanto devemos considerar a possibilidade de os dois elétrons trocarem de lugar. O ferromagnetismo é devido a um alinhamento dos momentos de spin de átomos adjacentes.

A teoria de Stoner leva em consideração o fato de que quando átomos isolados são aproximados para formar um sólido, os níveis de energia são alterados profundamente.

2.2.2 Ordenamentos magnéticos e magnetização

Em uma primeira aproximação, a resposta de um material a um campo magnético aplicado seria apenas linear:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} . \quad (2.3)$$

Onde \vec{M} é a magnetização do material, χ a susceptibilidade magnética e \vec{H} o campo magnético aplicado. O primeiro efeito do campo magnético aplicado segue a lei de Lenz, onde o campo induz a produção de dipolos magnéticos no material, que acaba produzindo um campo antiparalelo ao campo aplicado em uma tentativa de atenuá-lo. Sendo assim, temos $\chi < 0$ e esse efeito é chamado diamagnetismo (GARANHANI, F. J. 2015).

Alguns materiais possuem elétrons desemparelhados, criando um momento magnético não-nulo. Sem interagirem entre si, seus momentos magnéticos se distribuem em direções aleatórias devido à agitação térmica. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos tendem a se alinhar paralelamente a ele para minimizar a energia de Zeeman:

$$U = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} . \quad (2.4)$$

Onde μ_0 é a constante de permeabilidade no vácuo. Devido ao fato desse efeito ser mais intenso que a lei de Lenz, a magnetização tende a ficar paralela ao campo magnético aplicado. Isso leva a termos $\chi > 0$ e esse efeito é chamado de paramagnetismo. Os dois efeitos são reversíveis e possuem magnetização nula se não há um campo magnético aplicado, como pode ser visto na figura 2.

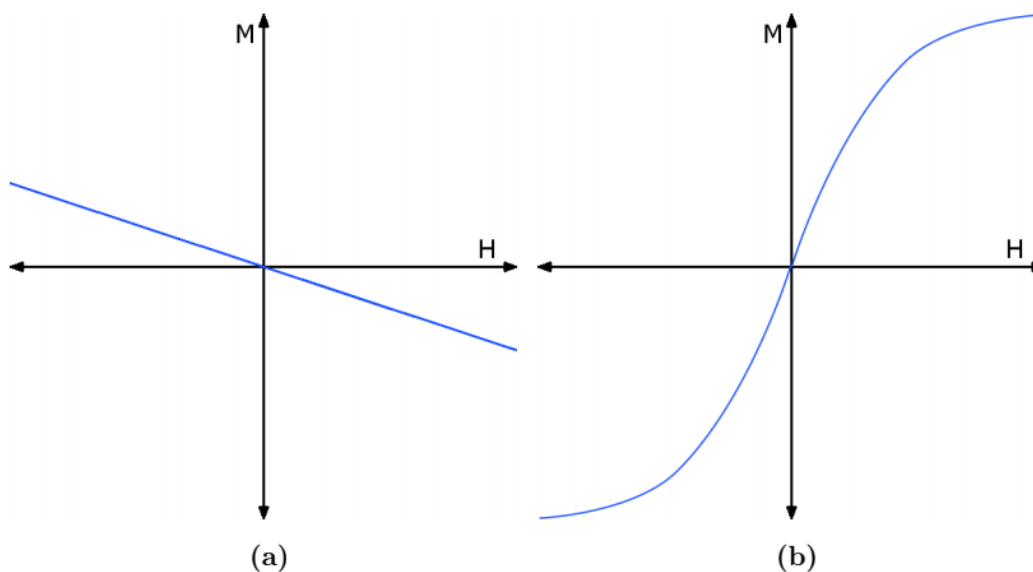


Figura 2 - Curvas de magnetização de um diamagneto (a) e paramagneto (b).
Fonte: Adaptado de Garanhani, 2015.

Com o tratamento quântico, certos elementos possuem múltiplos elétrons com spins desemparelhados devido às regras de Hund. Isso aumenta o momento magnético de cada átomo, levando-os a interagirem entre si. Essas interações são chamadas interações de troca, identificadas por Heisenberg. As mesmas são responsáveis por alinhar os spins dos átomos e produzir a magnetização espontânea sem a necessidade de um campo magnético aplicado. Esse efeito é chamado de ferromagnetismo (GARANHANI, F. J. 2015).

As interações que são fracas que as de troca são chamadas de dipolares. Devido a elas, um corpo macroscópico é dividido em regiões cujas magnetizações se anulam globalmente (domínios), a fim de minimizar a energia total. Isso explica a aparente magnetização nula de um corpo classificado como ferromagnético. A aplicação de um campo magnético externo altera a magnetização do corpo. A curva de magnetização do ferromagneto depende de sua “história”, por isso é chamada de ciclo de histerese. A figura 3 ilustra alguns pontos importantes do ciclo: M_S é a magnetização de saturação, quando os spins estão alinhados paralelamente; M_R é a magnetização remanescente, quando tempos o valor para M ($H = 0$); H_C é o campo coercivo, sendo o valor tal que $M(H_C) = 0$ partindo da saturação.

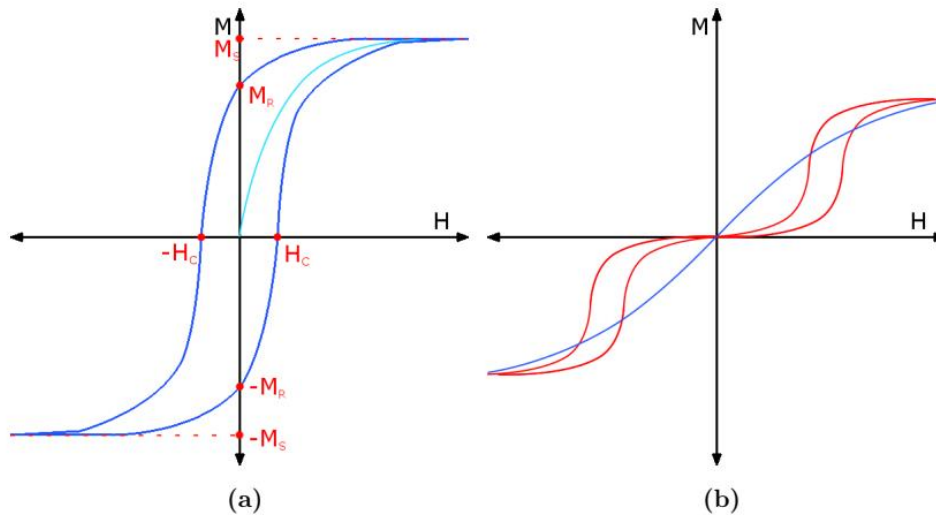


Figura 3 - Curvas de magnetização de um ferromagneto (a) e antiferromagneto (b).
 Fonte: Adaptado de Garanhani, 2015.

Existem casos em que a interação de troca favorece um ordenamento de spins na rede cristalina dividido em duas ou mais sub-redes que resultam em uma magnetização espontânea nula. Esse efeito é chamado de antiferromagnetismo (GARANHANI, F. J. 2015).

2.3 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Um material ferroelétrico apresenta polarização elétrica espontânea, que pode ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura. A resposta manifesta-se por intermédio de uma curva de histerese, em uma resposta da polarização ao campo elétrico externo aplicado, conforme é visto na figura 4.

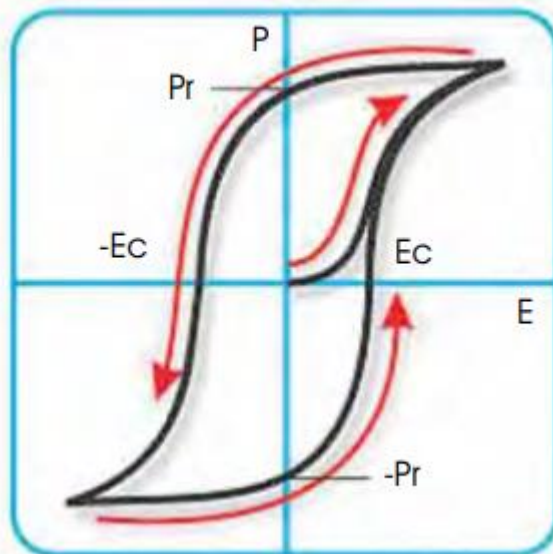


Figura 4 - Curva de histerese típica de um material ferroelétrico onde o tratamento de polarização foi abaixo da temperatura de Curie.

Fonte: Adaptado de SOUZA, I. E. 2006.

Assim, uma cerâmica ferroelétrica é caracterizada quando um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos elétricos orientam-se na direção do campo, permanecendo alinhados mesmo depois da retirada do campo elétrico. Esse fenômeno é chamado polarização remanescente (P_R). Além disso, um material ferroelétrico possui geralmente forma monocristalina ou policristalina.

Os ferroelétricos são usados em muitas aplicações, incluindo transdutores e acionadores (devido à sua piezoeletricidade), capacitores (por conta da alta permissividade dielétrica) e em memórias elétricas (em virtude de sua propriedade de histerese resultando em dois estados de polarização oposta) (SOUZA, I. E. 2006).

2.3.1 Polarização e relaxação elétrica

Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, ocorre um fenômeno que é chamado de polarização elétrica. A polarização refere-se ao deslocamento relativo de cargas positivas e negativas de átomos ou moléculas, e é definida como momento de dipolo por unidade de volume, equação 2.5:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} . \quad (2.5)$$

Onde $\sum \vec{\mu}$ é o somatório de todos os momentos de dipolos encontrados em um volume V do dielétrico. Macroscopicamente, isso pode ser visto como aumento da capacitância de um capacitor com a inserção de um dielétrico entre suas placas (KAO, K. C. 2004).

Nesse sentido, considera-se um capacitor de placas planas e paralelas, ambas com área A e separadas por uma distância d uma da outra, a princípio no vácuo. Quando uma diferença de potencial v é aplicada ao capacitor, suas placas são carregadas instantaneamente com cargas positivas $+q$ e negativas $-q$ por uma unidade de área ($q = \frac{Q}{A}$). Uma placa é positiva e a outra, negativa. O campo elétrico estabelecido é perpendicular às placas, com uma intensidade E em qualquer ponto entre elas, negligenciando os efeitos de borda. A capacitância C_0 pode ser definida conforme a equação 2.6:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} . \quad (2.6)$$

Onde $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ (F/m) é a permissividade elétrica do vácuo. É possível notar que a equação descreve a igualdade da capacitância do capacitor de placas paralelas em termos de sua geometria, e que C_0 não depende da carga ou do campo elétrico. Quando um dielétrico homogêneo é introduzido entre as placas do capacitor, a capacitância do mesmo pode ser dada por:

$$C = \frac{A(q+P)}{v} . \quad (2.7)$$

Em alguns casos a magnitude da polarização é diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico, sendo os dielétricos conhecidos como dielétricos lineares. O fator de proporcionalidade entre estas grandezas, descrito na equação 2.8, é igual ao produto do parâmetro dielétrico adimensional, conhecido como susceptibilidade elétrica (χ), e a permissividade no vácuo ε_0 . Ou seja:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} . \quad (2.8)$$

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por (C/m²), enquanto do produto ($\chi \varepsilon_0$), que é conhecido como susceptibilidade dielétrica absoluta, é dado por (F/m). Em casos de dielétricos não lineares, como é o caso dos ferroelétricos, não ocorre a proporcionalidade linear entre a polarização e o campo elétrico (SILVA, R. C. 2013). Sendo assim,

$$P_i = \chi_{ik} \varepsilon_0 E_k . \quad (2.9)$$

Para corrente contínua, \vec{P} é escrito em termos das propriedades dos átomos ou moléculas do dielétrico. Se o material é considerado um conjunto de cargas pontuais q_i , o momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ pode ser expresso como:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i . \quad (2.10)$$

Se $\vec{\mu} \neq 0$ na ausência de um campo elétrico, a substância é conhecida como substância polar, com um momento de dipolo permanente. Já quando $\vec{\mu} = 0$ a substância é não polar. Quando um campo elétrico é aplicado, dielétricos não polares possuem apenas um momento de dipolo, o induzido (KAO, K. C. 2004). O mesmo desaparece quando o campo é retirado e é dado por:

$$\mu_i = q r . \quad (2.11)$$

Onde r é o deslocamento induzido pelo campo elétrico. O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado \vec{E} , logo:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} . \quad (2.12)$$

Sendo α a polarizabilidade. A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume do dielétrico e é dado por:

$$\vec{P} = \frac{\alpha \vec{E}}{V} = N \alpha \vec{E}_{local} . \quad (2.13)$$

Sendo N o número de átomos/moléculas por unidade de volume, \vec{E}_{local} o campo elétrico local. Em um caso geral, a polarização é a soma de três contribuições:

α_e = polarizabilidade eletrônica;

α_a = polarizabilidade atômica/iônica;

α_d = polarizabilidade dipolar/orientacional.

