UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PAOLA VIEIRA ALVES SILVA

SÍNTESE E INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS NO SISTEMA $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ DOPADO COM MANGANÊS E CROMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CORNÉLIO PROCÓPIO
2020

PAOLA VIEIRA ALVES SILVA

SÍNTESE E INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS NO SISTEMA $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ DOPADO COM MANGANÊS E CROMO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Cornélio Procópio.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S586 Silva, Paola Vieira Alves

Síntese e investigações estruturais e magnéticas no sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ dopado com manganês e cromo / Paola Vieira Alves Silva. – 2020.
76 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. 74-76.

1. Ferroeletricidade. 2. Ferromagnetismo. 3. Manganês. 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

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Cornélio Procópio
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Título da Dissertação Nº 042:

"Síntese E Investigações Estruturais E Magnéticas No Sistema $BaTiO_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ Dopado Com Manganês E Cromo".

Por

Paola Vieira Alves Silva

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 14h00 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. João Roberto Sartori Moreno
(UTFPR-CP)

Prof. Dr. Ailton da Silva Ferreira
(IFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Ricardo Augusto Mascarello Gotardo pelo suporte, paciência e disponibilidade ao longo dos últimos 5 anos que trabalhamos juntos e agradeço também à banca por aceitar o convite para participar da minha defesa.

À minha família, amigos e colegas do mestrado que me deram muito apoio, em especial a Raquel Alonso.

Às Universidades Tecnológicas Federais do Paraná (Câmpus Londrina e Cornélio Procópio) por proporcionarem a estrutura necessária para realização do trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá por conceder os equipamentos as análises magnéticas e moleculares.

RESUMO

SILVA, Paola Vieira Alves. **Síntese e investigações estruturais e magnéticas no sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ dopado com manganês e cromo.** 2020. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2020.

A presente dissertação propõe tornar o Titanato de Bário ($BaTiO_3$) um material multiferróico magnetoelétrico através da substituição de 30% de titânio por ferro. Materiais multiferróicos magnetoelétricos apresentam ferroeletricidade e também propriedades magnéticas e há um aumento em pesquisas destes materiais. Visto que poderão contribuir com o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais que estão presentes em quase todos os aspectos da tecnologia moderna, devido a possibilidade de controle mútuo das propriedades ferroelétricas através da aplicação de campos magnéticos e vice-versa. Foram sintetizadas pelo método de reação do estado sólido amostras de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, dopadas com diferentes porcentagens de manganês e cromo, elementos estes escolhidos para ocupar as lacunas que surgem pelos defeitos causados na substituição do titânio por ferro e aumentar a ferroeletricidade do material. As amostras foram calcinadas a 1100 ºC por 5 horas em um forno mufla e, em seguida, foram aplicadas as seguintes técnicas de caracterização: Difração de raios X, que possibilitou verificar as estruturas cristalinas e os parâmetros de rede; histerese magnética que permitiu verificar as propriedades magnéticas e; espectroscopia no infravermelho que investigou as propriedades moleculares. Além disso, foram calculados os valores de volume da célula unitária e densidade, onde os valores foram comparados com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*).

ABSTRACT

SILVA, Paola Vieira Alves **Synthesis and structural and magnetic investigations in the system $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ doped with manganese and chromium.** 2020. 76f. Dissertation (Master's Degree in Mechanical Engineering) – Mechanical Engineering Postgraduate Program, Federal Technological University of Paraná, Cornélio Procópio, 2020.

The present dissertation proposes to make Barium Titanate ($BaTiO_3$) a magnetoelectric multiferroic material by replacing 30% titanium with iron. Magnetoelectric multiferroic materials have ferroelectricity as well as magnetic properties and there is an increase in research on these materials as they may contribute to the development of multifunctional devices that are present in almost every aspect of modern technology due to the possibility of mutual control of ferroelectric characteristics with application of magnetic fields and vice versa. The samples were synthesized by the solid-state method. $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ samples was doped with different percentages of manganese and chromium, these elements chosen to be filled as gaps that arise from the damage caused by the replacement of titanium with iron and increase the ferroelectricity of the material. The samples were calcined at 1100 ºC for 5 hours in a muffle furnace and the following characterization techniques were applied: X-ray diffraction, which allowed to verify the crystal structures and lattice patterns; magnetic hysteresis that allowed to verify as magnetic properties and; infrared spectroscopy which investigated as molecular properties. In addition, the unit cell volume and density values were calculated, where the values were compared with the JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) database.

LISTA DE ABREVIAÇÕES

$BaTiO_3$ – Titanato de Bário

$BaCO_3$ – Carbonato de Bário

TiO_2 – Dióxido de Titânio

CO_2 – Dióxido de Carbono

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro (III)

Mn_2O_3 – Óxido de Manganês (III)

Cr_2O_3 – Óxido de Cromo (III)

KBr – Brometo de Potássio

BTFO – $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$

DRX – Difração de raios X

VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*

JCPDS – *Joint Committee for Powder Diffraction Studies*

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UEM – Universidade Estadual de Maringá

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária de $BaTiO_3$ em perspectiva isométrica e vista lateral de uma das faces 15
Figura 2 - Ciclo de histerese para um material ferroelétrico ideal 16
Figura 3 - Modelo esquemático de estruturas para o $BaTiO_3$ de acordo com a sua direção de polarização 17
Figura 4 - Efeito da aplicação de tensão mecânica na polarização de um material piezoelétrico: a) ausência de tensão e de polarização; b) presença de tensão e ausência de polarização; c) presença de tensão e de polarização 18
Figura 5 - Acelerômetro piezoelétrico 19
Figura 6 - Ordenamentos magnéticos (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético 21
Figura 7 - Curva de histerese magnética para um material ferro ou ferrimagnético .. 22
Figura 8 - Relação entre os materiais multiferróicos e magnetoelétricos 23
Figura 9 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com a indicação da concentração de Fe 25
Figura 10 - Curvas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente para o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 7%, 30% e 70% 26
Figura 11 - Curvas de histerese magnética para as amostras de $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0 e 30% em temperatura ambiente 27
Figura 12 - Difratogramas das amostras de $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com a) x = 0; e b) 30% .. 27
Figura 13 - Difratograma do sistema $Ba_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ com x = 70%, 30%, 15%, e 7% e também do sistema $BaTi_{0,93}Fe_{0,07}O_3$ 28
Figura 14 - Curvas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente para os sistemas de $BaTiO_3$ com substituição de 7% de ferro nos sítios A e B 29
Figura 15 - Curvas de histerese magnética para as amostras de $Ba_{(1-x)}Fe_xTi_{(1-y)}Mn_yO_3$ com x e y = 0 e 0,005 em temperatura ambiente 30
Figura 16 - Difratogramas das amostras de BTO, BTMO, BFTMO e BFTO 31
Figura 17 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5% e 10% 32
Figura 18 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5%; e 10% 33

Figura 19 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% e 10%.....34
Figura 20 - Curvas de magnetização em temperatura ambiente do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% e 10%. 35
Figura 21 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....38
Figura 22 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector 40
Figura 23 - Difratograma para uma amostra policristalina de ferro α 40
Figura 24 - Esquema de representação de um VSM 42
Figura 25 - Curva de histerese do (A) ferro puro e (B) uma liga com 97% de ferro e 3% de silício 43
Figura 26 - Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.....45
Figura 27 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para (A) $PbZrO_3$, (B) $PbTiO_3$ e (C) $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ 47
Figura 28 - Os 14 reticulados de Bravais 49
Figura 29 - Relações entre o espaçamento interplanar (d), os parâmetros de reticulado (a, b, c), os ângulos entre planos (α, β, γ) e os planos (h k l).....50
Figura 30 - Gráfico com a programação do forno mufla na calcinação das amostras 54
Figura 31 - Difratograma do $BaTiO_3$ tetragonal sintetizado a 1150 ºC 56
Figura 32 - Difratogramas das amostras de BTFO sintetizadas.....57
Figura 33 - Difratogramas com aproximação das amostras de BTFO sintetizadas...58
Figura 34 - Difratogramas com aproximação das amostras de BTFO sintetizadas...59
Figura 35 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ dopado com diferentes quantidades de cromo e manganês.64
Figura 36 - Espectro de infravermelho a temperatura ambiente das amostras sintetizadas 68
Figura 37 - Espectro de infravermelho a temperatura ambiente das amostras sintetizadas aproximado.....69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas molares dos elementos e seus compostos utilizados no balanço estequiométrico da reação para a sintetização do $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ 52
Tabela 2 - Massas dos precursores para vinte gramas de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ calculadas estequiometricamente 53
Tabela 3 - Concentrações dos dopantes Mn_2O_3 e Cr_2O_3 nas amostras de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ 53
Tabela 4 - Parâmetros de rede a, b e c do $BaTiO_3$ tetragonal..... 60
Tabela 5 - Parâmetros de rede a, b e c com estrutura do tipo tetragonal das amostras sintetizadas 60
Tabela 6 - Parâmetros de rede a, b e c com estrutura do tipo hexagonal das amostras sintetizadas 61
Tabela 7 - Volume da célula unitária das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo tetragonal..... 61
Tabela 8 - Volume da célula unitária das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo hexagonal 62
Tabela 9 - Densidade teórica das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo tetragonal 62
Tabela 10 - Densidade teórica das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo hexagonal..... 63
Tabela 11 - Valores de magnetização remanescente das amostras sintetizadas 65
Tabela 12 - Valores de campo magnético coercitivo das amostras sintetizadas..... 65
Tabela 13 - Números de onda das amostras sintetizadas de BTFO 69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVO GERAL 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14
3 REVISÃO DE LITERATURA 15
3.1 TITANATO DE BÁRIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E FABRICAÇÃO 15
3.2 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS 20
3.3 TITANATO DE BÁRIO MULTIFERRÓICO 24
4 MATERIAIS E MÉTODOS 37
4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 37
4.1.1 Difração de raios X (DRX) 37
4.1.2 Magnetometria de amostra vibrante 41
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho 44
4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE 48
4.2.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade teórica 48
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 51
4.3.1 Preparação do $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ 51
4.3.2 Preparação das amostras dopadas 53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 56
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 56
5.2 PARÂMETROS DE REDE, VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA E DENSIDADE TEÓRICA 59
5.3 HISTERESE MAGNÉTICA 64
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO 67
6 CONCLUSÕES 72
REFERÊNCIAS 74

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas de Titanato de Bário ($BaTiO_3$) vêm sendo amplamente estudadas para aplicações tecnológicas como transdutores, atuadores, sensores (CHAISAN, 2007), capacitores, termistores de alta permissividade e aplicações em memórias (ALVES, 2012). Contudo, todas as propriedades que fazem o $BaTiO_3$ ser um excelente material na construção desses dispositivos podem ser afetadas por vários fatores como, tamanho de grão, estrutura cristalina, pureza, densidade e outros. Estes fatores podem ser diretamente controlados pela maneira que o material é produzido (CHAISAN, 2007).

Dessa forma são comuns pesquisas com $BaTiO_3$ dopados ou com substituições por outros elementos, pois cada elemento químico adicionado ao $BaTiO_3$ pode alterar suas propriedades. A dopagem ou substituição com ferro, por exemplo, tornará o material em multiferróico magnetoelétrico, ou seja, ele apresentará ferroeletricidade e também propriedades magnéticas. Há um aumento em pesquisas de materiais multiferróicos magnetoelétricos, uma vez que poderão contribuir com o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais que estão presentes em quase todos os aspectos da tecnologia moderna, devido a possibilidade de controle mútuo das propriedades ferroelétricas através da aplicação de campos magnéticos e vice-versa (SPALDIN; FIEBIG, 2005).