Na polarização eletrônica o campo elétrico causa uma deformação da distribuição original, simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. Na polarização atômica ou iônica o campo elétrico faz com que átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados relativamente uns aos outros. Já a polarização dipolar/orientacional ocorre somente em materiais que consistem em moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. Há uma reorientação dos dipolos na direção do campo.

Em dielétricos reais, devido à presença de defeitos, considera-se ainda uma polarizabilidade α_s . Sendo assim, pode-se escrever que:

$$\vec{P} = N(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s) \vec{E}_{local} . \quad (2.14)$$

O \vec{E}_{local} pode ser representado pela seguinte equação:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} . \quad (2.15)$$

A partir da mesma é possível obter que:

$$\frac{\vec{P}}{\vec{E}_{local}} = N \alpha . \quad (2.16)$$

Se o dielétrico é submetido a um campo elétrico variável no tempo, o deslocamento elétrico \vec{D} e a polarização \vec{P} não acompanham este campo

instantaneamente (KAO, K. C. 2004). Assim, podemos expressar a dependência temporal do campo elétrico como

$$E(t) = E_0 \cos \omega t . \quad (2.17)$$

Onde E_0 é a amplitude e ω a frequência angular do campo. O deslocamento elétrico é dado por

$$D(t) = D_0 \cos \delta \cos(\omega t) + D_0 \sin \delta \sin(\omega t) . \quad (2.18)$$

Considerando a relação entre a frequência e o atraso de fase de deslocamento elétrico, determina-se que a constante dielétrica é uma grandeza complexa (ε^*) pode ser expressa como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) . \quad (2.19)$$

Onde $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real e $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária, denominada de fator de perdas elétricas. Para um campo elétrico estático, onde a frequência é zero, relacionando a equação da constante dielétrica complexa com a equação de deslocamento elétrico, obtêm-se que

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(0) E_0 . \quad (2.20)$$

Assim, $\varepsilon'(\omega)$ é considerado como a generalização da constante dielétrica para campo variável (constante dielétrica dependente da frequência) e $\varepsilon''(\omega)$ é o fator de perdas dielétricas e ambas podem ser medidas experimentalmente, conforme apresentado na figura 5 (SILVA, R. C. 2013).

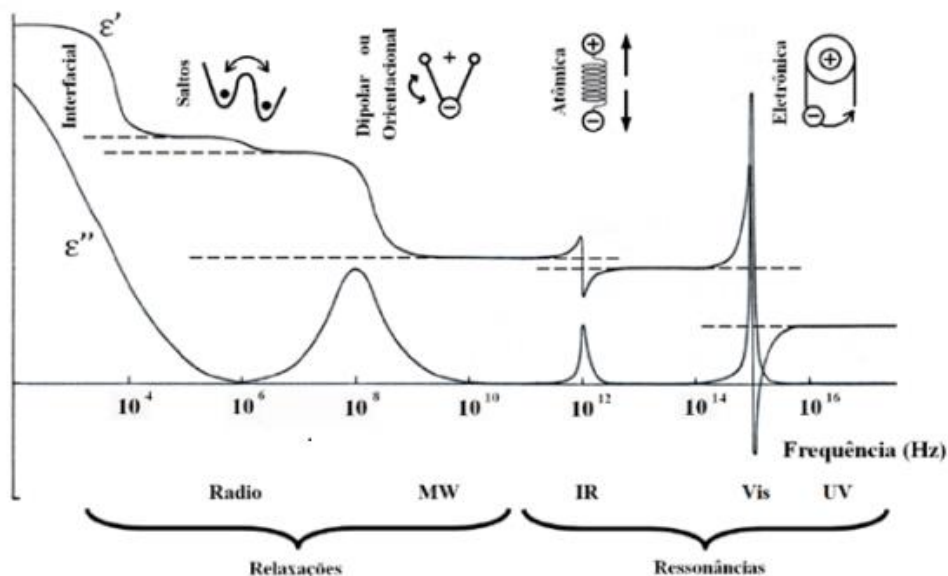


Figura 5 - Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico.

Fonte: SILVA, R. C. Tese de doutorado em física, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

Em qualquer material existem vários tipos de cargas e associações entre elas, sendo assim, quando um campo elétrico com frequência ω é aplicado em um dado material, um ou mais tipos de cargas ou associações entre elas entram em oscilação. Cada configuração ou sistema possui uma frequência crítica de oscilação, que se trata da frequência natural do sistema. Quando o campo aplicado oscila a uma frequência próxima dessa frequência ocorre o processo conhecido como ressonância (KAO, K. C. 2004).

2.3.2 Ferroeletricidade

Ferroeletricidade é a presença de um momento de dipolo elétrico espontâneo em um cristal, que pode mudar sua orientação entre duas ou mais direções cristalográficas distintas, por aplicação de um campo elétrico externo.

É denominado *poling* a aplicação de uma alta tensão, suficiente para orientar os momentos elétricos de uma cerâmica com regiões polarizadas espontaneamente (KAO, K. C. 2004).

A curva de histerese ferroelétrica, conforme citado anteriormente, é o que caracteriza a ferroeletricidade. É ilustrado na figura 6 a polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico oscilante (AC). Diferentemente dos materiais dielétricos, os ferroelétricos apresentam uma dependência não linear da polarização a partir de um determinado valor do campo aplicado (KAO, K. C. 2004). Em um material ferroelétrico, ao aplicar um campo elétrico, os momentos de dipolo tendem a se orientar na direção desse campo, aumentando a polarização, até que o campo atinja uma determinada intensidade onde todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção do campo.

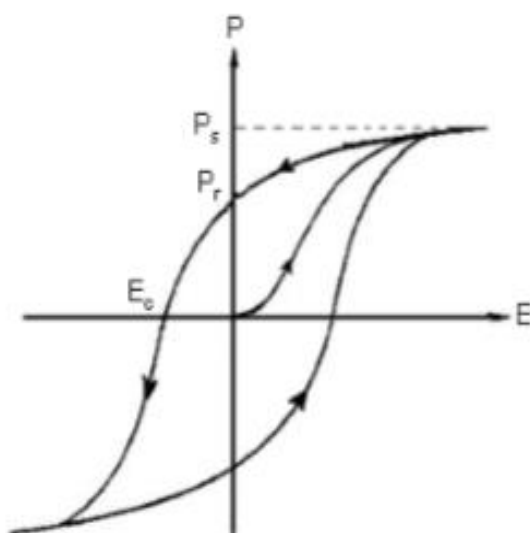


Figura 6 - Ciclo de Histerese de um ferroelétrico ideal.
 Fonte: Adaptado de GOTARDO, R. A. M. 2011.

Essa situação é chamada de polarização de saturação, ou P_s . Quando o campo elétrico é removido, a maioria dos dipolos permanecem na orientação imposta a eles, ocasionando uma polarização remanescente P_r . Para reorientar os dipolos em outra direção é preciso mudar o sentido do campo elétrico, com uma intensidade suficiente para que a polarização seja nula. É chamado de campo coercitivo, E_c , o campo necessário para que essa reorientação ocorra. Através do aumento contínuo do campo elétrico, a situação de polarização de saturação é alcançada e o ciclo de histerese é completado, revertendo novamente o campo elétrico.

2.4 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS MAGNETOELÉTRICOS

O termo material multiferróico refere-se aos materiais monofásicos que possuem simultaneamente duas ou mais propriedades ferróicas primárias, ou seja: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade (SILVA, R. X. 2015). O termo multiferróico foi primeiramente utilizado por Schmid em 1994 (SCHMID, H. 1994). Atualmente, a definição de material multiferróico foi estendida, incluindo outros ordenamentos de longo alcance, como o antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Essas propriedades eram vistas como independente umas das outras, ou mesmo fracamente acopladas quando surgiam juntas por conta de sua simetria.

A proposta neste capítulo é focar nos materiais multiferróicos que apresentam propriedades ferroelétricas e magnéticas, os multiferróicos magnetoelétricos. O número de estudos sobre os compostos multiferróicos cresceu na última década, principalmente devido a descoberta de grande polarização ferroelétrica em filmes finos de BiFeO_3 (WANG, J. 2003) e acoplamento magnetoelétrico do TbMnO_3 (PARK, P.A. 2004), que implica na influência do campo magnético sobre a polarização ou do campo elétrico sobre a magnetização (SILVA, R. X. 2015).

A viabilidade do controle da magnetização utilizando campos elétricos quebrou o pensamento inicial acerca dos multiferróicos e magnetoelétricos, abrindo uma nova janela para pesquisa. A possibilidade de controlar cargas através de um campo magnético externo e spins por meio de tensões aplicadas aumenta consideravelmente as possibilidades de desenvolvimento de novos dispositivos com inúmeras funcionalidades. A finalidade para a função desses dispositivos seria uma única fase multiferróica com forte acoplamento entre o ordenamento ferroelétrico e ferromagnéticos para controle da magnetização do material com aplicação de campo elétrico em temperatura ambiente, e vice-versa. Os requisitos necessários para que materiais ferróicos sejam classificados como multiferróicos e/ou magnetoelétricos são mostrados na figura 7.

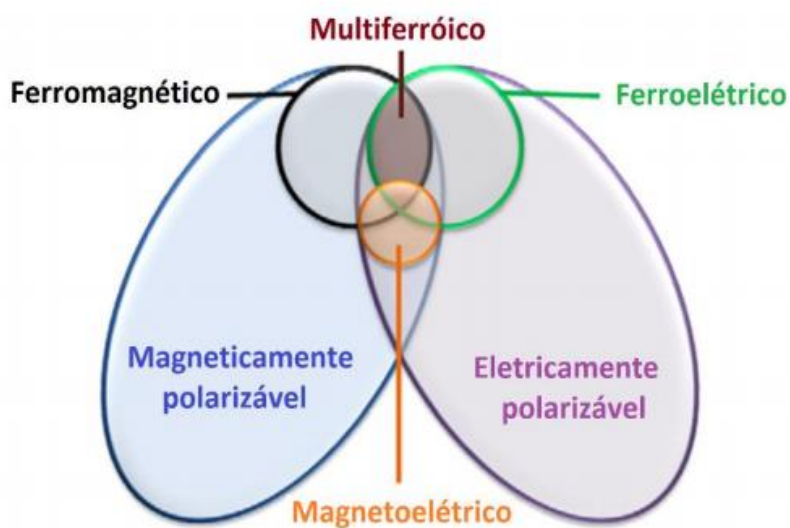


Figura 7 - Diagrama para obtenção de material multiferróico e/ou magnetoelétrico.

Fonte: Adaptado de PARK, P. A. 2004.

Somente um grupo pequeno de todos os materiais magneticamente/eletricamente polarizáveis são ferromagnéticos ou ferroelétricos, e uma quantidade ainda menor exhibe simultaneamente essas duas propriedades (SILVA, R. X. 2015).

2.4.1 Efeito magnetoelétrico

A magnetoelétricidade é um fenômeno que atinge materiais magneticamente ou eletricamente polarizáveis independentemente de eles serem multiferróicos ou não. Porém, existem outros tipos de acoplamento, conforme ilustrado na figura 8.

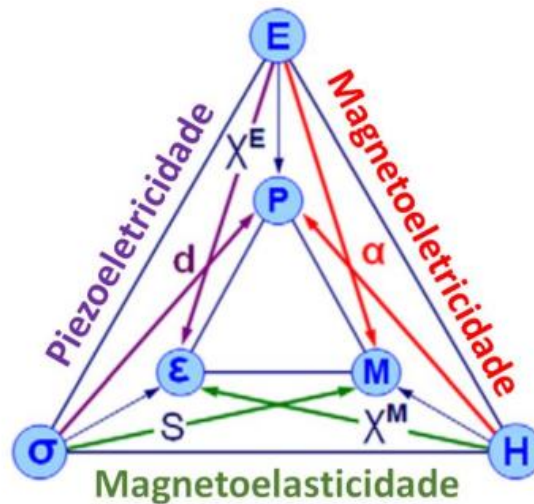


Figura 8 - Diagrama para obtenção de material multiferróico e/ou magnetoelétrico.