Nesta presente dissertação foi feita a substituição de parte do titânio por ferro no $BaTiO_3$, onde x é igual a 30% no sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ para torná-lo um material multiferróico magnetoelétrico. Porém, com a inserção do ferro no $BaTiO_3$ é comum surgirem defeitos de lacuna na obtenção do balanço estequiométrico devido ao fato do ferro possuir valência 3^+ e o titânio valência 4^+. Para minimizar este defeito, algumas amostras foram dopadas com diferentes porcentagens de manganês, visto que este elemento magnético possui múltiplas valências e pode ocupar as posições de defeitos na rede, diminuindo a condutividade iônica (GOTARDO et al, 2018). Além disso, algumas amostras foram dopadas com diferentes porcentagens de cromo para aumentar a ferroeletricidade do material. O cromo no $BaTiO_3$ é conhecido por substituir o titânio no sítio B (LU; LIANG, 2018), afinal o raio iônico do Cr^{3+} (0, 63 Å) é muito semelhante ao do Ti^{4+} (0,60 Å), o que pode auxiliar na difusão do cromo no sítio

do titânio sem nenhuma perturbação estrutural (AVINASH et at, 2019). Os raios iônicos do cromo com valências 4^+ e 5^+ também são muito próximos ao do titânio 4^+ e somente o cromo com valências 2^+ e 6^+ podem ser considerados como dopantes inexistentes na rede da estrutura perovskita devido à incompatibilidade de valência, portanto o cromo no $BaTiO_3$ usualmente existe nos estados de valência 3^+, 4^+ e 5^+ (LU; LIANG, 2018).

Dessa forma, nesta dissertação o $BaTiO_3$ foi sintetizado com uma substituição de 30% do titânio por ferro para transformá-lo em um material multiferróico magnetoelétrico. Além disso, as amostras foram dopadas com diferentes porcentagens de manganês para que os defeitos de lacuna fossem minimizados e cromo para que fosse intensificada a ferroeletricidade do material. Foram observados os efeitos estruturais, magnéticos e moleculares das amostras que serão exibidos no capítulo referente aos resultados e discussões.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos da dissertação: geral e específicos. Enquanto que no capítulo 3, é apresentada uma revisão de literatura com conteúdo referente às propriedades, aplicações e síntese do $BaTiO_3$, bem como a definição e tipos de materiais multiferróicos existentes. No capítulo 4, foram abordados os conceitos relacionados às técnicas de caracterização utilizadas no trabalho e os materiais e métodos empregados na síntese das amostras. No capítulo 5, foram apresentados os resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho (difração de raios X, magnetização e espectroscopia no infravermelho) e também das técnicas de análise utilizadas (cálculo dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade). Por fim, no capítulo 6, foram exibidas as conclusões da presente dissertação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da dissertação é sintetizar por reação do estado sólido o sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ dopado com diferentes porcentagens de manganês e cromo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da dissertação são caracterizar as estruturas dos materiais através dos ensaios de difração de raios X (DRX), estudar a influência de cada dopante nas propriedades magnéticas dos materiais através da realização do ensaio de histerese magnética, e por fim, analisar como cada dopante interferiu nas ligações químicas do sistema através da espectroscopia no infravermelho.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TITANATO DE BÁRIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E FABRICAÇÃO

O $BaTiO_3$ é um material cerâmico que possui propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas (ALVES, 2012). São denominados ferroelétricos todos os materiais que podem apresentar uma polarização mesmo na ausência de um campo elétrico (PADILHA, 2000). Esta polarização está associada à falta de um centro de simetria, fazendo com que dipolos existentes não se anulem, originando dipolos elétricos permanentes (ESTEVAM, 2008). É possível identificar esta falta do centro de simetria na Figura 1, onde o átomo de Ti^{4+} está levemente deslocado da posição central.

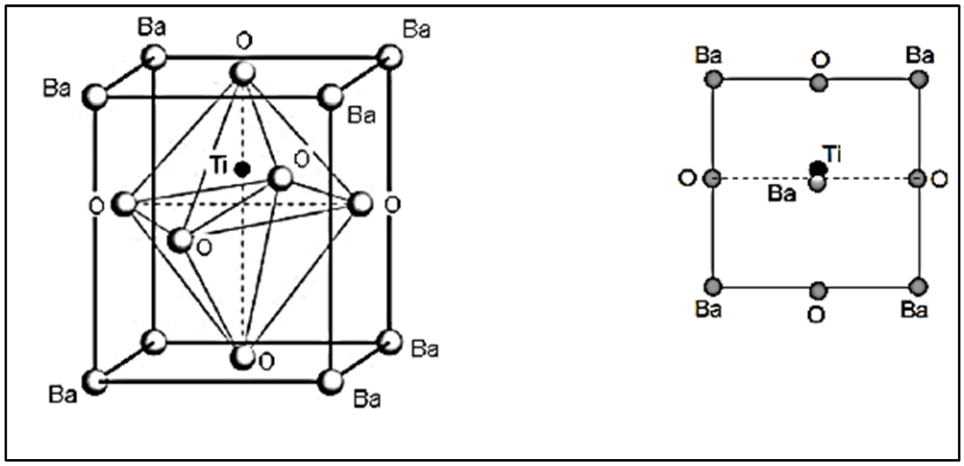

Figura 1 - Célula unitária de $BaTiO_3$ em perspectiva isométrica e vista lateral de uma das faces
Fonte: Estevam (2008, p. 24)

O momento de dipolo do $BaTiO_3$ é resultado do deslocamento dos íons O^{2-} e Ti^{4+} das suas posições simétricas. Os íons de O^{2-} estão próximos, porém ligeiramente abaixo dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon de Ti^{4+} está deslocado acima do centro da célula unitária, conforme ilustrado na Figura 1. Dessa forma, o momento de dipolo iônico permanente está associado à célula unitária (ESTEVAM, 2008).

Todos os materiais ferroelétricos apresentam uma temperatura de transição de fase, chamada de temperatura de Curie, na qual material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser paraelétrico. Materiais paraelétricos são aqueles em que a polarização só ocorre na presença de um campo elétrico e quando o campo é retirado, a polarização volta a ser nula. A temperatura de Curie do $BaTiO_3$ é de 120 ºC, portanto ele é ferroelétrico abaixo de 120 ºC e paraelétrico acima desta temperatura (ALVES, 2012).

É importante lembrar que os materiais ferroelétricos podem ter sua polarização invertida com a aplicação de um campo elétrico externo (ALVES, 2012). Quando o campo elétrico externo é aplicado, os materiais ferroelétricos exibem um efeito de histerese da polarização que pode ser visualizado na Figura 2 onde a curva é denominada ciclo de histerese (OLADEINDE, 2010).

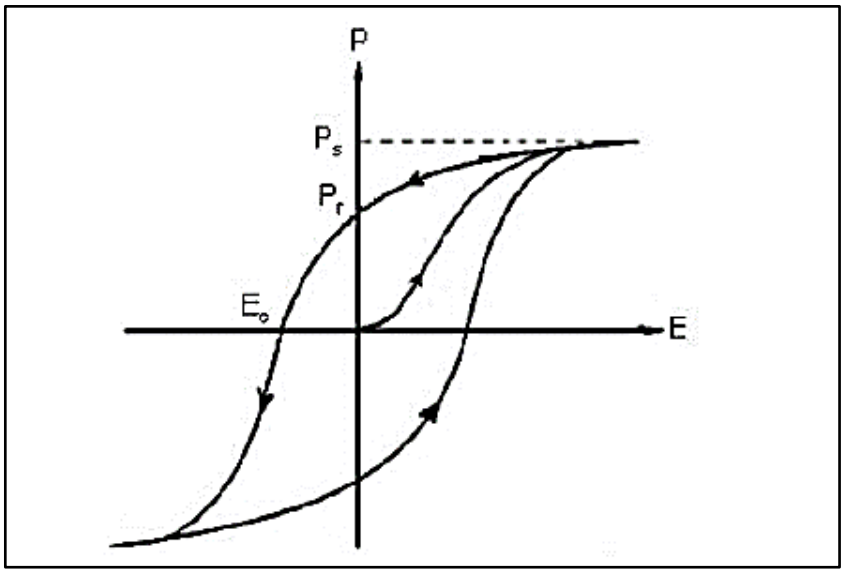

Figura 2 - Ciclo de histerese para um material ferroelétrico ideal
Fonte: Gotardo (2011, p. 30)

Os momentos de dipolo dos materiais ferroelétricos tendem a se orientar na direção do campo elétrico aplicado, aumentando a polarização, até que o campo atinja uma determinada intensidade onde todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção desse campo. Esta situação é chamada de polarização de saturação (P_s). Quando há a remoção do campo elétrico, a maior parte dos dipolos permanece na orientação que foi imposta a eles, criando uma polarização remanescente (P_r). Para que haja uma reorientação desses dipolos em uma diferente direção, é necessário

reverter o sentido do campo elétrico, com uma intensidade suficiente para que a polarização se anule (E_c). Aumentando continuamente o campo elétrico, a polarização de saturação é novamente atingida e o ciclo de histerese é completado, revertendo novamente o campo elétrico (GOTARDO, 2011).

O $BaTiO_3$ possui uma estrutura do tipo perovskita, com fórmula estequiométrica ABX_3, onde o sítio A é ocupado pelo cátion metálico Ba^{2+}, o sítio B é ocupado pelo cátion metálico Ti^{4+} e o sítio X é ocupado pelo ânion não metálico O^{2-} (LEONEL, 2010). Quando acima de 120 ºC, o $BaTiO_3$ possui uma estrutura cristalina do tipo cúbica, entre 0 ºC e 120 ºC sua estrutura é do tipo tetragonal, com o deslocamento do íon Ti^{4+} na direção [001], já entre -90 ºC e 0 ºC, o $BaTiO_3$ apresenta uma estrutura do tipo ortorrômbica, com o deslocamento do íon Ti^{4+} na direção [011], e quando abaixo de -90 ºC, possui uma estrutura do tipo romboédrica, havendo um deslocamento do íon Ti^{4+} na direção [111]. Estes deslocamentos do íon de Ti^{4+} são atribuídos à uma variação do momento de dipolo espontâneo quando há uma mudança de temperatura e não pela aplicação de um campo elétrico, todos os cristais que possuem essa propriedade são chamados de piroelétricos (ALVES, 2012). Pode-se visualizar a piroeletricidade do $BaTiO_3$ na Figura 3.

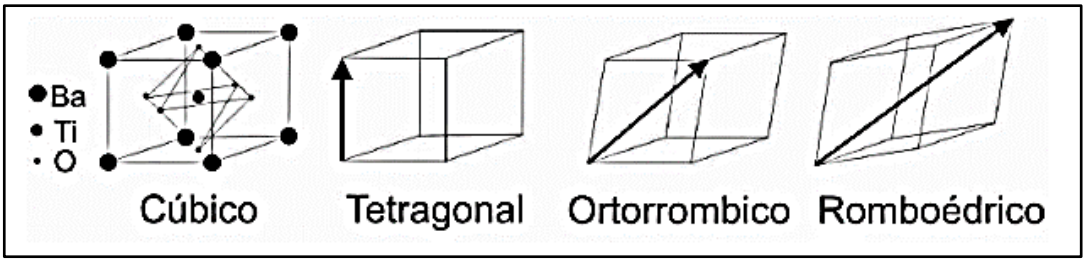

Figura 3 - Modelo esquemático de estruturas para o $BaTiO_3$ de acordo com a sua direção de polarização
Fonte: Alves (2012, p. 22)

Além de ferroelétrico e piroelétrico, o $BaTiO_3$ também é piezoelétrico. Um material é dito piezoelétrico quando a polarização pode ser induzida através da aplicação de tensões externas, visto que quando a tensão é aplicada, é gerado um campo elétrico. Quando o sinal da tensão é invertido, por exemplo de compressão para tração, a direção do campo elétrico também é invertida (PADILHA, 2000). Pode-se observar o fenômeno da piezoeletricidade na Figura 4.