Fonte: Adaptado de PARK, P. A. 2004.

O acoplamento magnetoelétrico possibilita a influência do campo elétrico \vec{E} (Magnético – \vec{H}) sobre a magnetização \vec{M} (polarização – \vec{P}). A magnetostricção trata da mudança nas deformações como uma função quadrática do campo elétrico/magnético aplicado. Quando tratamos da piezoeletricidade, a mesma é a mudança linear da deformação em função do campo magnético (elétrico) aplicado, ou uma mudança na polarização por stress (σ) (SILVA, R. X. 2015).

O efeito magnetoelétrico é inicialmente descrito pela teoria de Landau, escrevendo a energia livre de Helmholtz do sistema em termos do campo magnético aplicado, \vec{H} , e do campo elétrico \vec{E} .

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i \\
 & - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

Onde P_i^S e M_i^S são a polarização e magnetização espontâneas, ϵ e μ são as susceptibilidades elétricas e magnéticas, respectivamente. O tensor α corresponde à indução de uma polarização por um campo magnético ou uma magnetização por um campo elétrico. Os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} representam o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico quadrático (GOTARDO, R. A. M. 2013).

A partir da diferenciação da equação 2.21 obtemos $P_i(\vec{E}, \vec{H})$ e $M_i(\vec{E}, \vec{H})$,

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_j + \alpha_{ij}H_i + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots \quad (2.22)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_i + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots \quad (2.23)$$

As equações 2.22 e 2.23 são equações básicas para o efeito magnetoelétrico linear e quadrático (SILVA, R. X. 2015). Devido ao fato de possuir altas permissividades elétricas e magnéticas, um multiferróico ferromagnético e ferroelétrico é um grande candidato a apresentar um alto coeficiente magnetoelétrico.

2.4.2 Coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo

As perovskitas óxidas ferroelétricas necessitam que o íon de metal de transição do sítio B possua um orbital d vazio para que possa ocorrer a hibridização com os íons oxigênio. Nessa forma de estrutura eletrônica temos a exclusão do magnetismo (GOTARDO, R. A. M. 2013). Para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo, a forma mais simples seria sintetizar materiais que contenham separadamente essas duas propriedades.

Normalmente, misturam-se materiais não centro simétricos, que possuam fortes respostas dielétricas e ferroelétricas, com íons magnéticos. Provavelmente o multiferróico dessa forma mais estudado é o $\text{PbFe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$ (PFN), no qual os íons Nb^{5+} são ferroeletricamente ativos, enquanto os íons Fe^{3+} são magnéticos. O PFN possui uma temperatura de Curie de aproximadamente 385K (VENEVTSEV, Y. N. 1994) e uma temperatura de Néel de 143K (BOCHENEK, D. 2011), e o mesmo ainda apresenta excelentes propriedades ferroelétricas. Porém, as temperaturas de transição ferroelétrica e magnética estão longe uma da outra, uma vez que dois ordenamentos se originam de diferentes íons, o que resulta em um fraco acoplamento entre esses dois ordenamentos (WANG, K. F. 2009).

2.5 SISTEMA 0,9BiFeO₃-0,1BaTiO₃

Os estudos sobre o composto BiFeO₃ (BFO) tiveram início no começo da década de 60. O crescente número de pesquisas e publicações relacionadas ao BFO ocorreu devido aos novos desafios tecnológicos apresentados nas indústrias de informática e eletrônica. Entre as suas propriedades, destaca-se o acoplamento entre as fases ferroelétrica e antiferromagnética numa ampla faixa de temperatura acima da temperatura ambiente.

Considerando que para temperaturas acima da temperatura ambiente o sistema BFO é multiferróico, isso o torna potente candidato para aplicações tecnológicas. Porém, existem algumas limitações para aplicações práticas deste material. Apesar de apresentar uma polarização remanescente relativamente alta (100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) ao longo da direção polar [111], quando comparada com ferroelétricos convencionais, é observado a existência de um acoplamento fraco entre as componentes magnéticas e elétricas, dificultando o uso para dispositivos magnetoelétricos (CATALAN, 2009). Esta é a maior polarização comutável observada em qualquer ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita.

Porém, para que as aplicações do BFO sejam realizadas, alguns obstáculos devem ser eliminados, como a alta condutividade intrínseca do sistema e as altas perdas dielétricas (CATALAN, 2009).

O titanato de bário (BaTiO₃ - BTO) é um material cerâmico que apresenta propriedades ferroelétricas. As cerâmicas a base deste composto se enquadram na classe das cerâmicas eletroeletrônicas, tidas como cerâmicas avançadas. As propriedades destes materiais dependem da temperatura de uso, da intensidade e da frequência do campo elétrico ao qual estão submetidos.

O BTO destaca-se por apresentar uma alta permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas, apresentando potencialidade para diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores, atuadores e memórias (FANG, 2001). Conforme já citado anteriormente, o BTO, assim como o BFO, apresenta estrutura perovskita. Devido a capacidade intrínseca deste tipo de estrutura para íons hospedeiros, uma série de íons dopantes podem ser acomodados em seus retículos cristalinos (VINOTHINI, 2006).

A substituição química de BaTiO_3 no BiFeO_3 , formando a solução sólida $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ é citada na literatura por apresentar ordenamento ferroelétrico e ferromagnético fraco, tornando possível a magnetização macroscópica do BiFeO_3 (GOTARDO, 2011). Nesse capítulo será realizado um estudo completo do sistema $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ para amostras produzidas por moagem de altas energias seguida de tratamento térmico, com dopagem de manganês.

2.5.1 Dopagem

A dopagem consiste na adição de íons, chamados de impurezas, em quantidades preestabelecidas, de acordo com a solubilidade na composição de um material. A inserção de íons dopantes em uma rede cristalina poderá provocar dois tipos de defeitos pontuais, segundo o raio iônico do dopante: intersticial ou substitucional (CALLISTER Jr., 2008).

A utilização do Mn como dopante é um dos caminhos para confinar elétrons em uma pequena região do BaTiO_3 . Quanto os sítios do retículo do titanato de bário são ocupados por íons Mn^{+3} ou Mn^{+4} , elétrons podem ficar presos nesses sítios pelo fato dos íons de manganês possuírem um potencial de redução maior que o do Ti^{+4} . Nesse caso, aumentando a concentração de Mn no BTO, a concentração dos portadores de carga é reduzida e o material adquire alta resistividade elétrica (WANG, 2002). As proporções de dopagem escolhidas para essa dissertação foram x wt.% de MnO_2 (x=0,5, 1 e 1,5).

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos procedimentos experimentais utilizados para processar e caracterizar as amostras. O processo utilizado para preparar os materiais foi a moagem em altas energias, onde amostras policristalinas $0.9\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BFO-BT) foram processadas em um moinho de bolas planetário de alta energia Retsch PM 100/200, usando óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e BaTiO_3 como precursores. A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro de raios-x Shimadzu XRD-7000 (radiação $\text{Cu K}\alpha$), operando em modo degrau 2θ de 20° - 80° em passos de $0,02^\circ$.

Caracterizações elétricas e magnéticas foram realizadas a partir das curvas de histereses elétrica e magnética das amostras. Abaixo serão descritos os métodos e as condições utilizadas para a preparação e caracterização das amostras estudadas nesta tese.

3.1 MOAGEM EM ALTAS ENERGIAS

Esta técnica é utilizada para o processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem de mesmo material das esferas, em movimento energético. Por vibração ou rotação, as esferas se chocam com as paredes do pó, resultando em uma prensagem do pó a cada impacto motivando o processo de solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia, que possibilita a nano estruturação dos materiais moídos (GOTARDO, R. A. M. 2011). Caso duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, estas podem se agregar por um mecanismo de solda a frio.

O processo de moagem envolve variáveis como: razão (massa das esferas) / (massa do pó), carga do vaso de moagem, velocidade de rotação ou frequência de vibração, tempo de moagem e atmosfera de moagem. Essas

variáveis influenciam diretamente as propriedades do produto final. As figuras 9 e 10 ilustram as etapas do processo:

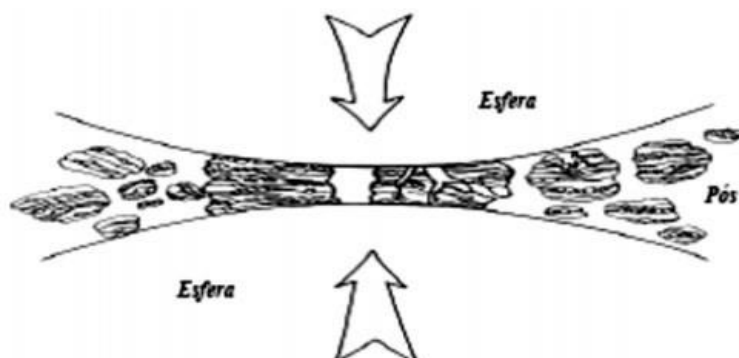


Figura 9 - Colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias.

Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

Na figura 9 é representada a colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias. Já na figura 10 temos a evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem utilizado.

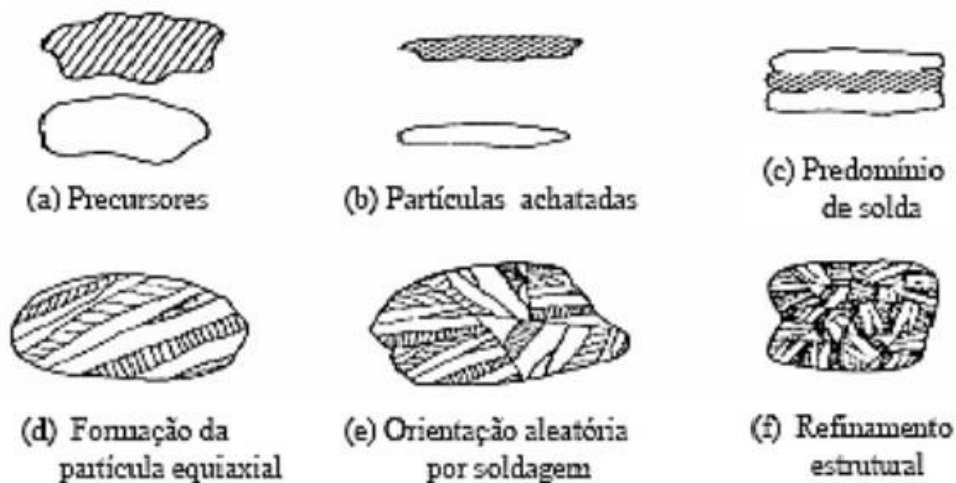


Figura 10 - Evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem.

Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

Amostras policristalinas $0.9\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BFO-BT) foram processadas em um moinho de bolas planetário de alta energia Retsch PM

100/200, usando óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e BaTiO_3 como precursores.

A partir da fórmula de dosagens, os pós foram moídos durante 3 horas e calcinados a 1023 K durante uma hora. No pó resultante foi adicionado x% em peso de MnO_2 ($x = 0, 0,5, 1,0, \text{ e } 1,5$). Os pós dopados com Mn foram moídos e calcinados nas mesmas condições. Em seguida, os pós resultantes foram prensados em um molde com 10 mm de diâmetro, em quantidade para obter amostras com aproximadamente 1 mm de espessura, prensadas isostaticamente e sinterizadas a 1253 K por duas horas.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Esta técnica consiste em uma interferência construtiva de feixes de raios X que são espalhados pelos átomos de um determinado cristal, ou seja, quando um feixe de raios X incide sobre um determinado sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

Considerando planos paralelos separados por uma distância d , a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Os raios refletidos interferem construtivamente quando a diferença do percurso é igual a um número inteiro n de comprimento de onda λ , ou seja, quando (KITTEL, C. 2013):

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

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina e estabelece apenas a condição para que haja interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos pontos da rede (KITTEL, C. 2013). Usando a difratometria de raios X é possível identificar o valor dos parâmetros de rede do material, que para a estrutura hexagonal podem ser obtidos na forma (KITTEL, C. 2013):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} . \quad (3.2)$$

Sendo h, k, l os índices de Miller e a, b, c os parâmetros de rede. Uma vez obtido os parâmetros de rede, é possível identificar o volume da cela unitária usando a relação:

$$V = | \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} | . \quad (3.3)$$

Para a cela hexagonal, a expressão acima torna-se:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} . \quad (3.4)$$

Os dados de difratometria de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu K α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. A tensão no tubo foi de 40kV e a corrente de 30mA. O modo de varredura definido foi Fixed Time, com intervalo de 20° até 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de 8 segundos. Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*).

3.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A caracterização das propriedades magnéticas basea-se em determinar a resposta induzida no material a partir da aplicação de um campo magnético externo. A resposta é obtida através do surgimento de uma magnetização \vec{M} no material, que varia conforme o valor da intensidade do campo aplicado e com a temperatura da amostra.

Desta forma, é possível estudar as transições entre as fases magnéticas através da variação da magnetização em função da intensidade do campo aplicado e da amostra. Isso também permite fornecer informações sobre a dinâmica de magnetização. As medidas de magnetização podem ser realizadas

colocando a amostra a vibrar em um campo magnético. Nesta tese, as medidas magnéticas foram realizadas aplicando loops de histerese magnética à temperatura ambiente em um magnetômetro lab made.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a caracterização elétrica dos materiais estudados foram utilizadas duas técnicas: determinação da curva de histerese ferroelétrica e espectroscopia de impedância para a caracterização dielétrica dos materiais.

3.4.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância permite avaliar a dependência da impedância complexa com a frequência do estímulo elétrico. Trata-se de uma técnica experimental extremamente importante para o estudo de materiais cerâmicos policristalinos, principalmente por causa da possibilidade de separação das diferentes respostas resultantes da interação do campo elétrico AC com o sistema físico constituído por eletrodos/grão/contorno de grão/segundas fases (MUNIR, Z. A. 2006). Ou seja, é uma técnica muito utilizada por profissionais que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores ou até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

A técnica de medida consiste em colocar a amostra de material sob investigações entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência (KAO, K. C. 2004).

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias (KAO, K. C. 2004):

Aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas.

Aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo.

As propriedades dielétricas foram determinadas usando um analisador de impedância HP4194A acoplado a um criostato Janis CCS-400H/204 com taxa de resfriamento/aquecimento de 2°C/min em uma faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz. Foi utilizada pasta de prata como eletrodos.

3.4.2 Determinação da curva de histerese ferroelétrica

O levantamento da curva de histerese ferroelétrica é uma das principais caracterizações para o estudo do fenômeno da ferroeletricidade. As medidas são realizadas quando uma tensão alternada é aplicada sobre um capacitor comercial (C) colocado em série com a amostra, e é feito então uma leitura da tensão (V). A tensão é proporcional à polarização da amostra, que é determinada pela razão carga/área representada na equação 3.5, sendo A a área da amostra.

$$P = \frac{cV}{A} . \quad (3.5)$$

Sobre o resistor de medida (r) é feita a leitura de uma tensão que é proporcional ao campo elétrico aplicado, sendo V_r a voltagem obtida sobre o resistor de medida (GOTARDO, 2011). Podemos exemplificar o campo elétrico sobre a amostra na forma:

$$E = \frac{RV_r}{rd} . \quad (3.6)$$

Nesta expressão, os valores de C e r são dimensionados para que uma tensão baixa incida sobre o osciloscópio. Os parâmetros ferroelétricos foram obtidos usando-se um circuito Sawyer Tower à temperatura ambiente.

3.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para síntese das amostras do sistema $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ foram utilizados os precursores Fe_2O_3 , Bi_2O_3 e BaTiO_3 (Aldrich), todos com purezas analíticas, que foram processados em moinho de bolas planetárias de alta energia Retsch PM 100. Os precursores foram pesados em balança analítica Shimadzu AUW220D e misturados em proporções de acordo com a estequiometria especificada. Em seguida os materiais foram processados por 3 horas no moinho de alta energia e posteriormente tratados a 1123K (850°C) por 1 hora. A partir dessa primeira etapa, no pó resultante foram adicionados MnO_2 , com variações entre 0,5; 1,0 e 1,5% de manganês na dopagem do material. Após isso, o material foi moído e tratado nas mesmas condições que os precursores.

Para a produção de corpos cerâmicos, os pós obtidos foram prensados uniaxialmente para conformação das cerâmicas, que foram prensadas isostaticamente a uma pressão nominal de aproximadamente 150 MPa. As amostras possuíam 10mm de diâmetro e 1mm de espessura. Em seguida, foi realizada a sinterização a 1253 K (980 °C) por 2 horas.

Os materiais foram lixados com a finalidade de deixar a superfície das amostras planas. Para realização das medidas dielétricas do material, as amostras foram pintadas com tinta prata e posteriormente tratadas a 673 K (400°C).

A identificação das fases dos materiais obtidos foi realizada por meio de estudos de difração de raios – X, onde os picos dos difratogramas obtidos foram

indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee of Powders Diffraction Studies).

As propriedades dielétricas foram determinadas usando um analisador de impedância HP4194A acoplado a um criostato Janis CCS-400H/204 com taxa de resfriamento/aquecimento de 2°C/min em uma faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DENSIDADE RELATIVA

As medidas de densidade relativa ou gravidade específica são obtidas através da razão entre a densidade (massa de uma unidade de volume) de uma substância e a densidade de um dado material de referência. A densidade relativa geralmente significa uma densidade comparada com a da água. No caso, efetuamos esse tipo de análise.

Ao realizar as medidas de densidade relativa obteve-se os seguintes resultados (tabela 1):

Tabela 1 – Medidas de Densidade Relativa

Amostras	Densidade
Pura	7,6382 g/cm ³
0,5% de Manganês	7,2492 g/cm ³
1,0% de Manganês	7,2939 g/cm ³
1,5% de Manganês	6,6993 g/cm ³

Fonte: Autoria própria.

Com a adição de manganês nota-se uma diminuição da densidade relativa do material, de acordo com o esperado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os dados de difratometria de raios X para amostras do sistema $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e dopadas com manganês são representados na figura 11.

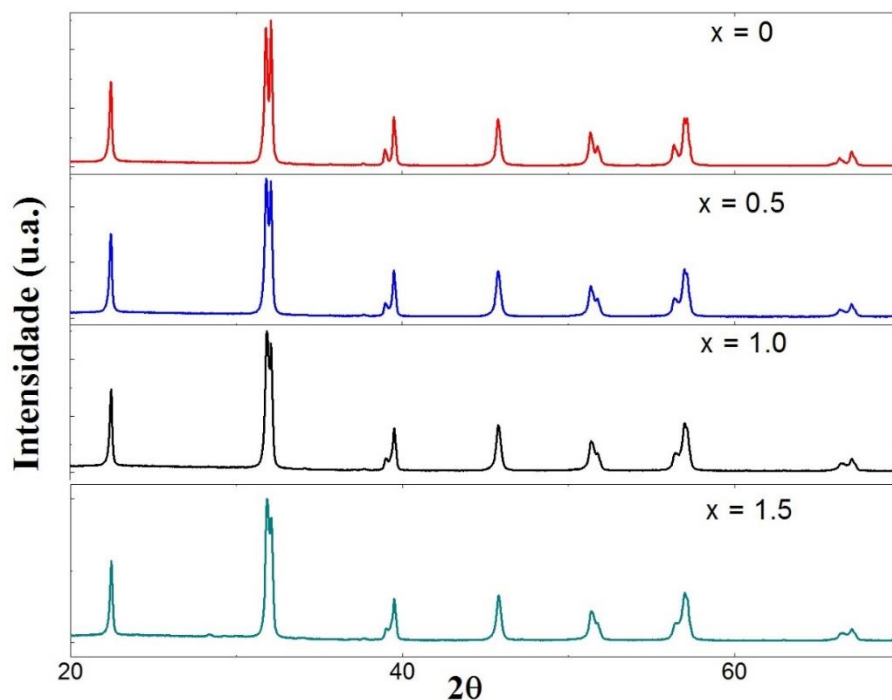


Figura 11 - Difratoograma da amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e difratogramas da amostra dopada com determinadas porcentagens de manganês. Fonte: Autoria própria.

Os resultados revelaram a formação de uma estrutura perovskita com simetria romboédrica semelhante ao BiFeO_3 puro e do grupo espacial $R3c$ (JCPDS nº 86-1518), exceto para a amostra $x=1,5$, que apresentou pequenas quantidades de MnO_2 em torno de 28° .

Não foi observada nenhuma transformação estrutural com o aumento da concentração de Mn, embora uma pequena mudança na forma e uma diminuição na intensidade dos picos em torno de 32° e 39° foi notada. Isso indica que uma dopagem em maior concentração poderia resultar em transformações estruturais.

Foram relatadas transformações estruturais em cerâmicas semelhantes quando as concentrações de Mn são superiores a 2,0% (YOUNGQUAN, G. 2015). Para a solução sólida estudada, os íons Mn do composto MnO_2 estão no estado de valência Mn^{4+} . Porém, o precursor MnO_2 pode ser facilmente convertido em Mn_2O_3 a 923 K (LIU, X. 2008). Logo, os íons primários de manganês podem estar no estado de valência Mn^{3+} , levando em consideração o fato de que as amostras foram sinterizadas a 1253 K. O íon Mn^{3+} apresenta raio iônico de aproximadamente $0,645 \text{ \AA}$, que é menor do que os íons Ba^{2+} ($1,35 \text{ \AA}$)

e Bi^{3+} (1,03 Å), porém apresenta tamanho semelhante aos dos íons Ti^{4+} (0,605 Å) e Fe^{3+} (0,645 Å).

Sendo assim, devido à semelhança do tamanho dos raios atômicos, os íons Mn^{3+} tendem a ocupar o local B da estrutura perovskita, e apenas pequenas alterações nos parâmetros da estrutura e volume unitário das células são esperadas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As curvas de histerese magnética para as cerâmicas $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e dopadas com Mn são mostradas na figura 12. A inserção do campo mostra a dependência da magnetização remanescente. A magnetização em cerâmicas à base de ferrita de bismuto (BiFeO_3) está relacionada a uma ordem antiferromagnética inclinada das cadeias de spin Fe-O-Fe, embora a ferrita de bismuto (BiFeO_3) não apresente uma magnetização macroscópica devido à sua estrutura de rotação cicloidal (KIM, J. S. 2004).

A amostra pura apresenta uma dependência linear da magnetização em função do campo magnético, praticamente sem magnetização remanescente. Esse comportamento é típico antiferromagnético. Sendo assim, pode-se inferir que a estrutura de spin cicloidal ainda está presente na amostra pura.

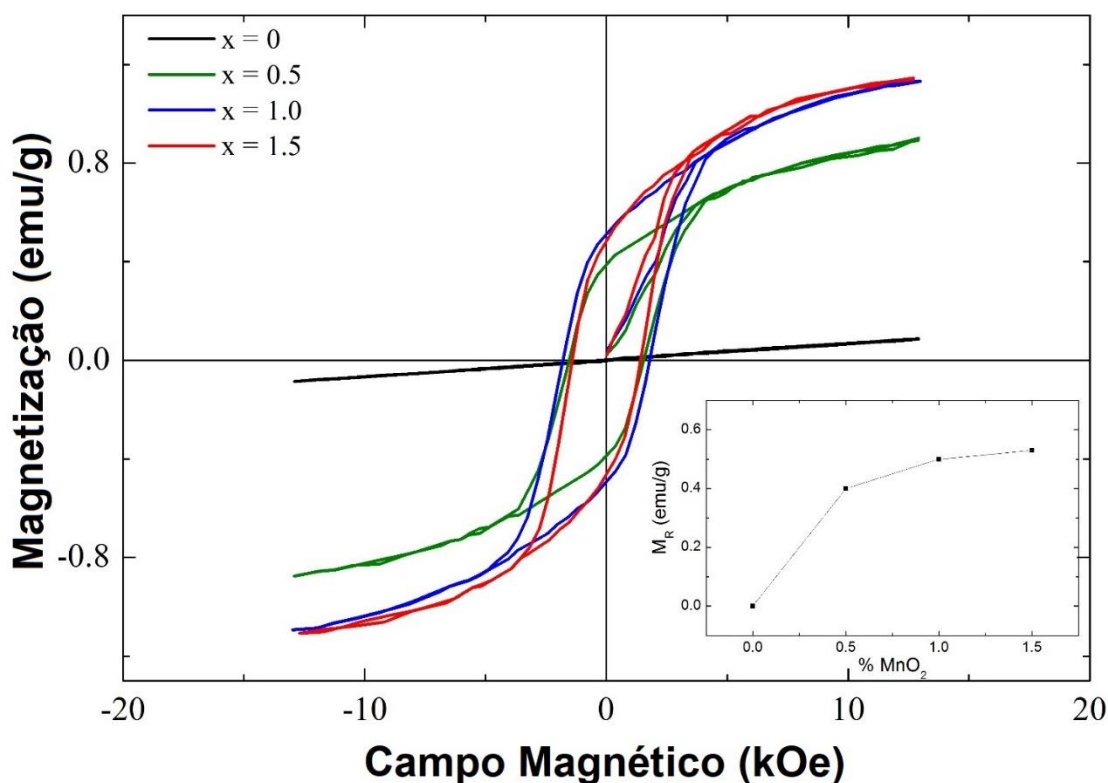


Figura 12 - Magnetização em função do campo magnético para a amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e para as amostras dopadas com determinadas porcentagens de manganês.