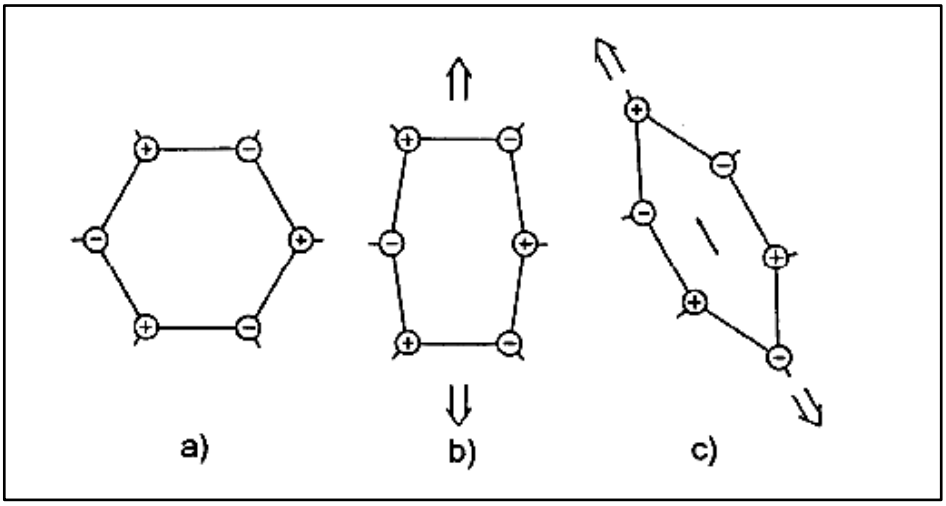

Figura 4 - Efeito da aplicação de tensão mecânica na polarização de um material piezoelétrico: a) ausência de tensão e de polarização; b) presença de tensão e ausência de polarização; c) presença de tensão e de polarização
Fonte: Padilha (2000, p. 284)

Quando não há tensão e polarização no material piezoelétrico, não há deslocamento dos íons, como na Figura 4 a), já quando há a presença de uma tensão, porém a ausência de polarização, os íons são deslocados, mas não há a geração de um campo elétrico, conforme ilustrado na Figura 4 b). Quando há a presença de tensão e de polarização, os íons são deslocados e há a geração do campo elétrico, como pode ser visto na Figura 4 c) (PADILHA, 2000).

Os materiais piezoelétricos são comumente utilizados como transdutores, onde convertem energia elétrica em deformação mecânica ou deformação mecânica em energia elétrica. São usados por exemplo em microfones e acelerômetros, muito utilizados na Engenharia Mecânica para a análise de vibrações de equipamentos (PADILHA, 2000). O diagrama de funcionamento de um acelerômetro do tipo piezoelétrico pode ser visualizado através da Figura 5.

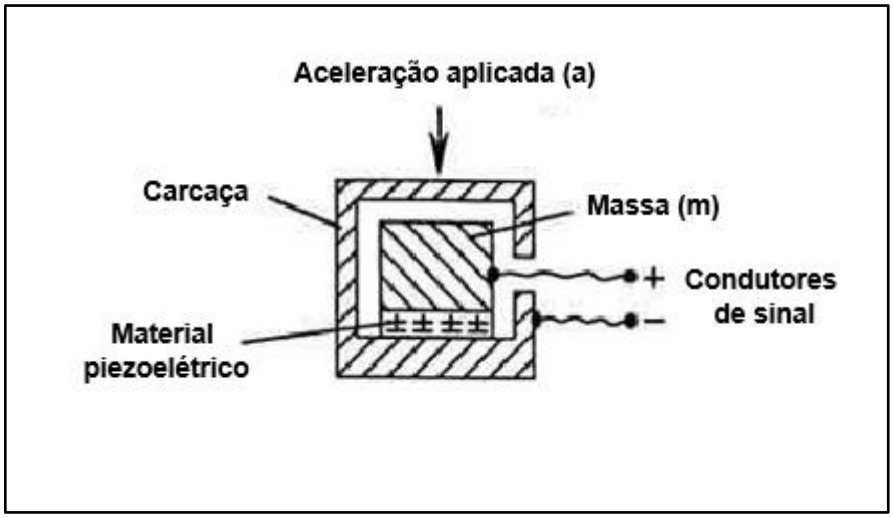

Figura 5 - Acelerômetro piezoelétrico
Fonte: Adaptado de Almeida (2014)

O princípio de funcionamento dos acelerômetros piezoelétricos baseia-se na segunda lei de Newton, onde a massa (m) no interior do dispositivo comprime o material piezoelétrico gerando um sinal de saída que é proporcional à força de compressão e consequentemente à aceleração aplicada (a) em que a massa foi submetida através da vibração do equipamento, podendo assim realizar uma manutenção do tipo preditiva, a fim de analisar em qual componente do equipamento está havendo uma vibração além do comum (MEDEIROS, 2014).

O $BaTiO_3$ possui diversas outras aplicações tecnológicas como atuadores, termistores de permissividade, sensores, capacitores e também aplicações em memórias (ALVES, 2012). Uma vantagem na utilização dos materiais ferroelétricos na fabricação de capacitores é a sua alta constante dielétrica, dessa forma os capacitores podem ser muito menores que os fabricados com outros materiais dielétricos (PADILHA, 2000).

Existem vários métodos de obtenção do $BaTiO_3$ como os métodos químicos sol-gel, hidrotérmico, moagem em altas energias, entre outros. Nesse trabalho será tratado sobre o método físico de síntese por reação do estado sólido ou mistura de óxidos, escolhido devido ao seu baixo custo.

No sentido químico, a palavra síntese significa a preparação de um composto a partir de substâncias simples, que o compõem ou a partir de compostos de fórmulas mais simples (BUENO, 2000). A síntese por reação do estado sólido consiste na reação entre os precursores do material a ser preparado, no caso do $BaTiO_3$ os

precursores são o Carbonato de Bário ($BaCO_3$) e o Dióxido de Titânio (TiO_2), onde estes são misturados em um recipiente plástico juntamente com água ou álcool e esferas de moagem. Em seguida, o “gel” é levado a um moinho por um tempo controlado. Passa por uma secagem a fim de eliminar o líquido e é calcinado em temperatura adequada, obtendo assim o material desejado em pó, eliminando também o gás carbônico (CARMO, 2011).

Quando necessário, os ciclos repetidos de moagem e calcinação são realizados para atingir a reação do estado sólido. É fundamental que a calcinação ocorra em temperaturas relativamente elevadas, próximas aos pontos de fusão dos componentes (SEGAL, 1997). Esta técnica também requer que as partículas estejam em contato efetivo e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, a fim de se obter um produto final quimicamente homogêneo (CARMO, 2011).

O método de reação por estado sólido possui algumas desvantagens, como formação de fases indesejáveis e grandes tamanhos de grãos, principalmente quando óxidos dopantes são inseridos em quantidades pequenas durante a síntese. Podem também ser introduzidas impurezas químicas durante a redução do tamanho de partícula por moagem. As vantagens do método de síntese por reação do estado sólido são o baixo custo de produção em escala industrial e a disponibilidade dos precursores. (SEGAL, 1997).

Na próxima seção, serão abordados os materiais multiferróicos, ou seja, materiais que apresentam mais de uma propriedade ferróica na mesma fase, bem como os tipos de materiais multiferróicos existentes e de que maneira esse trabalho irá tornar o $BaTiO_3$ um material multiferróico magnetoelétrico, ou seja, multiferróicos que apresentam propriedades (anti)ferromagnéticas e ferroelétricas.

3.2 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Multiferróicos são materiais que apresentam mais de uma propriedade ferróica na mesma fase, ou seja, ferromagnetismo e/ou ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade. A definição de materiais multiferróicos pode ainda ser ampliada para incluir materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (GOTARDO, 2011).

É possível classificar os materiais quanto ao seu ordenamento magnético. São eles: os diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (PADILHA, 2000). Os diamagnéticos são materiais cujo magnetismo é muito fraco, visto que só permanece enquanto o campo magnético externo está sendo aplicado, na ausência deste campo, os átomos possuem momento nulo. A magnitude do momento magnético induzido pelo campo é pequena e possui direção oposta ao campo aplicado (PADILHA, 2000). Assim como os diamagnéticos, os materiais paramagnéticos possuem uma forma muito fraca de magnetismo e sem aplicação prática. Os átomos possuem momentos magnéticos, porém suas orientações anulam a magnetização resultante. Os dipolos podem ser alinhados na direção do campo magnético aplicado (PADILHA, 2000).

De maneira análoga aos materiais ferroelétricos, os materiais ferromagnéticos apresentam polarização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético e podem ter esta polarização invertida com a aplicação de um campo magnético externo (SILVEIRA, 2015). Também apresentam uma temperatura crítica, denominada Temperatura de Curie, onde acima dela deixam de ser ferromagnéticos e passam a ser paramagnéticos (PADILHA, 2000). É possível visualizar o comportamento os materiais paramagnéticos e ferromagnéticos na Figura 6 (a) e (b), respectivamente.

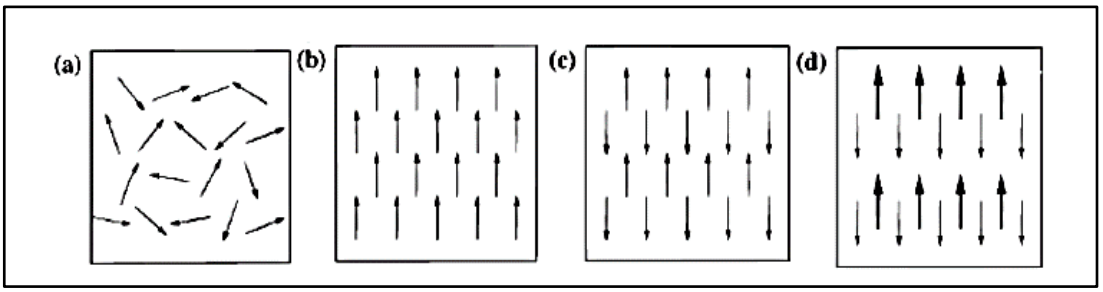

Figura 6 - Ordenamentos magnéticos (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético
Fonte: Gotardo (2011, p. 20)

São ditos antiferromagnéticos os materiais que apresentam o alinhamento dos momentos em direções opostas, onde há um cancelamento total destes momentos, resultando um alinhamento antiparalelo, como pode ser observado na Figura 6 (c) (CALLISTER, 2008).

Alguns materiais cerâmicos podem exibir uma magnetização permanente, chamada de ferrimagnetismo. O que difere dos antiferromagnéticos é que nos materiais ferrimagnéticos o cancelamento dos momentos é incompleto, assim o material possuirá uma magnetização resultante, conforme ilustrado na Figura 6 (d) (SILVEIRA, 2015).

Assim como os materiais ferroelétricos, os materiais ferro e ferrimagnéticos apresentam uma curva de histerese da magnetização em função do campo magnético aplicado (GOTARDO, 2011). É possível visualizar uma curva de histerese magnética para um material ferro ou ferrimagnético na Figura 7.