Fonte: Autoria própria.

Porém, com a adição de íons Mn, as amostras dopadas apresentaram resultados típicos de histerese magnética com magnetização remanescente variando de 0,4 a 0,53 emu/g para $x=0,5\%$ e $x=1,5\%$, respectivamente. Os parâmetros magnéticos encontrados são superiores aos reportados na literatura para cerâmicas do tipo BFO-BT. Para as amostras com dopagem 0,5% em peso de MnO_2 os resultados reportados foram de aproximadamente 0,15 emu/g (LIU, X. 2008), enquanto que os valores obtidos nesta pesquisa foram de 0,4 emu/g. Esse aumento na magnetização pode ser atribuído ao efeito de Jahn-Teller, que ocorre quando íons Mn^{3+} ocupam o sítio B da estrutura perovskita (LIU, X. 2008). Esse efeito sugere a deformação espontânea da geometria do íon Mn^{3+} , reduzindo a simetria local.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para caracterização dielétrica do material, foram estudadas curvas da permissividade elétrica relativa real (ϵ') em função da temperatura, para diferentes valores de frequências (SILVA, R. C. 2013). Os dados podem ser relacionados com o modelo de Debye para a parte real, conforme a equação:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad . \quad (4.1)$$

Essa associação envolve a permissividade à altas frequências (ϵ_{∞}), a frequência angular do campo (ω) e o tempo de relaxação dielétrica (τ). A relaxação dielétrica ocorre quando há uma orientação lenta de caráter coletivo dos dipolos ou a acumulação de cargas espaciais iônicas próximo aos eletrodos, aplicando ou retirando campo elétrico (SILVA, R. C. 2013).

Os resultados obtidos a partir da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para a amostra pura estão representados na figura 13.

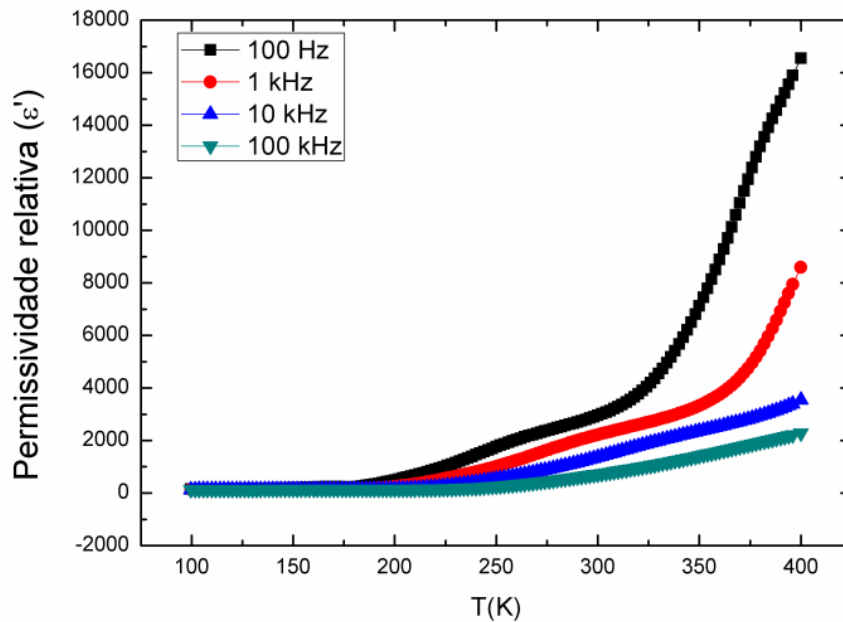


Figura 13 - Permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para a amostra 0,9BiFeO₃-0,1BaTiO₃ pura.
Fonte: Autoria própria.

A partir das análises, foi possível constatar uma relação conforme o modelo adotado, o modelo de Debye, onde a permissividade apresenta uma dependência da frequência.

Na figura 14 as medidas foram relativas às amostras 0,5; 1,0 e 1,5% Mn, especificadas nas cores azul, preto e verde, respectivamente. Tem-se a permissividade real (ϵ') e a tangente (δ) em função da temperatura, na parte esquerda e direita do gráfico no eixo y. A tangente (δ) é uma medida relativa as perdas dielétricas do material.

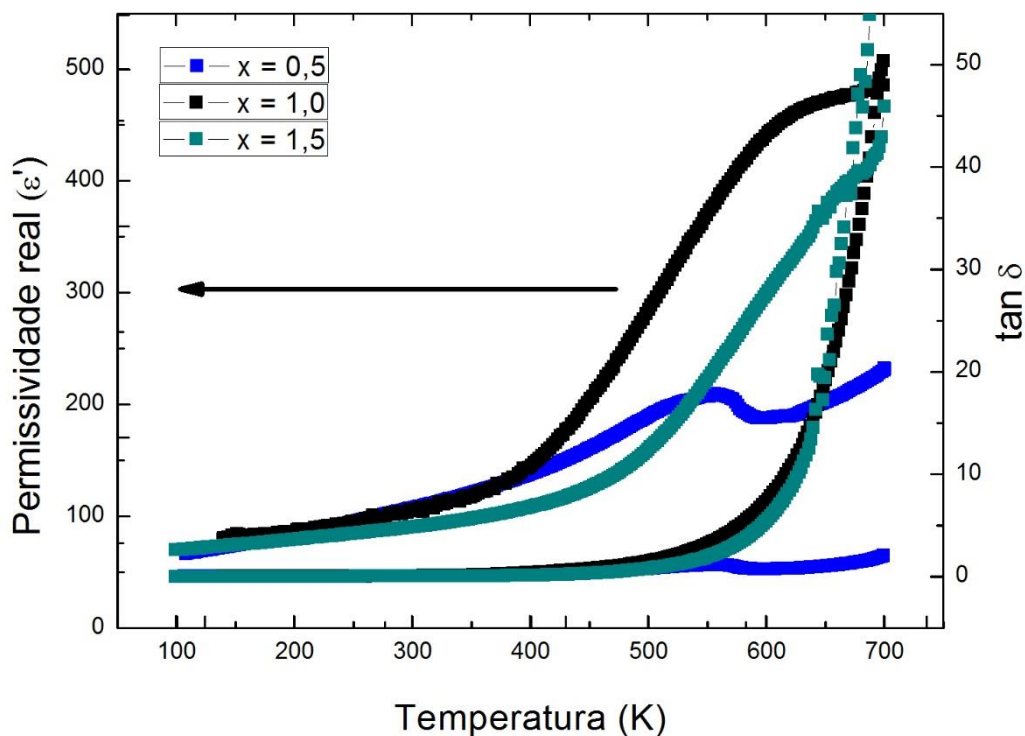


Figura 14 - Permissividade real e tangente em função da temperatura para as amostras dopadas com determinadas porcentagens de manganês.
Fonte: Autoria própria.

Conforme as representações, temos as amostras 0,5; 1,0 e 1,5% Mn. As medidas foram relativas a uma frequência de 1kHz, e obteve-se os seguintes resultados, exemplificados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Resultados de permissividade real a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	ϵ' a uma temperatura de 300K	ϵ' a uma temperatura de 600K
Pura	2218,77	-
0,5	106,70	189,56
1,0	104,41	441,64
1,5	90,09	289,62

Fontes: Autoria própria.

Tabela 3 – Resultados tangente a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	tg δ a uma temperatura de 300K	tg δ a uma temperatura de 600K
Pura	0,25	-
0,5	0,03	0,71
1,0	0,04	7,26
1,5	0,02	5,38

Fontes: Autoria própria.

Nota-se que os melhores resultados de permissividade real (ϵ') e tangente de perdas (δ) a 300 K e 600 K foram da amostra com dopagem em 0,5% de Mn. Os valores apresentaram uma certa linearidade condizente ao esperado.

Na figura 15 estão exemplificados os gráficos de permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para as amostras pura; 0,5%; 1,0% e 1,5% Mn, respectivamente.

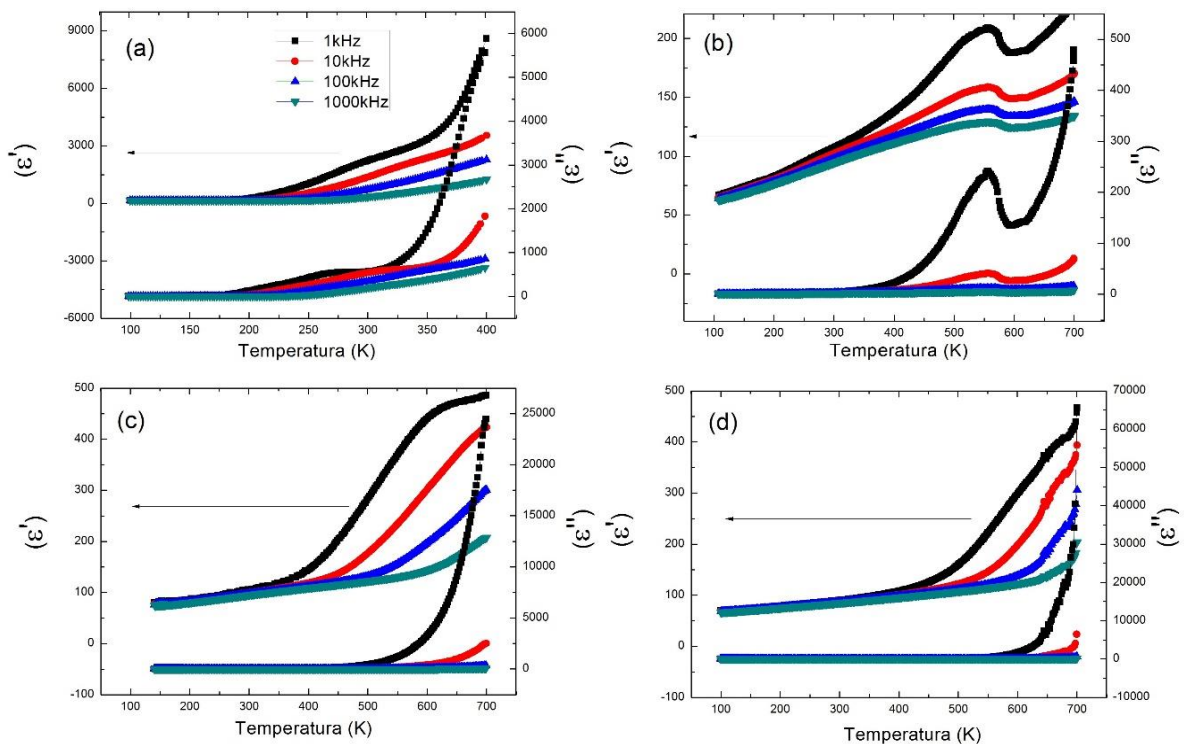


Figura 15 - Permissividade real e imaginária em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.

Fonte: Autoria própria.

Para todas as composições estudadas, um pico correspondente a uma transição de fase ferroelétrica para paraelétrica não foi observado ou está oculto por efeitos condutores. A transição de fase ferroelétrica nos materiais a base de ferrita de bismuto (BiFeO_3) ocorre em torno de 1100 K (FIEBIG, M. 2005), sendo assim, não foram observadas para as temperaturas estudadas.

Os valores de permissividade real (ϵ') para a amostra pura ($x=0$) iniciam entre 140 a 100 K e praticamente não dependem da frequência até 150 K. Após isso, uma anomalia é observada em 177 K e os valores de permissividade real (ϵ') começam a depender da frequência e aumentam muito rapidamente com a temperatura, atingindo um valor de 2218 a 300 K para medições a 1 kHz, conforme visto na tabela 1.

Essa anomalia é mais proeminente nas medições de tangente de perdas (δ), começando em aproximadamente 177 K para todas as frequências, mas a temperatura do pico aumenta com a frequência. Em uma temperatura de aproximadamente 325 K, os valores de tangente de perdas (δ) começam a aumentar novamente. Com isso, pode-se inferir que na cerâmica $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura temos dois mecanismos que contribuem para condutividade, um que inicia em 177 K e outro a partir de 325 K. A figura 16 mostra a permissividade real (ϵ') e tangente de perdas dielétricas (δ) em função da temperatura.

Para as amostras dopadas, os valores de permissividade real (ϵ') iniciam em 70 e depois aumentam quase que independentes da frequência até aproximadamente 350 K, onde os valores aumentam muito rapidamente e se tornam dependentes da frequência. O mesmo comportamento é observado nas medições de perdas dielétricas (δ), com os valores praticamente os mesmos até 350 K e depois se tornam dependentes da frequência e aumentam com a temperatura. A anomalia observada a 177 K na amostra pura não estava presente nas amostras dopadas.

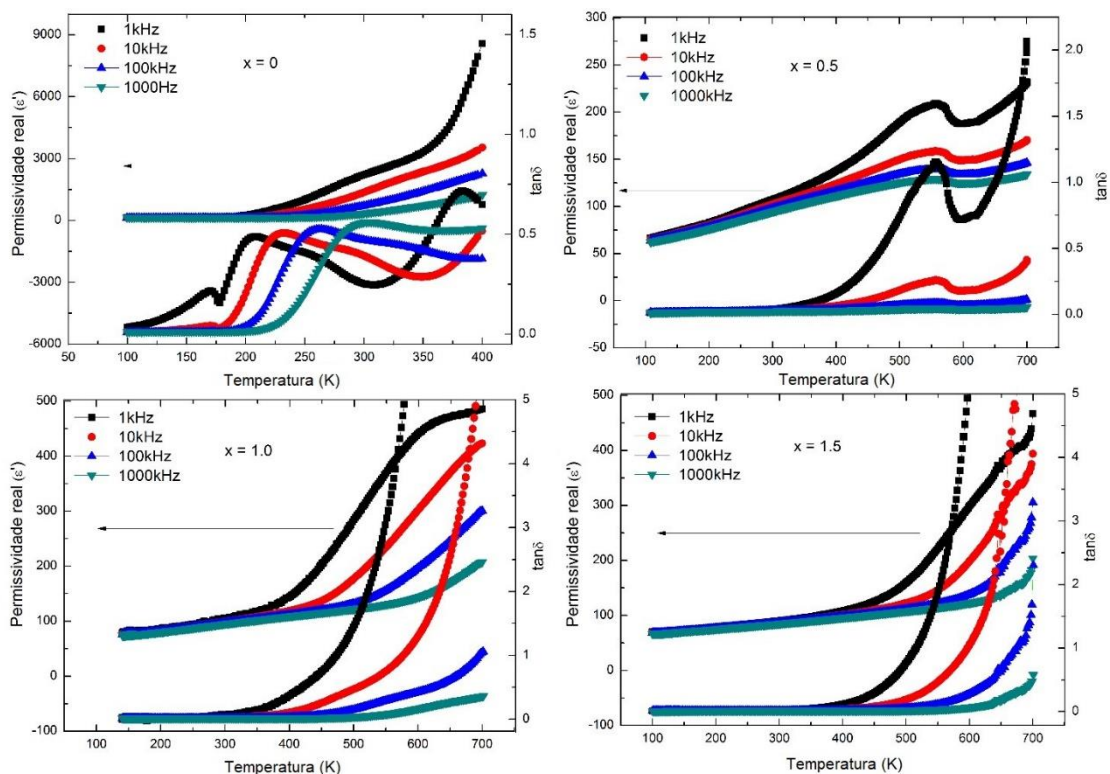


Figura 16 - Permissividade real e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.

Fonte: Autoria própria.

Para a amostra $x = 0,5\%$, observa-se um pico em torno de 550 K, que pode corresponder a uma transição de fase ferroelétrica – paraelétrica. Mesmo assim, o valor diminui com a frequência e foi relatado que nessa temperatura, materiais à base de ferrita de bismuto (BiFeO_3) apresentam uma transição de valência $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (HIGUCHI, T. 2008), aumentando a condutividade.

Para as amostras $x=1,0\%$ e $x=1,5\%$, a anomalia não foi observada devido aos efeitos de condutividade. Com isso, podemos dizer que a presença de íons Mn na cerâmica $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ suprimiu o mecanismo de condutividade que inicia em 177K na amostra pura.

Na figura 17 encontra-se a representação da condutividade (S/m) em função da temperatura. A condutividade elétrica AC utilizada nos gráficos resultante da aplicação de um campo elétrico variável sobre um material é uma grandeza complexa.

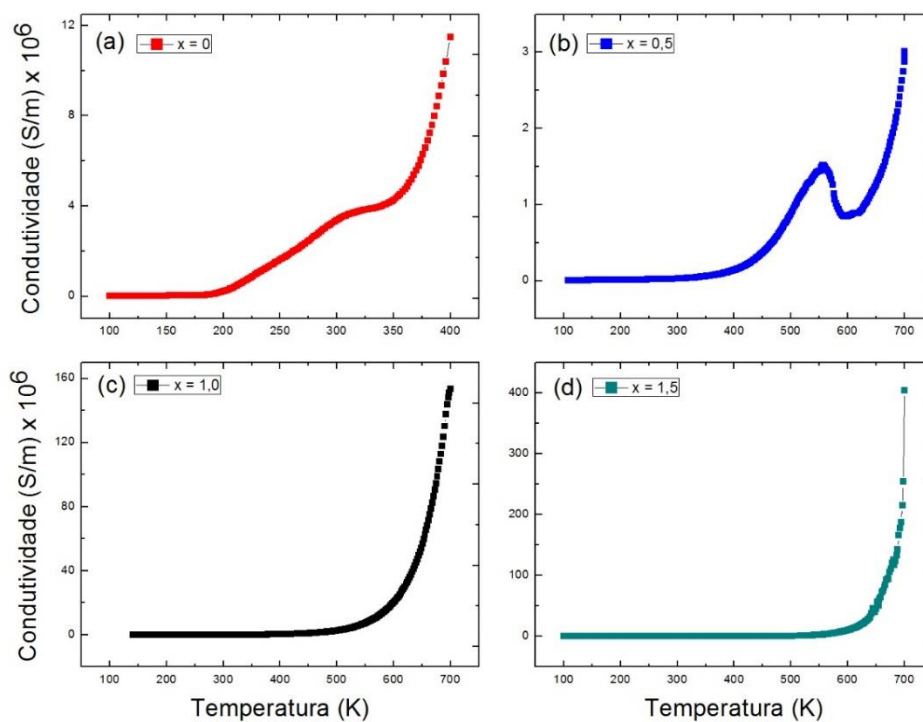


Figura 17 - Condutividade em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.
Fonte: Autoria própria.

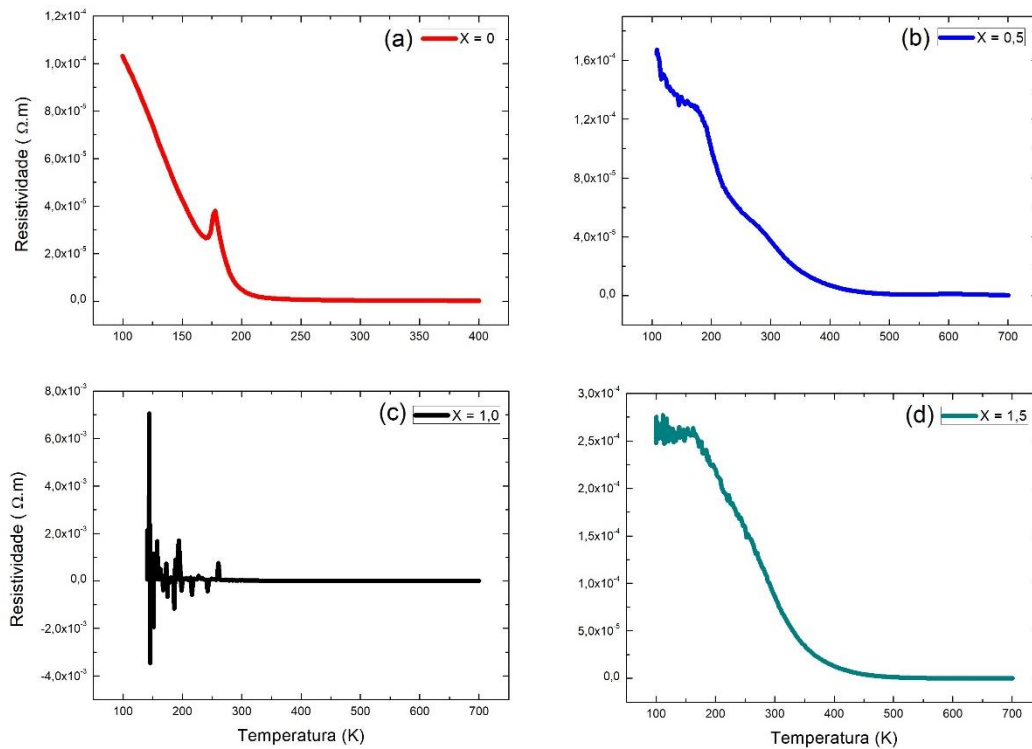
Os valores de condutividade a 300K e 600K a 1kHz estão listados na tabela 4:

Tabela 4 – Resultados de condutividade a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	Condutividade (S/m) a 300K x 10^6	Condutividade (S/m) a 600K x 10^6
Pura	3,40	-
0,5	0,02	0,84
1,0	0,03	20,06
1,5	0,01	10,67

Fonte: Autoria própria.

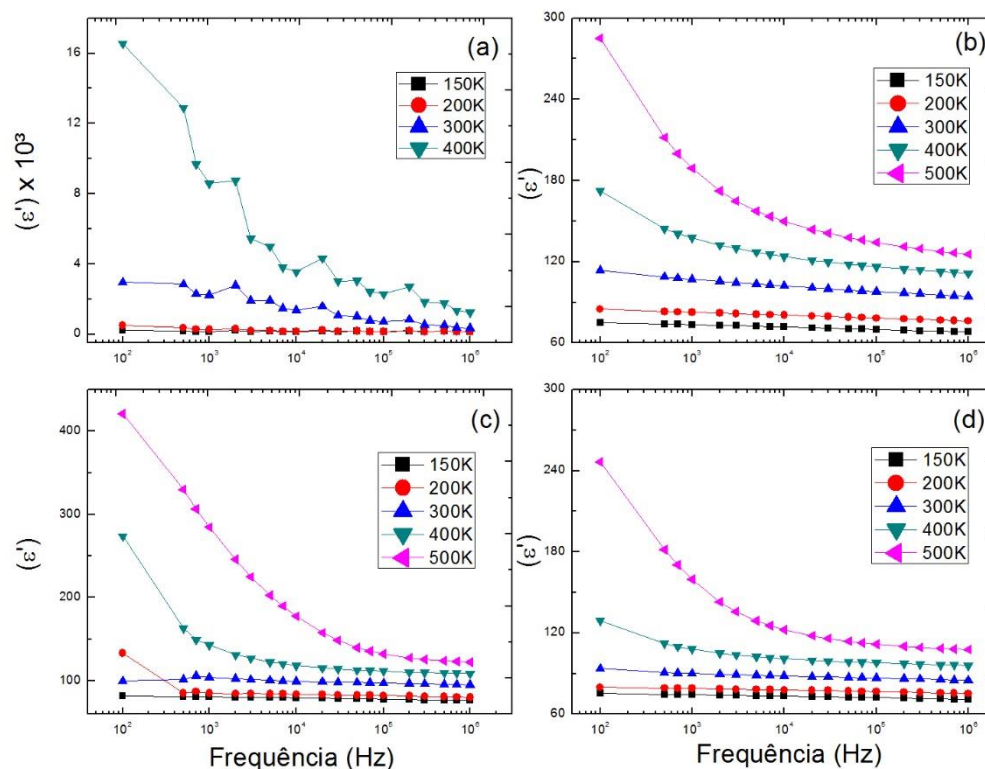
De acordo com os gráficos e a tabela apresentados acima, é notável uma menor condutividade da amostra 0,5% a 600K, quando em comparação com as outras. No geral, as amostras apresentaram um aumento da condutividade em decorrência do aumento da temperatura, característica de materiais semicondutores.