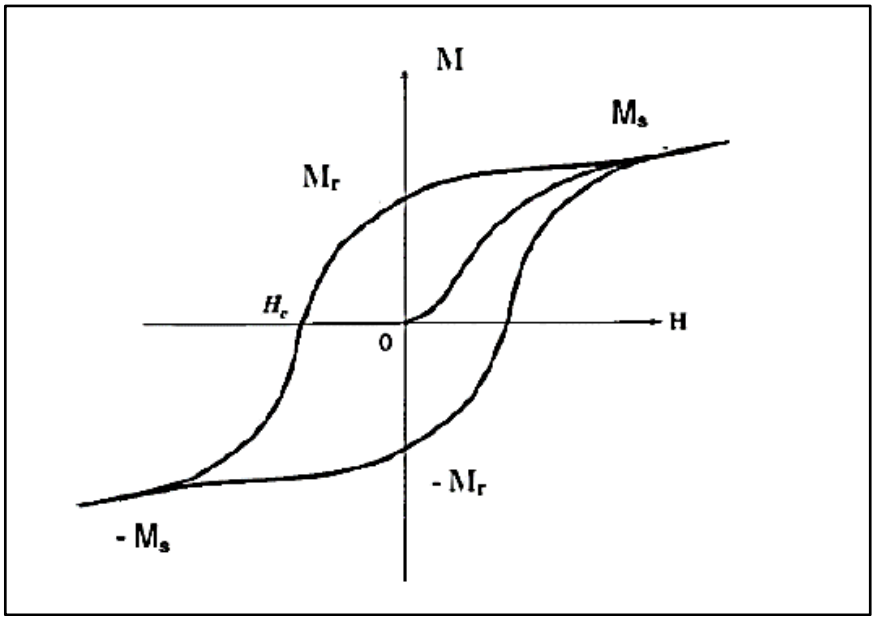

Figura 7 - Curva de histerese magnética para um material ferro ou ferrimagnético
Fonte: Gotardo (2011, p. 20)

Inicialmente o material magnético está desmagnetizado, porém com o aumento do campo magnético, a magnetização sai de zero e vai até o seu valor de saturação (M_s). Em seguida o campo magnético é retirado e a magnetização decresce para (M_r), chamada de magnetização remanescente. É aplicado um campo magnético necessário para anular a magnetização, chamado de campo coercitivo (H_c) e aumentando o campo continuamente, a magnetização de saturação é novamente atingida e o ciclo de histerese pode ser completado, revertendo novamente a

magnetização (GOTARDO, 2011). Pode-se compreender melhor a relação entre os materiais multiferróicos e magnetoelétricos observando a ilustração na Figura 8.

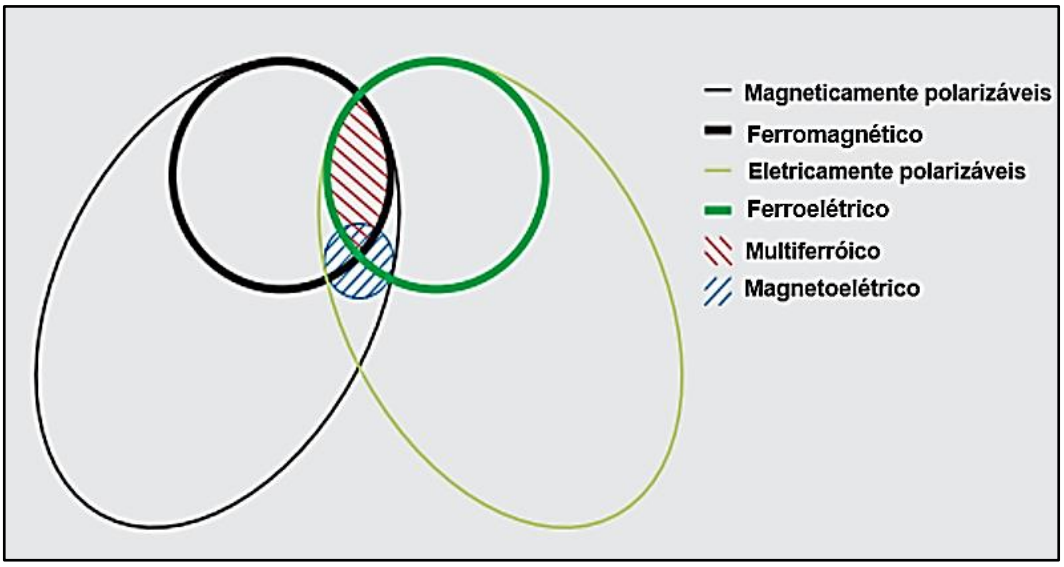

Figura 8 - Relação entre os materiais multiferróicos e magnetoelétricos
Fonte: Adaptado de Gualdi (2010, p. 18)

Percebe-se que os materiais magneticamente e eletricamente polarizáveis formam dois conjuntos que englobam os subconjuntos dos materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. A interseção entre estes dois subconjuntos são os materiais multiferróicos que exibem propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas. Já o subconjunto dos materiais magnetoelétricos está na interseção entre os materiais magneticamente e eletricamente polarizáveis (GUALDI, 2010).

A descoberta do efeito magnetoelétrico ocorreu em 1888 quando o físico Röntgen observou que um material dielétrico ficava magnetizado quando um campo elétrico era aplicado. Em 1905 foi observado o oposto, ou seja, que ocorria uma polarização do dielétrico quando este era submetido a um campo magnético, porém somente entre 1960 e 1961 foram apresentados resultados bem-sucedidos desse fenômeno com as publicações dos experimentos no sistema antiferromagnético Cr_2O_3 (GUALDI, 2010).

Existem diversas incompatibilidades entre a ferroeletricidade e o magnetismo e uma delas é que os ferroelétricos são isolantes e os materiais magnéticos são comumente condutores, dificultando a sintetização de materiais multiferróicos que

sejam isolantes para que o estudo de ambas as propriedades e do acoplamento magnetoelétrico seja possível (GOTARDO, 2011).

Apesar das incompatibilidades e das dificuldades em se obter os materiais multiferróicos magnetoelétricos, muitos pesquisadores já apresentaram resultados com a coexistência de ambas propriedades. A maneira mais simples para a coexistência de ferroeletricidade e magnetismo é sintetizar materiais que contenham separadamente ambas propriedades. Usualmente se misturam materiais que possuam centros não simétricos, fortes respostas dielétricas e ferroelétricas com íons magnéticos (GOTARDO, 2011).

A fim de se obter estruturas perovskitas multiferróicas magnetoelétricas, mistura-se no sítio B íons de metais de transição magnéticos com íons de metais de transição com a camada d vazia, ou seja, substituindo parte dos íons com a configuração d^0 por íons magnéticos, mantendo a estrutura perovskita estabilizada, de forma que os íons magnéticos e os íons com configuração d^0 separadamente possuam ordenamento magnético e ferroelétrico (GOTARDO, 2011).

O $BaTiO_3$ já é um material multiferróico, visto que possui propriedades ferroelétricas e ferroelásticas, portanto o objetivo desse trabalho é torna-lo um material multiferróico magnetoelétrico, ou seja, com propriedades magnéticas e ferroelétricas na mesma fase. Estes materiais causaram um aumento nas pesquisas na área de materiais multiferróicos, uma vez que possuem grande potencial no desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GOTARDO, 2011).

3.3 TITANATO DE BÁRIO MULTIFERRÓICO

Para que fosse definido o valor de x para sintetizar o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ foram estudados diversos artigos a fim de verificar a magnetização e estrutura cristalina das amostras. Nesta seção foram abordados os resultados dos principais artigos que auxiliaram na construção desta dissertação.

Lin et al (2008) sintetizaram por reação do estado sólido o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com temperatura de calcinação de 1000 ºC por 36 horas e x = 7%, 30% e 70%, onde as amostras apresentaram somente a fase hexagonal, como ilustra os difratogramas apresentados na Figura 9.

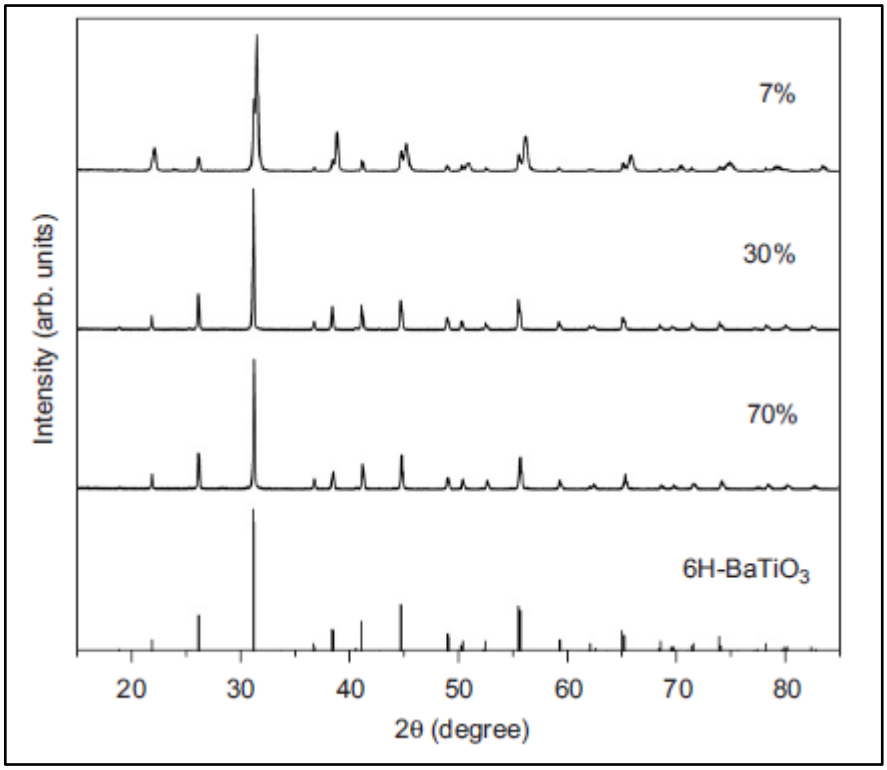

Figura 9 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com a indicação da concentração de Fe
Fonte: Adaptado de Lin et al (2008, p. 692)

Foi detectado em todas as amostras obtidas por Lin et al (2008) o ferromagnetismo em temperatura ambiente, com a magnetização de saturação diminuindo com o aumento de ferro, conforme pode ser observado na Figura 10.

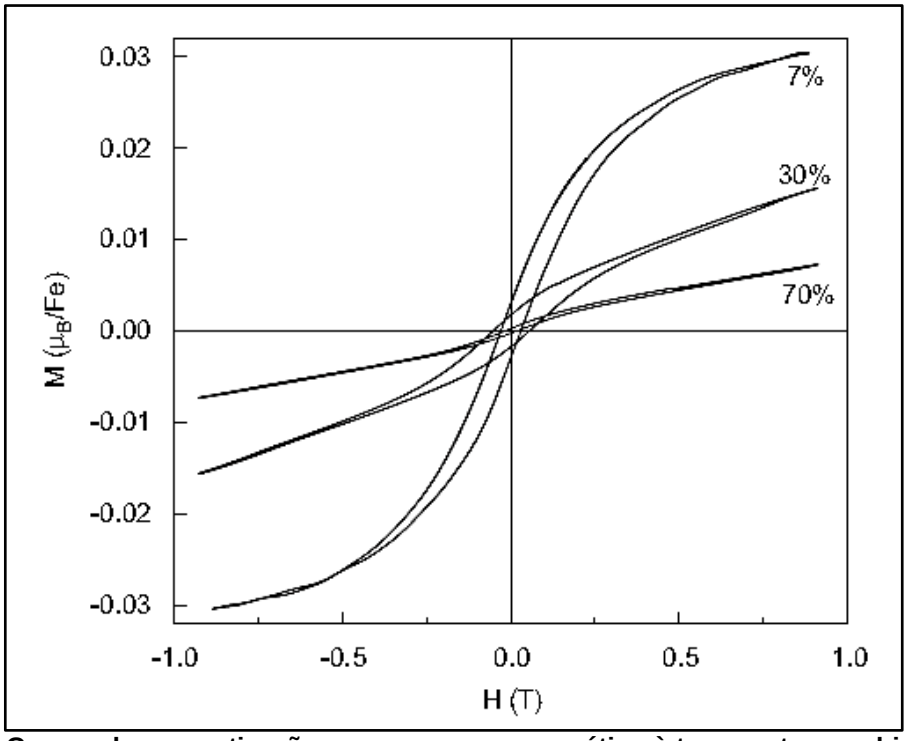

Figura 10 - Curvas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente para o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 7%, 30% e 70%
Fonte: Adaptado de Lin et al (2008, p. 693)

Deka et al (2014), sintetizaram o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 10%, 20% e 30%. Entretanto, somente a amostra com 30% de ferro apresentou ferromagnetismo a temperatura ambiente, o restante das amostras apresentaram um comportamento paramagnético. Assim como os demais trabalhos estudados, todas as amostras se mostraram ferroelétricas, tendo a diminuição da ferroeletricidade com o aumento do ferro. Na Figura 11 são representadas as curvas de magnetização do sistema com x = 0 e 30%, obtido por Deka et al (2014).

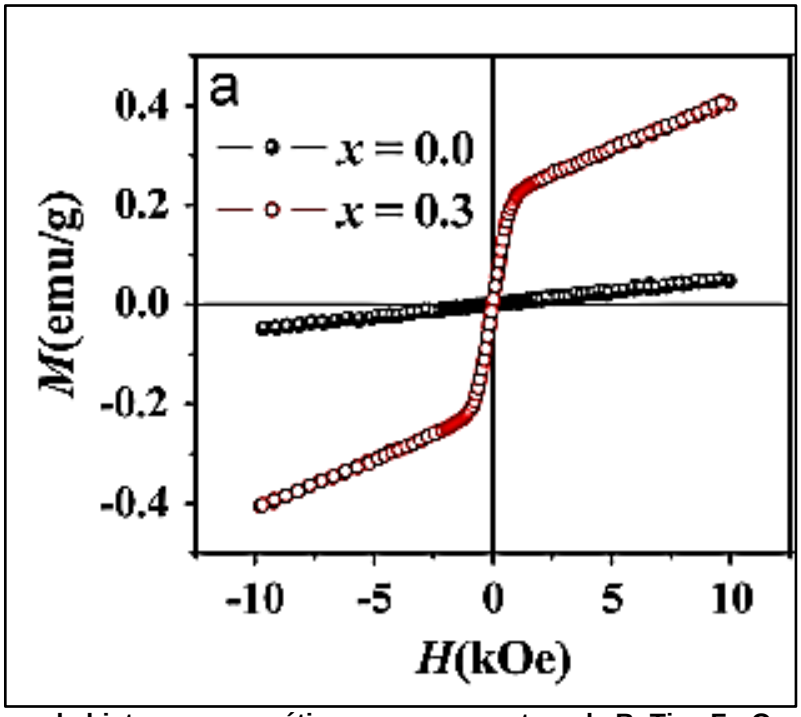

Figura 11 - Curvas de histerese magnética para as amostras de $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0 e 30% em temperatura ambiente
Fonte: Adaptado de Deka et al (2014, p. 2)

A Figura 12 apresenta os difratogramas das amostras de $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, e 30%, onde pode-se observar que as amostras obtidas por Deka et al (2014) apresentaram as fases tetragonal e hexagonal, onde a fase hexagonal aumentava com o acréscimo do ferro.

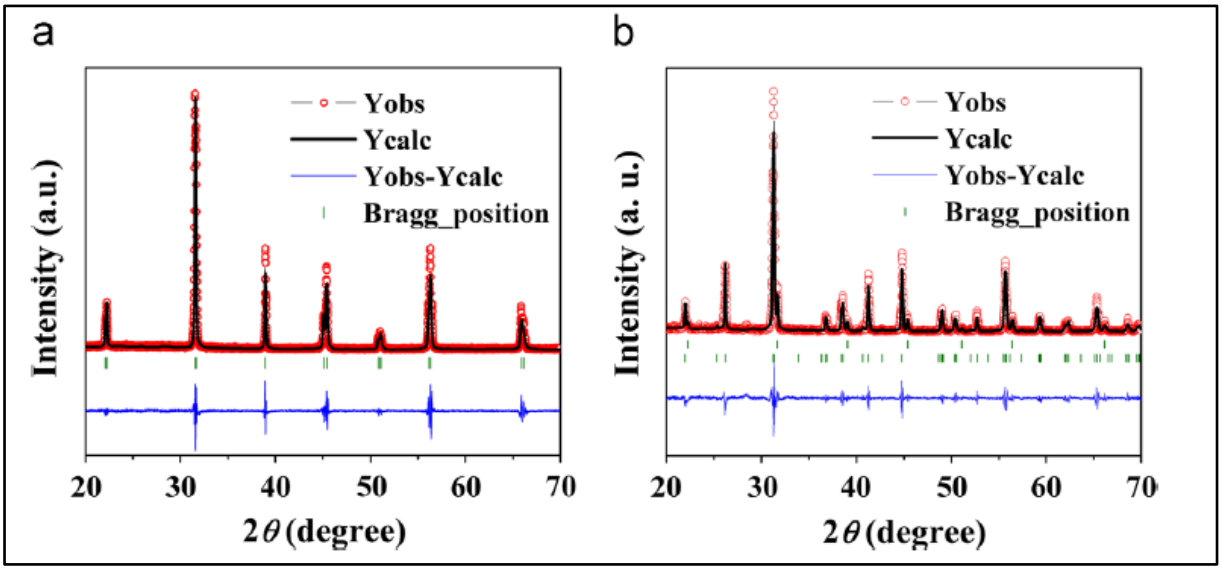

Figura 12 - Difratogramas das amostras de $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com a) x = 0; e b) 30%
Fonte: Adaptado de Deka et al (2014, p. 2)

Existem diversos trabalhos com o $BaTiO_3$ tendo algum de seus elementos substituídos pelo ferro, como por exemplo Lin e Shi (2012) que sinterizaram o sistema $Ba_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ com x = 7%, 15%, 30%, e 70% e também o sistema $BaTi_{0,93}Fe_{0,07}O_3$ para uma comparação entre as propriedades estruturais e magnéticas. Na Figura 13 pode-se observar os difratogramas das amostras sintetizadas por Lin e Shi (2012).

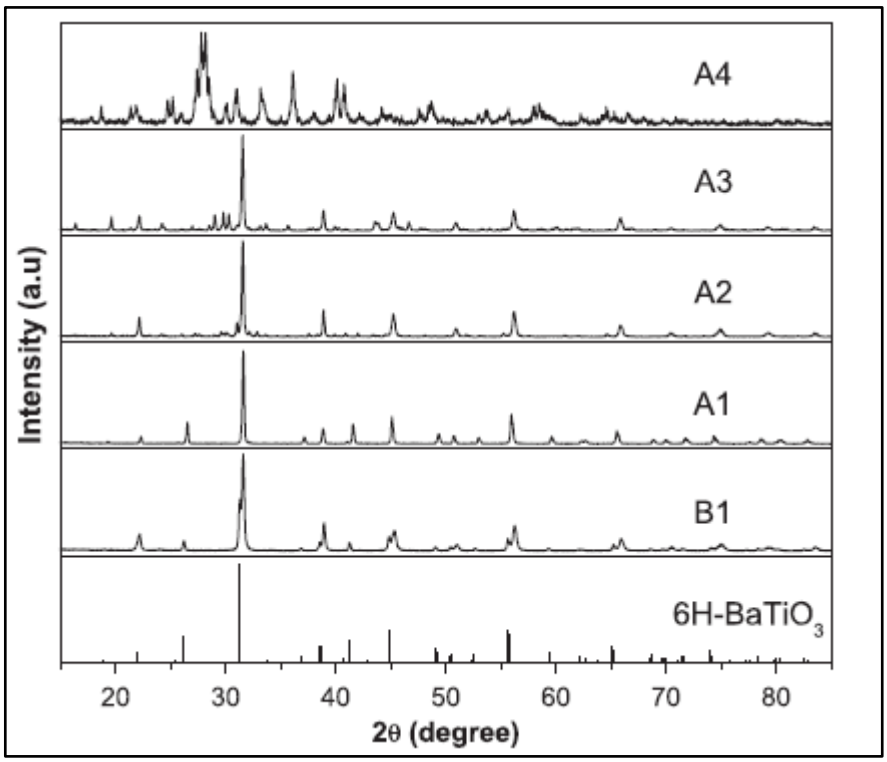

Figura 13 - Difratograma do sistema $Ba_{(1-x)}Fe_xTiO_3$ com x = 70%, 30%, 15%, e 7% e também do sistema $BaTi_{0,93}Fe_{0,07}O_3$
Fonte: Adaptado de Lin e Shi (2012, p. 452)

É possível visualizar na Figura 14 as curvas de magnetização das amostras obtidas por Lin e Shi (2012). Pode-se observar como a substituição do sítio B pelo ferro apresenta uma maior magnetização de saturação do que o sistema cuja substituição foi realizada no sítio A.

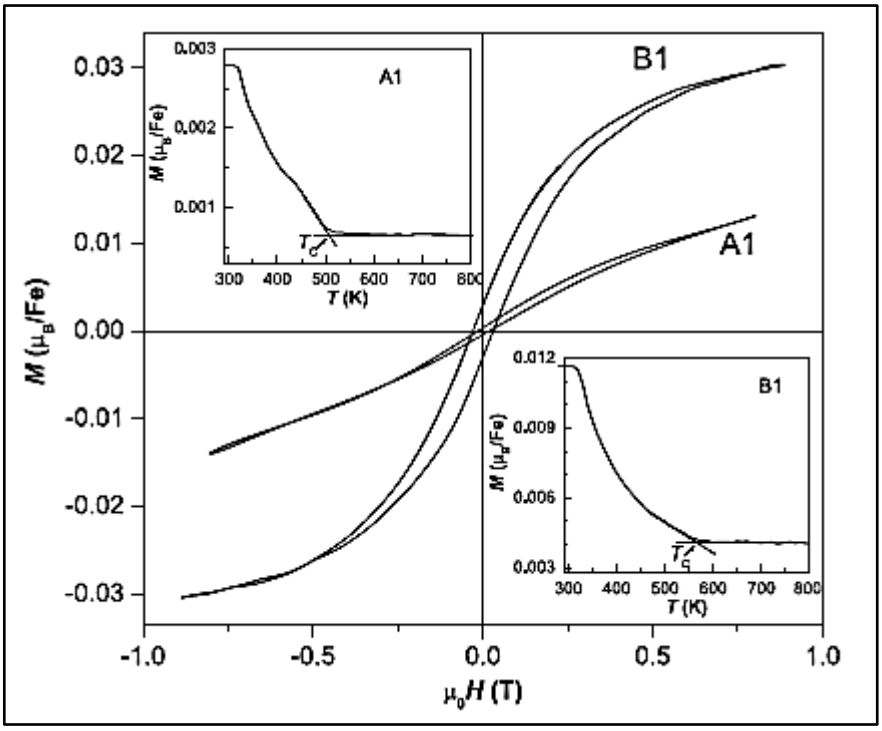

Figura 14 - Curvas de magnetização versus campo magnético à temperatura ambiente para os sistemas de $BaTiO_3$ com substituição de 7% de ferro nos sítios A e B
Fonte: Adaptado de Lin e Shi (2012, p. 453)

Rajan et al (2015) sintetizaram o sistema $Ba_{(1-x)}Fe_xTi_{(1-y)}Mn_yO_3$ através do método de reação do estado sólido com x e y = 0 e 0,005. Na Figura 15 são apresentadas as curvas das medidas magnéticas das amostras onde fica claro que a amostra com uma maior magnetização de saturação foi a amostra com 0,005 de manganês e ferro.