**Figura 18 - Resistividade em função da temperatura para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.
Fonte: Autoria própria.**

A figura 18 apresenta os dados de resistividade em função da temperatura para as amostras. O gráfico da amostra 1,0% (c) apresentou dados não esperados, porém não foi possível refazer as análises para comparações. De acordo com os gráficos é perceptível um aumento dos valores de resistividade para as amostras dopadas.

Para investigar melhor o comportamento dielétrico, apresentamos na figura 19 os dados de permissividade dielétrica real (ϵ') em dependência da frequência.



**Figura 19 - Permissividade real em função da frequência para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.
Fonte: Autoria própria.**

De acordo com a figura 19 é notável uma permissividade maior da amostra pura com relação as amostras dopadas. Isso deve ser associado a um transporte de cargas entre os estados eletrônicos do material, regido por saltos, sendo chamado de transporte por *hopping*. Neste modelo o tipo de transferência de carga se dá por saltos termicamente ativados, onde o portador de carga se move de uma molécula para a outra saltando as barreiras de energia entre os estados no interior do material. No caso, com a adição de manganês não há mais a formação de *hopping*, diminuindo assim a permissividade real.

Na figura 20 temos a tangente de perdas (δ) em função da frequência para a amostra pura em temperaturas específicas (a) e para amostras dopadas a 300 K (b).

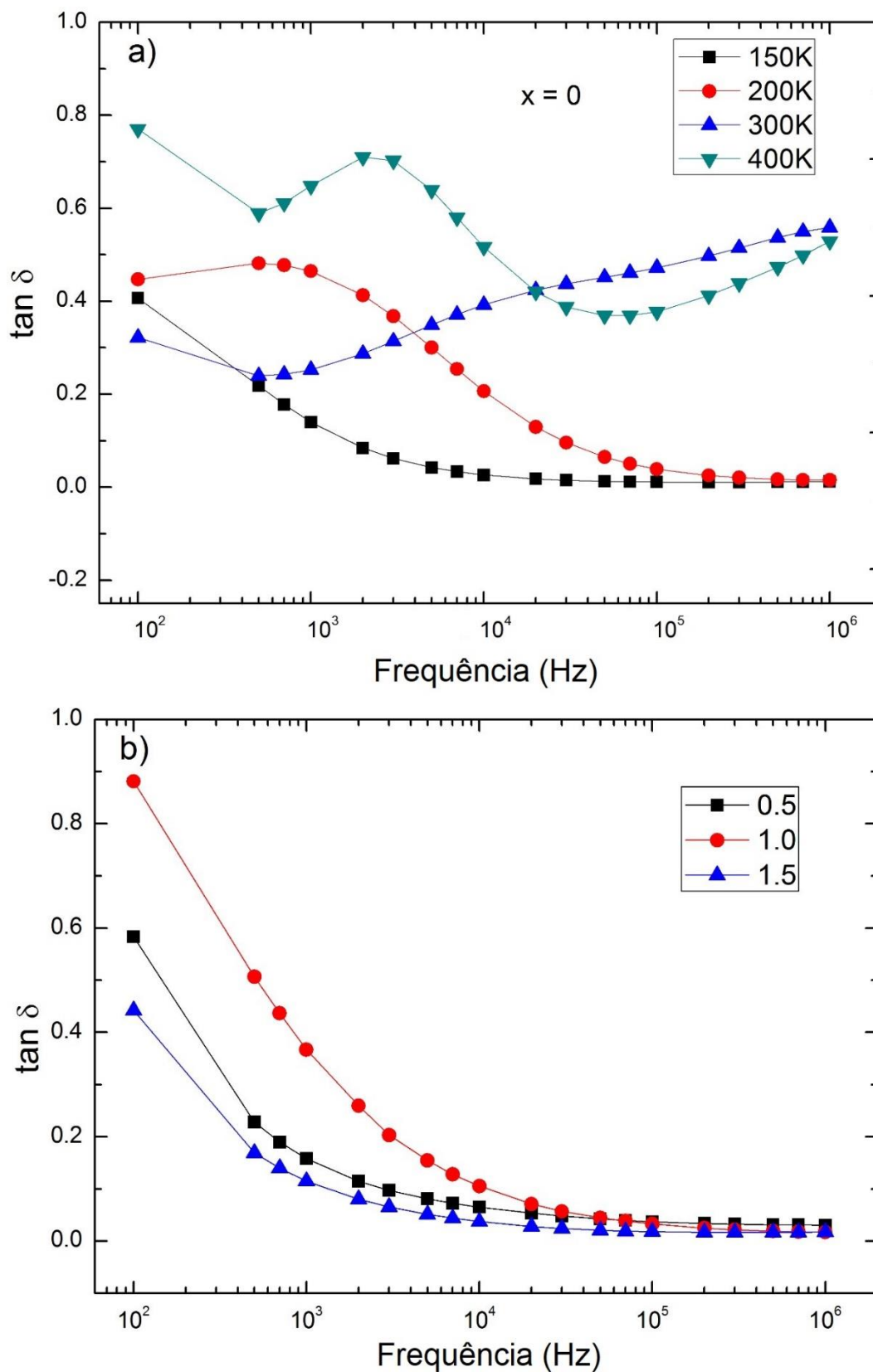


Figura 20 - Tangente de perdas (δ) em função da frequência para as amostras $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$: (a) pura; (b) amostra 0,5%, amostra 1,0% e amostra 1,5%.
Fonte: Autoria própria.

Para a amostra pura, os resultados obtidos a 150 K apresentam um comportamento semelhante ao modelo de Debye, com as perdas dielétricas (δ) diminuindo com a frequência. Nota-se que após a temperatura de 300 K, os valores das perdas dielétricas (δ) aumentam com a frequência, o que é um indicativo de que um novo mecanismo está presente na resposta dielétrica. As amostras dopadas apresentam os valores de perdas dielétricas (δ) diminuindo com o aumento da frequência.

Através das análises realizadas nota-se que os melhores resultados foram da amostra 0,5%, tornando provável que o manganês, quando acrescentado em baixas dopagens, atue melhorando as propriedades dielétricas do material. A partir do aumento do dopante, o mesmo passa a atuar favorecendo o surgimento de defeitos. Isso ocorre porque na solução sólida $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, analisada nessa pesquisa, os íons Fe^{2+} do material diminuem gradualmente após a dopagem de Mn. O Fe^{2+} , quando em uma menor quantidade, implica em menos vacâncias de oxigênio da composição. Conseqüentemente, as concentrações dessas vacâncias diminuem após a adição de uma pequena quantidade de dopagem com íons Mn.

No entanto, para altos níveis de dopagem, a concentração de vacâncias aumenta, o que conduz a uma degradação do isolamento dos materiais. Claramente há uma contradição entre o O_2 e o Fe^{2+} no material. Pode-se inferir que esse aumento de vacâncias da cerâmica não pode ser atribuído a variação dos estados de valência dos íons Fe, mas deve ser atribuída a substituição de íons Mn pelos íons Fe^{3+} ou Ti^{4+} . Essa substituição tem como consequência a formação de novas vagas de oxigênio (YOUNGQUAN, G. 2015).

Um grande número de sítios de oxigênio extrínsecos é criado pela substituição de íons Mn para íons Fe^{3+} e Ti^{4+} devido ao excesso de dopagem de íons Mn, que favorece a ocorrência de defeitos. É notável que o nível de íons de Mn desempenha um papel decisivo na variação de vacâncias de oxigênio das amostras presentes, e conseqüentemente, nas melhorias de propriedades do material.

4.5 CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA

A dependência da polarização elétrica, em função do campo elétrico, para a amostra $0,9 \text{ BiFeO}_3\text{-}0,1 \text{ BaTiO}_3$ com dopagem 0,5% de Mn em peso, para as frequências de 50Hz e 100Hz, são mostradas na figura 21. A cerâmica avaliada apresentou valores de polarização remanescente, P_r , e campo coercitivo, E_c , de aproximadamente $1,52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $67,50 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente, para medidas a 50 Hz.

Os valores para medidas a 100 Hz foram de aproximadamente $0,83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para polarização remanescente e $48,50 \text{ kV}/\text{cm}$, para o campo coercitivo. Nota-se que o aumento da frequência ocasionou uma diminuição da polarização remanescente e do campo coercitivo para a amostra de 0,5%.

Na figura 21 é possível observar que o gráfico de histerese apresenta uma forma arredondada. Esse comportamento pode ser intrínseco das amostras ou pode estar associado a processos condutivos. Contudo, também foi relatado que baixos valores de densidade (Tabela 1) podem ser a causa da condutividade elétrica elevada da amostra, devido ao fato de que uma grande quantidade de poros favorece caminhos de condução elétrica, dificultando a caracterização ferroelétrica (GERBASI, R. B. Z. 2012).

Ainda assim, não há na literatura, dados que possam ser comparados para essas composições. A solução sólida com a composição mais próxima é $0,7 \text{ BiFeO}_3\text{-}0,3 \text{ BaTiO}_3$ com dopagem de 0,5% de Mn em peso, publicados por Xiao-Hui Liu, que apresentou valores de aproximadamente $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para polarização remanescente e $25,42 \text{ kV}/\text{cm}$ para o campo coercitivo. Percebe-se uma diminuição da polarização remanescente, no caso, em comparação com o valor encontrado pelos autores sendo de $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Isto é, o valor obtido neste trabalho é dez vezes menor. Para o campo coercitivo dessa composição, encontrado por Xiao-Hui Liu, de $25,42 \text{ kV}/\text{cm}$, é menor que o observado neste trabalho (LIU, X. 2008).

Isso indica uma diminuição para a polarização remanescente e um aumento para o campo coercitivo. Conforme reportado na literatura, com o aumento do conteúdo de MnO_2 , o campo coercitivo aumentará, pois, o MnO_2 é um dopante que apresenta caracterização com ferroelétrico “duro”. Assim, quando os íons Mn^{2+} substituírem o Fe^{3+} ou os íons Mn^{3+} substituírem o Ti^{4+}

serão criadas vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias ocasionam uma distorção octaédrica do oxigênio, resultando em um efeito de imobilização na reversão dos domínios (LIU, X. 2008). Com isso, o campo coercitivo aumenta, tornando o material “duro”.