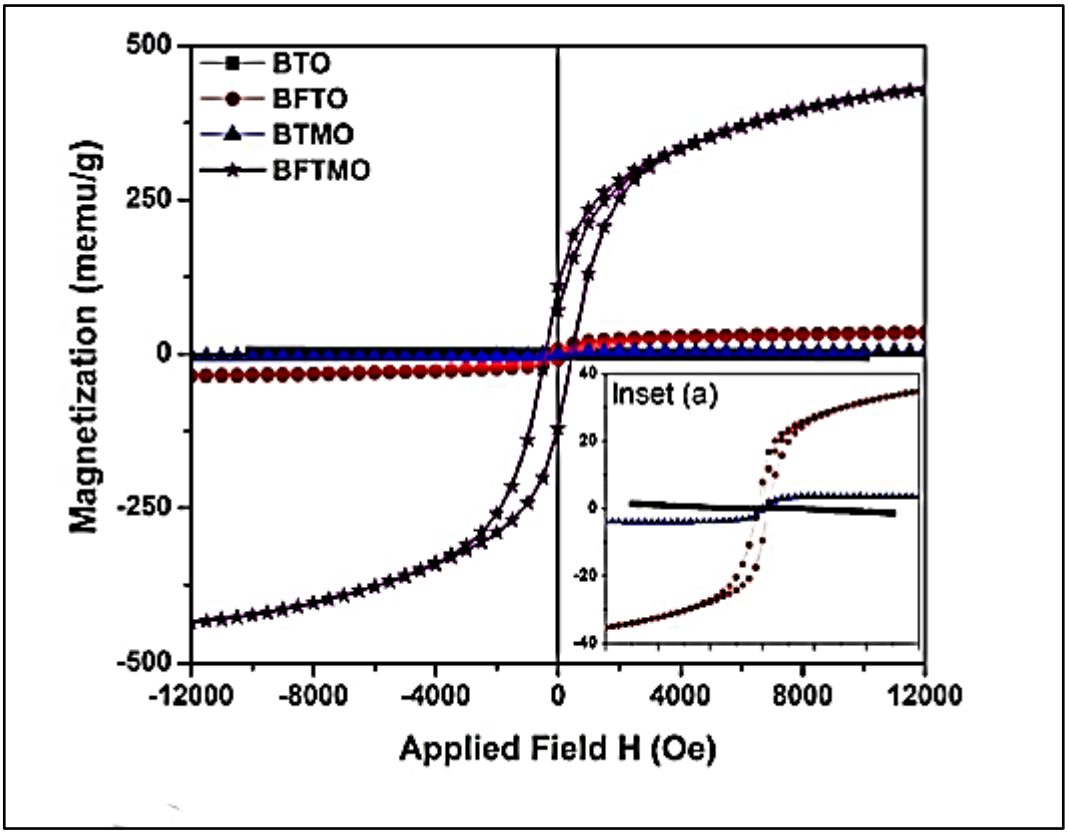

Figura 15 - Curvas de histerese magnética para as amostras de $Ba_{(1-x)}Fe_xTi_{(1-y)}Mn_yO_3$ com x e y = 0 e 0,005 em temperatura ambiente
Fonte: Adaptado de Rajan et al (2015, p. 34)

É possível visualizar pelos difratogramas apresentados na Figura 16 que as amostras com ferro obtidas por Rajan et al (2015) apresentaram as fases tetragonal e cúbica, enquanto as demais amostras apresentaram somente a fase tetragonal.

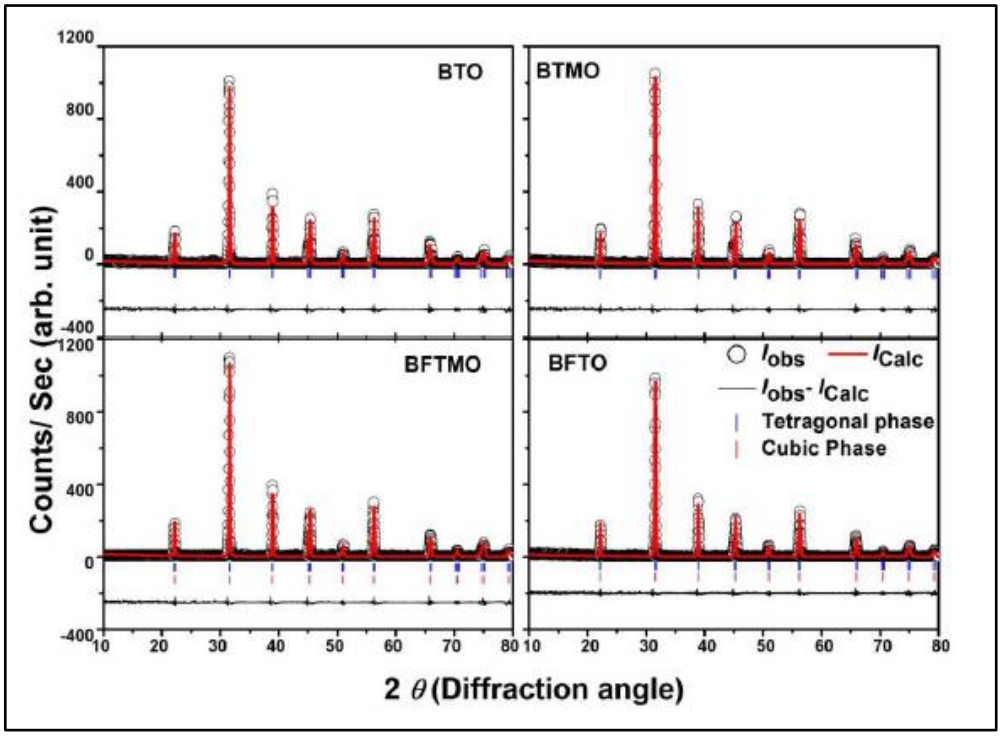

Figura 16 - Difratogramas das amostras de BTO, BTMO, BFTMO e BFTO
Fonte: Adaptado de Rajan et al (2015, p. 21)

Já Rani et al (2016) sintetizaram o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5% e 10% e foi verificado que todas amostras apresentaram as fases tetragonal e hexagonal, onde com o aumento da substituição do ferro, uma maior porcentagem de fase hexagonal era identificada na amostra. Os difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5% e 10%, obtido por Rani et al (2016) estão apresentados na Figura 17.

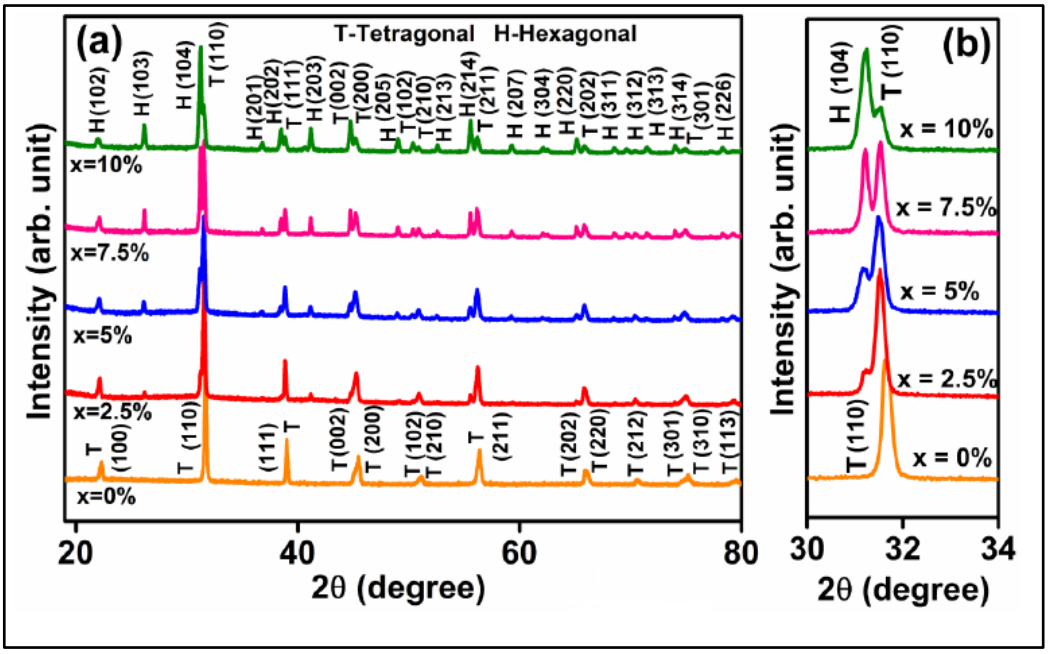

Figura 17 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5% e 10%
Fonte: Adaptado de Rani et al (2016, p. 15)

As amostras sintetizadas por Rani et al (2016) com 5% ≤ x ≤ 10% exibiram comportamentos ferromagnéticos e ferroelétricos. As curvas de magnetização das amostras estão disponíveis na Figura 18.

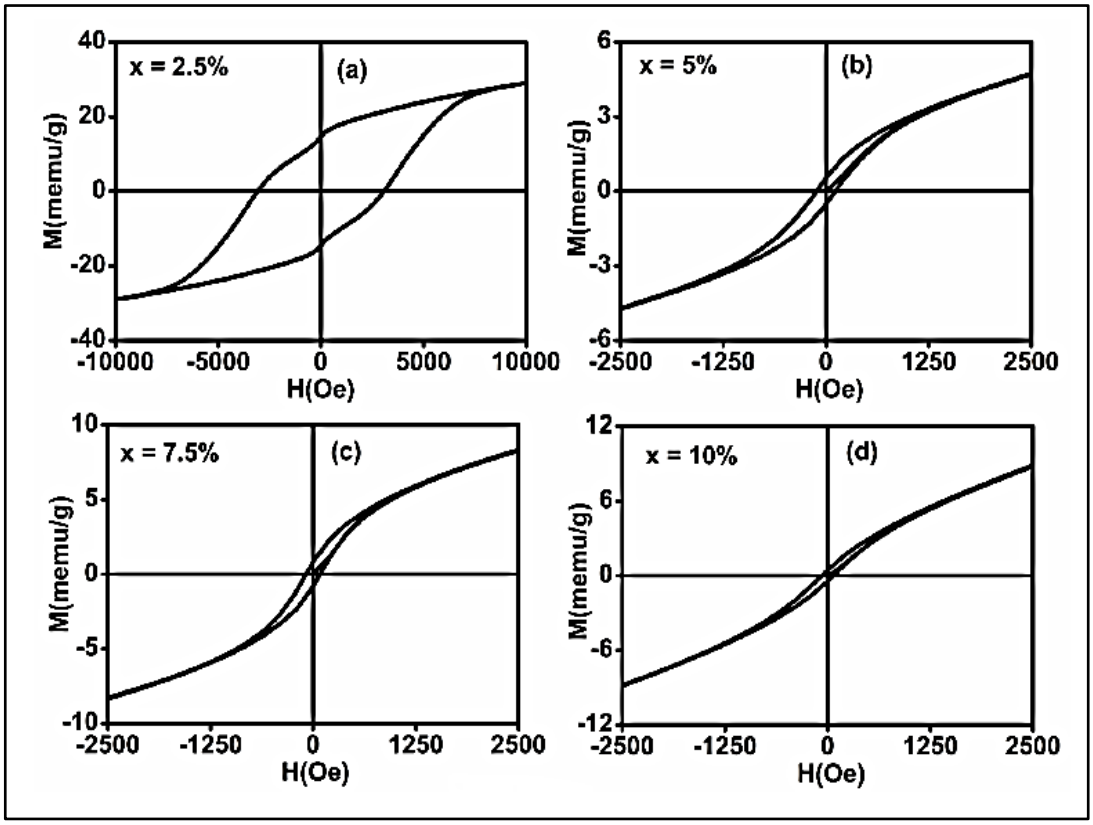

Figura 18 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 2,5%; 5%; 7,5%; e 10%
Fonte: Adaptado de Rani et al (2016, p. 19)

Qiu et al (2010) sintetizaram por reação do estado sólido o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% e 10%. O material apresentou as fases tetragonal e hexagonal a partir de x = 2%, com a fase hexagonal sendo mais predominante com o aumento de x, e todas as amostras que continham ferro apresentaram ferroeletricidade, que era enfraquecida com a substituição. É possível visualizar os difratogramas das amostras obtidas por Qiu et al (2010) na Figura 19.

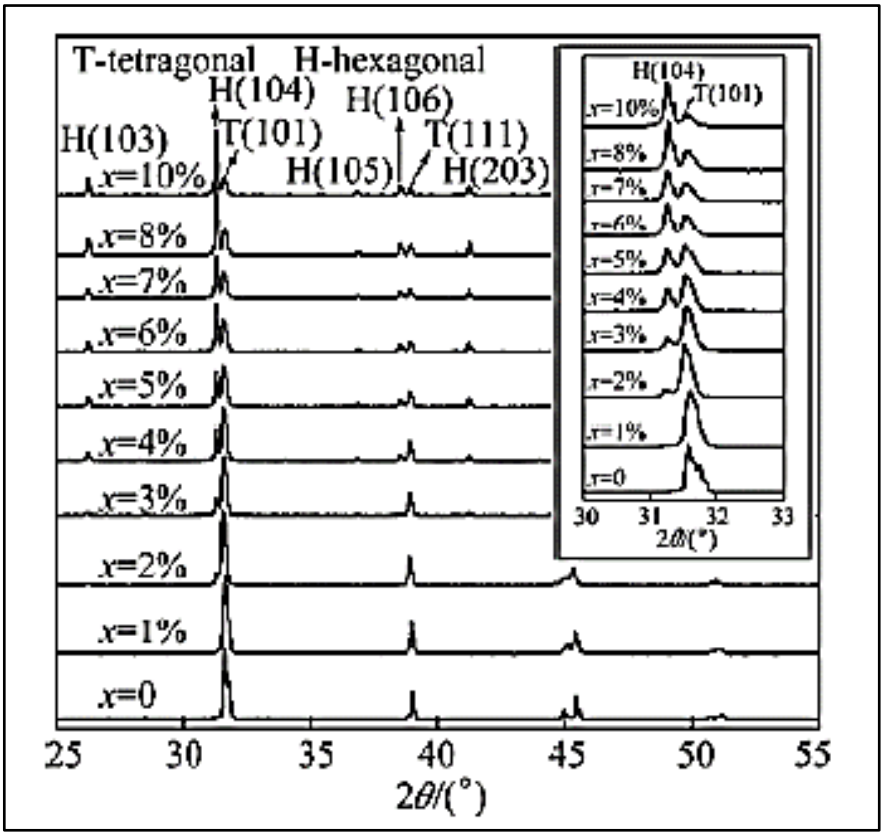

Figura 19 - Difratogramas do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% e 10%
Fonte: Adaptado de Qiu et al (2010, p. 1912)

Nas amostras sintetizadas por Qiu et al (2010), a magnetização de saturação não mostrou um comportamento monótono, aumentando até atingir o valor máximo em x = 4%, seguido por uma diminuição e um aumento, conforme apresentado na Figura 20.

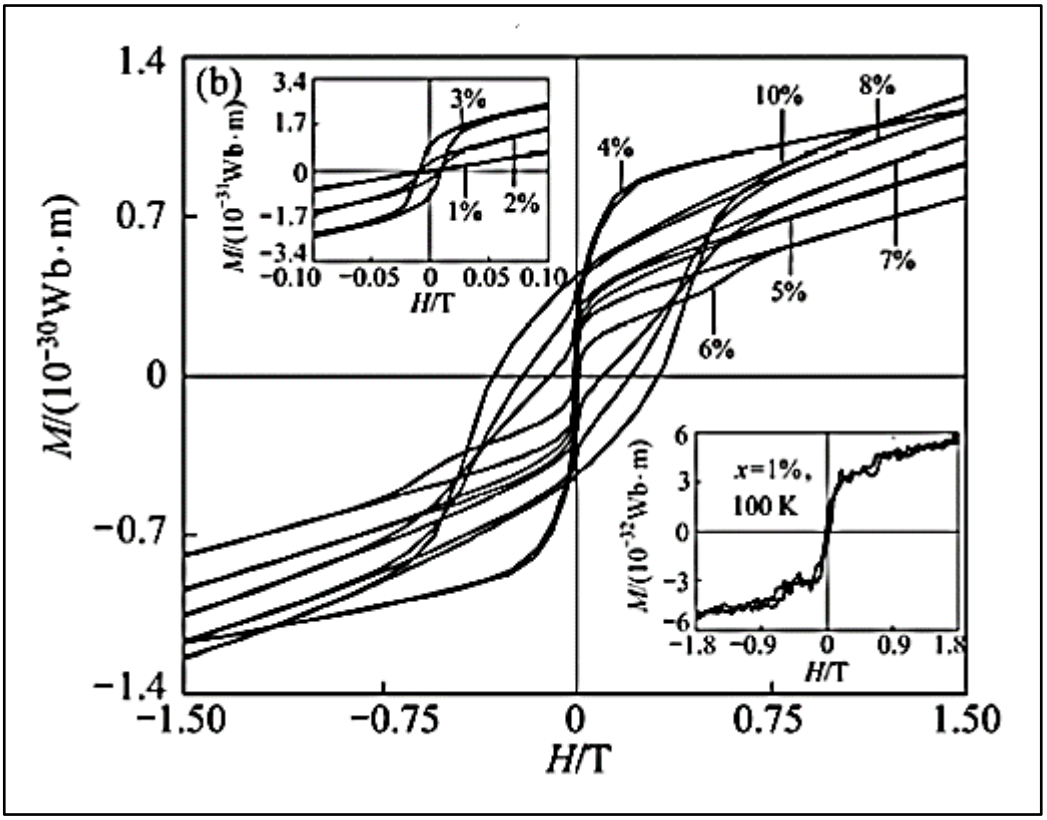

Figura 20 - Curvas de magnetização em temperatura ambiente do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% e 10%.
Fonte: Adaptado de Qiu et al (2010, p. 1913)

Samuvel e Ramachandran (2015) sintetizaram por reação do estado sólido o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ com x = 50%, que se mostrou monofásico de estrutura cristalina tetragonal, os autores concluíram que este sistema é um candidato promissor para estudos de ferroeletricidade e ferromagnetismo.

De maneira geral, todos os trabalhos que sintetizaram o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ apresentaram as fases tetragonal e/ou hexagonal, com as quantidades das fases variando de acordo com o valor de x, assim como as propriedades de ferroeletricidade e ferromagnetismo. A fim de transformar o $BaTiO_3$ um material multiferróico magnetoelétrico foi sintetizado o sistema $BaTi_{(1-x)}FexO_3$, com x = 30%, a fim de que as amostras apresentem ferromagnetismo a temperatura ambiente, como no trabalho de Deka et al (2014). Além disso, o sistema foi dopado com diferentes porcentagens de cromo e manganês para verificar as propriedades estruturais e magnéticas das amostras, a literatura com o $BaTiO_3$ tendo parte do titânio sendo substituído por ferro e dopagem com manganês é escassa, porém autores já comprovaram que o manganês é um excelente dopante para o $BaTiO_3$, visto que, como citado na

introdução, este elemento magnético possui múltiplas valências e pode ocupar as posições de defeitos que podem vir a surgir na rede, principalmente na substituição do titânio por ferro, diminuindo a condutividade iônica.

Não foram encontradas literaturas do $BaTiO_3$ com substituição do titânio por ferro e dopagem com cromo. Os autores Lu e Liang (2018) e Avinash (2019) concluíram que por o cromo ser um metal de transição com múltiplas valências, de 2^+ a 6^+, ele pode substituir o titânio no sítio B devido ao fato de seus raios iônicos serem muito próximos, sem perturbações estruturais.

Para que fosse possível a caracterização e análise das propriedades desses materiais, foram utilizadas algumas técnicas que serão abordadas no próximo capítulo para um melhor entendimento do trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem diversas técnicas para a caracterização das estruturas e microestruturas dos materiais, bem como para analisar suas propriedades magnéticas. Nesse trabalho serão abordadas as técnicas de difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia no infravermelho.

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A maioria do conhecimento sobre arranjos atômicos e moleculares nos materiais deve-se às investigações de DRX, descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (CALLISTER, 2008). A difração de raios X acontece quando uma onda encontra vários obstáculos regularmente separados que possuem a capacidade de dispersá-la, além de apresentarem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. A difração também é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Sabe-se que os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, ou seja, 1 Å (10^{-10} m) (CALLISTER, 2008).

Se um feixe de raios X, paralelo e coerente, com comprimento de onda λ, incide sobre dois planos atômicos e paralelos $A - A'$ e $B - B'$, separados por um espaçamento interplanar d_{hkl}, segundo um ângulo θ, pode-se observar através da Figura 21 que os dois raios nesse feixe, identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos denominados P e Q (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

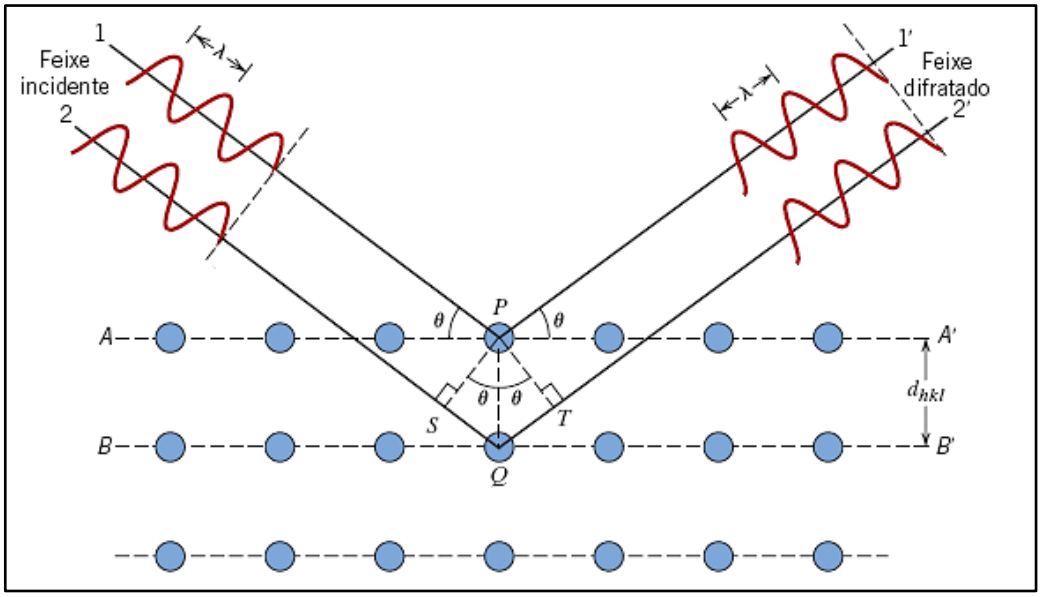

Figura 21 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')
Fonte: Callister e Rethwisch (2013, p. 65)

Quando a diferença entre os comprimentos das trajetórias $1 - P - 1'$ e $2 - Q - 2'$, isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$, é igual a um número inteiro, n, de comprimento de onda λ, uma interferência construtiva dos raios dispersos $1'$ e $2'$ acontecerá com um ângulo θ em relação aos planos. Dessa forma, tem-se que a condição para que a difração ocorra é descrita na Equação 1 (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \tag{1}$$

Quando a Equação 1 é simplificada, é obtida a lei de Bragg, descrita na Equação 2, onde n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \tag{2}$$

Caso a lei de Bragg não seja satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva (interferência destrutiva) e um feixe difratado de baixíssima intensidade

será produzido. Esta lei especifica quando a difração acontecerá para células unitárias que possuem átomos localizados somente nos vértices da célula, assim, os átomos localizados em outras posições atuam como centros de dispersão adicionais, produzindo uma dispersão fora de fase para alguns ângulos de Bragg. Dessa forma, há uma ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a lei de Bragg, deveriam estar presentes, tornando a lei necessária, porém não suficiente para a difração de cristais (CALLISTER; RETHWHISCH, 2013).