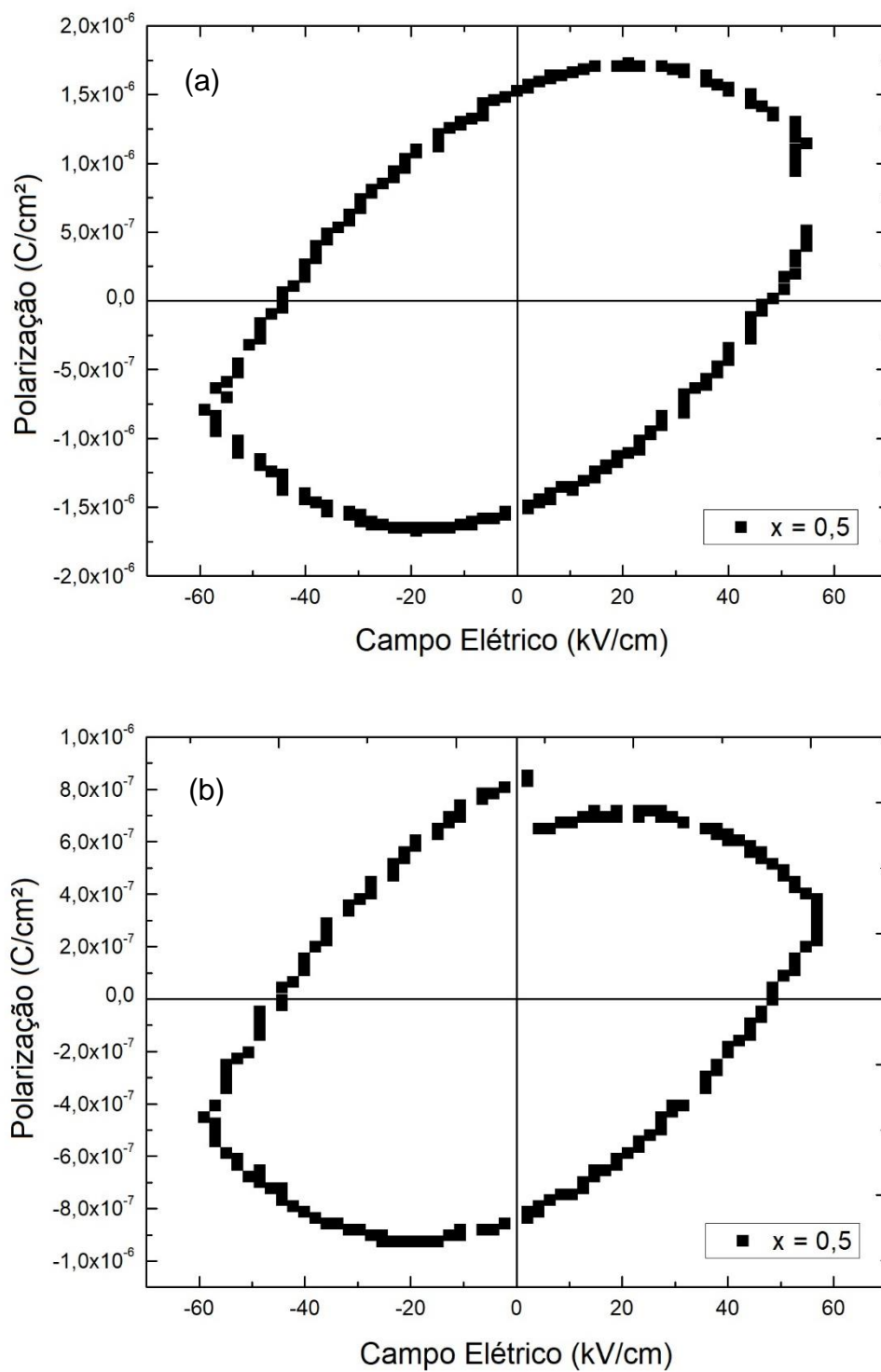


Figura 21 - Polarização (C/cm²) em função do campo elétrico (kV/cm) para a amostra 0,5% a: (a) 50Hz e (b) 100Hz.
Fonte: Autoria própria.

5 CONCLUSÕES

O processo de moagem em altas energias produziu com sucesso soluções sólidas do sistema $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ dopado com manganês. A análise de raios X revelou a formação de uma estrutura perovskita distorcida, com simetria romboédrica semelhante ao do BiFeO_3 puro e a do grupo espacial $R3c$, para todas as composições estudadas. Não foram observadas transformações estruturais, sugerindo que o estado de valência dos íons manganês seja Mn^{3+} , o que é desejado para obter materiais com alta resistividade.

Os materiais dopados apresentaram uma melhora significativa na magnetização, mostrando uma magnetização remanescente máxima de 0,53 emu/g. Essas melhorias estão relacionadas aos efeitos que ocorrem quando os íons Mn^{3+} ocupam sítio B da estrutura perovskita.

As análises de permissividade apresentam uma dependência com a frequência seguindo o modelo de Debye. Com o aumento da temperatura, os mecanismos de condutividade aparecem aumentando o valor da permissividade para as amostras. A amostra pura apresentou dois mecanismos de condutividade, um iniciando a 177 K e outro em 325 K. Para as amostras dopadas um desses mecanismos foi suprimido, aumentando a resistividade e diminuindo as perdas dielétricas.

Com a utilização de manganês como dopante na solução sólida desenvolvida foi possível concluir que a melhoria das propriedades dielétricas ocorre devido a diminuição de vacâncias na composição, o que ocorre em baixas porcentagens de dopagem. Porém, com o aumento de dopagem, a concentração de vacâncias aumenta notavelmente devido a substituição de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ por $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Isso ocasiona um aumento da condutividade CA e age favorecendo a ocorrência de defeitos, prejudicando a densificação dos corpos cerâmicos. Portanto, os íons Mn desempenharam um papel decisivo na melhoria do isolamento elétrico da solução sólida estudada.

REFERÊNCIAS

ATOU, T. CHIBA, H. OHYAMA, K. YAMAGUCHI, Y. SYONO, Y. **Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO₃**. Journal of Solid State Chemistry 145, p. 639 - 642, 1999.

BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. Oxford University Press, 2001.

BOCHENEK, D. GUZDEK, P. **Ferroelectric and magnetic properties of ferroelectromagnetism PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 p. 369 - 374, 2011.

BUSCHOW, K. H. J. BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Kluwer Academic Publishers, 2004.

CALLISTER, Jr., William D., 1940 – **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CATALAN, G.; SCOTT, J. F. **Physics and applications of bismuth ferrite**. Advanced Materials, v. 21, n.24, p. 2463-2485, 2009.

CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

CHEN, J. CHENG, J. **Enhanced thermal stability of lead-free high temperature 0.75BiFeO₃-0.25BaTiO₃ ceramics with excess Bi content**. J. Alloys and Compd. 589, 115-119, 2014.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**, Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

EERENSTEIN, W. MATHUR, SCOTT, J. **Multiferroic and magnetoelectric materials**. Nature 442, p. 759 - 765, 2006.

FANG, T.-T.; TSAY, J. -D. **Effect of pH on the Chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior**. Journal of the American Ceramic Society, v. 84, p. 2475 – 2478, July 2001.

FIEBIG, M. **Revival of the magnetoelectric effect.** J. Phys. D: Appl. Phys., 2005.

GARANHANI, Francisco José. **Estudo do magnetismo de filmes finos multicamadas baseados em ligas níquel-cobre e antiferromagnetos de anisotropia cúbica.** Tese (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo, 2015.

GERBASI, R. B. Z. **Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$.** 2012. 160 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2012.

GLAZER, A. M. **The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites.** Acta Crystallographica Section B, 28, 3384-3392, 1972.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.** Skrifter Norske Videnskaps, Akad, Oslo, 1926.

GOTARDO, Ricardo A. M. **Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos.** 2011. 156 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2011.

GOTARDO, R. A. M. ALONSO, R. S. ROSSO, J. M. SILVA, D. SANTOS, G. SILVA, K. COTICA, L. F. SANTOS, I. A. GUO, R. BHALLA, A. **Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped $0.9\text{BiFeO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ Compositions.** Ferroelectrics, 2018.

GOTARDO, R. A. M. SILVA, E. F. R. MONTANHER, D. Z. SANTOS, G. M. SILVA, K. L. CÓTICA, L. F. SANTOS, I. A. GUO, R. and BHALLA, A. S. **Improved Magnetic Properties and Structural Characterizations in Mn Doped $0.9\text{BiFeO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ Compositions.** Scripta Mater. 130, 161-164, 2017.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental.** 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009.

HAERTLING, G. H. **Ferroelectric Ceramics: History and Technology.** Journal of the american ceramic society, v 82, p. 797 – 818, 1999.

HIGUCHI, T. SAKAMOTO, W. ITOH, N. SHIMURA, T. HATTORI, T. and YOGO, T. **Valence state of Mn-Doped BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics probed by soft X-ray absorption spectroscopy.** Appl. Phys. Express, 011502, 2008.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids.** [S.l.]: Elsevier Academic Press, 2004.

KIM, J. S. CHEON, C. LEE, C. and JANG, P. **Weak ferromagnetism in the ferroelectric BiFeO₃-ReFeO₃-BaTiO₃ solid solutions (Re=Dy,La).** J. Appl. Phys. 96, 468, 2004.

KIMURA, T. GOTO, T. SHINLANI, H. ISHIZAKA, K. ARIMA, T. TOKURA, Y. **Magnetic control of ferroelectric polarization.** Nature, v. 55, p. 426, 2003.

KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido.** Rio de Janeiro: LTC, 2013.

LIU, X. XU, Z. QU, S. WEI, X and CHEN, J., **Ferroelectric and ferromagnetic properties of Mn-doped 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ solid solution.** Ceram. Int. 34, 797-801 (2008).

LEBEUGLE, D. COLSON, D. **Roomtemperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals.** Physical Review B, v. 76, 2007.

MANSUR, H. S. **Técnicas de caracterizações de materiais,** cap.7, 2008.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications.** 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2003.

MUNIR, Z. A., ANSELMINI-TAMBURINI, U. **The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials:** A review of spark plasma sintering method. Journal of materials science, v. 41, p. 763-777, February, 2006.

PARK, P.A. HUR, N. SHARMA, J. S. AHN, S. **Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields.** Nature 429, p. 392 - 395, 2004.

ROJAC, T., BENCAN, A., MALIC, B., TUTUNCU, G., JONES, J. L., DANIELS, J. E., DAMJANOVIC. D. **BiFeO₃ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical properties**, Journal of the American Ceramic Society, vol. 97 (7), pp. 1993–2011, 2014.

SCHMID, H. **Multi-ferroic magnetoelectrics**. Ferroelectrics, v. 162, p. 317 - 338, 1994.

SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**. Cerâmica, v. 44, n. 220, 1998.

SILVA, Roney Carlos. **Mecanismos de condução e relaxação elétrica em cerâmicas multiferróicas de Pb(Fe₂ /3W1 /3)O₃ e Pb(Fe1 /2n b1 /2)O₃**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2013.

SILVA, Rosivaldo Xavier. **Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Maranhão, 2015.

SILVEIRA, L. G. D., ALVES, M. F. S. CÓTICA, L. F. GOTARDO, R. A. M. **Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramis**. Elsevier – Materials Research Bulletin, v. 48, p. 1772 – 1777, 2013.

SOUZA, I. A. **Propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas dos materiais cerâmicos Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{1-y}Sn_y)O₃**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, 2006.

SPALDIN, N. A. FIEBIG, M. **The renaissance of magnetoelectric multiferroics**. Science, v. 309, p. 391 – 392, 2005.

TROMBINI, V. PALLONE, E.M.J.A. **Spark Plasma Sintering of Al₂O₃ – ZrO₃ composites**. Ceramics, v. 53, n. 325, 2007.

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Sistema de Bibliotecas. **Normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Curitiba: UTFPR, 2009.

VENEVTSSEV, Y. N. GAGULIN, V. V. **Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides**. Ferroelectrics, v. 73, p. 23 – 31, 1994.

VINOTHINI, V, SINGH. P., BALASUBRAMANIAN. M, **Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method.** Ceramics International, v. 32, p. 99-103, 2006.

WANDERLEY, J. B. M. BORGES, F. M. M. RIBEIRO, J. P. **Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M=Co ou Mn) com gelatin como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva.** Cerâmica, v. 59, p. 156-159, 2013.

WANG, J. NEATON, J. B. ZHENG, H. NAGARAJAN, V. OGALE, S. B. LIU, B. VIEHLAND, D. VAITHYANATHAN, V. SCHLOM, D. G. WAGHMARE, U. V. SPALDIN, N. A. RABE, K. M. WUTTIG, M. and RAMESH, R. **Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures.** Science, v. 299, p. 1719–1722, 2003.

WANG, K.; LIU, J.; REN, Z. **Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders.** Advances in Physics, v. 58, p.321-448.

WANG, K. F. LIU, J. M. REN, Z. F. **Coexistence of magnetic and ferroelectric behaviors of pyrochlore $\text{HO}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.** Journal of applied physics, v. 106, 2009.

WOODWARD, P. M. KING, G. **Cation ordering in perovskites.** Journal of materials chemistry, v. 20, p. 5785-5796, 2010.

YOUNGQUAN, G. XIAO, P. **Critical roles of Mn-ions in enhancing the insulation, piezoelectricity and multiferroicity of BiFeO_3 -based lead-free high temperature ceramics.** Chemistry C, 3, 2015.