Os métodos de difração de raios X utilizados no estudo de materiais monocristalinos e policristalinos diferem-se apenas na fixação do ângulo de incidência e na radiação incidente. É comum a utilização de um aparelho chamado difratômetro para estudos de materiais policristalinos, este aparelho é utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras analisadas. Na Figura 22 são apresentadas algumas particularidades de um difratômetro, onde uma amostra S é disposta de forma que sejam permitidas rotações ao redor do eixo denominado O. É gerado o feixe monocromático de raios X no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas através de um contador C montado sobre uma plataforma móvel que pode girar ao redor de O também. É imprescindível garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam iguais, justificando a plataforma e a amostra estarem acopladas mecanicamente, de maneira que uma rotação da amostra de um ângulo θ seja acompanhada de uma rotação de 2θ do contador (CALLISTER; RETHWHISCH, 2013).

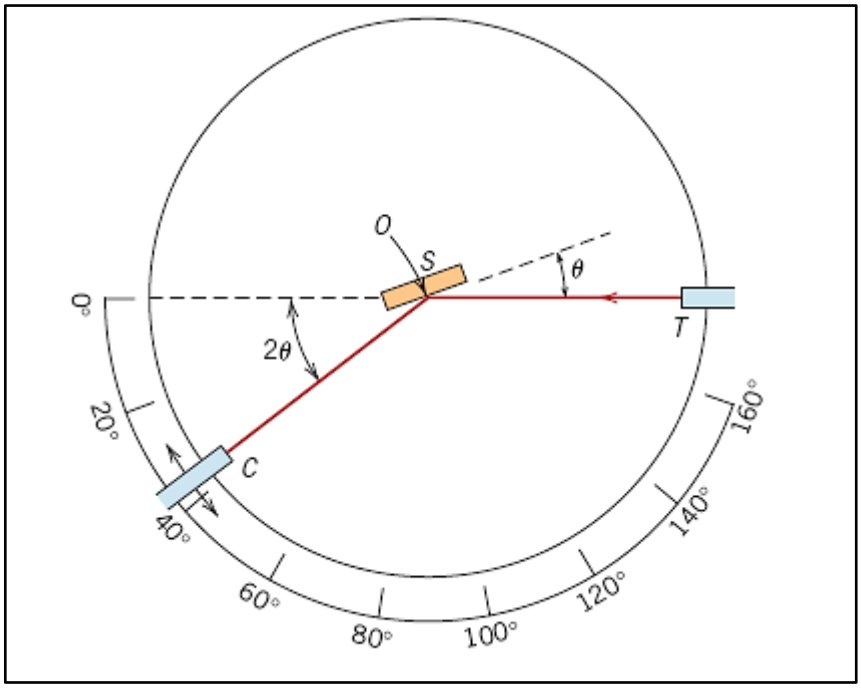

Figura 22 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector
Fonte: Callister e Rethwisch (2013, p. 66)

De acordo com que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado, que é monitorada pelo contador, em função do ângulo de difração 2θ. Na Figura 23 vê-se um padrão de difração para uma amostra policristalina de ferro α, onde os picos de alta intensidade acontecem quando a lei de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos. É possível observar que esses picos estão identificados de acordo com seus respectivos planos (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

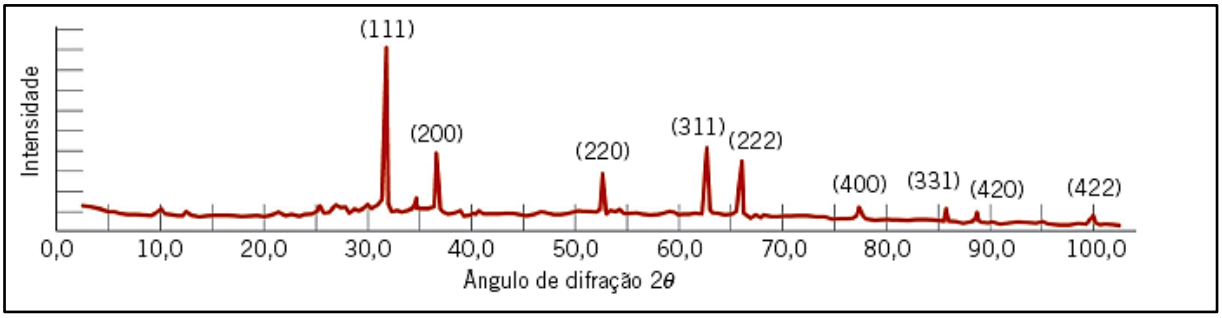

Figura 23 - Difratograma para uma amostra policristalina de ferro α
Fonte: Callister e Rethwisch (2013, p. 67)

Uma das principais aplicações da difratometria de raios X é a determinação da estrutura cristalina do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2013), visto que cada sólido cristalino possui um padrão de difração de raios X único, tendo assim sua caracterização e identificação (ALVES, 2012). A partir das posições angulares dos picos de difração, pode-se obter o tamanho e a geometria da célula unitária, já o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Foram realizadas as difrações de raios X nas amostras a fim de verificar sua pureza e estrutura cristalina utilizando um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser do fabricante Bruker com radiação CuKα e intervalo de 20° a 80° com passo de 0,03 do Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Londrina.

4.1.2 Magnetometria de amostra vibrante

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser caracterizadas analisando a resposta induzida no material devido a aplicação de um campo magnético externo. Essa resposta resulta no surgimento de uma magnetização, podendo variar com a intensidade do campo aplicado e com a temperatura da amostra. A maneira como a magnetização varia em função da intensidade do campo aplicado e da temperatura da amostra fornece informações sobre a dinâmica de magnetização, as distintas classes de materiais magnéticos e ainda possibilita o estudo das transições entre as fases magnéticas (GOTARDO, 2011).

Existem diversas técnicas de medição de magnetização, porém neste trabalho será abordada a técnica que utiliza um magnetômetro de amostra vibrante, ou ainda, VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Este equipamento se baseia na lei de Faraday, que afirma que uma força eletromotriz será gerada em uma bobina quando houver uma mudança no fluxo que a liga. No VSM, a amostra é submetida a um movimento sinusoidal (frequência) e a tensão correspondente é induzida em bobinas de captação estacionárias adequadamente localizadas. O sinal elétrico de saída dessas bobinas tem a mesma frequência e sua intensidade é proporcional ao momento magnético da amostra, à amplitude da vibração e à frequência. Uma

representação esquemática simplificada do VSM é apresentada na Figura 24 (BUSCHOW; BOER, 2003).

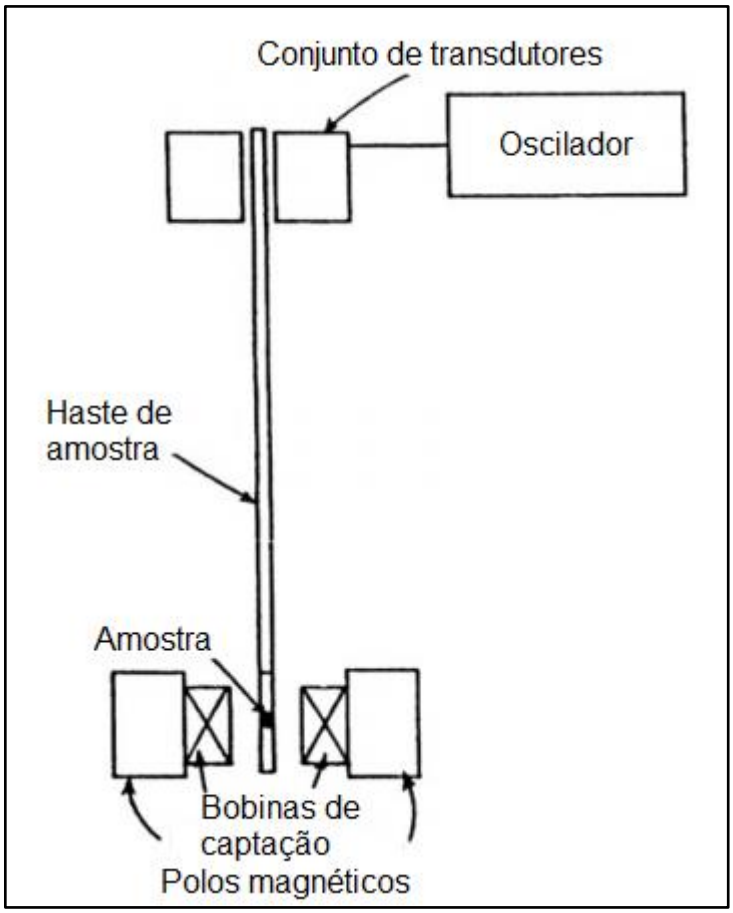

Figura 24 - Esquema de representação de um VSM
Fonte: Buschow e Boer (2003, p. 88)

A amostra a ser medida está entre os polos de um ímã de laboratório, capaz de gerar o campo de medição. Uma haste de amostra vertical fina conecta o suporte da amostra a um conjunto de transdutores localizado acima do ímã. O transdutor converte um sinal de acionamento de corrente alternada sinusoidal, fornecido por um circuito oscilador/amplificador, em uma vibração vertical sinusoidal da haste da amostra. As bobinas montadas nos polos do ímã captam o sinal resultante do movimento da amostra e este sinal de corrente alternada na frequência de vibração é proporcional à magnitude do momento da amostra, no entanto, como também é proporcional à amplitude e frequência da vibração, as leituras do momento realizadas somente pela medição da amplitude do sinal estão sujeitas a erros devido as variações

na amplitude e na frequência da vibração. Para evitar este problema, uma técnica de anulação é frequentemente empregada para obter leituras de momentos livres dessas fontes de erro. Essas técnicas fazem uso de um capacitor vibratório para gerar um sinal de referência que varia com o momento, com a amplitude da vibração e com a frequência de vibração da mesma maneira que o sinal das bobinas de captação. Quando esses dois sinais são processados de maneira apropriada, é possível eliminar os efeitos da amplitude da vibração e das mudanças de frequência. Nesse caso, obtém-se leituras que variam apenas com o momento da amostra. (BUSCHOW; BOER, 2003).

Pode-se observar um exemplo de curvas de magnetização em função do campo magnético do ferro puro e de uma liga com 97% de ferro e 3% de silício na Figura 25.

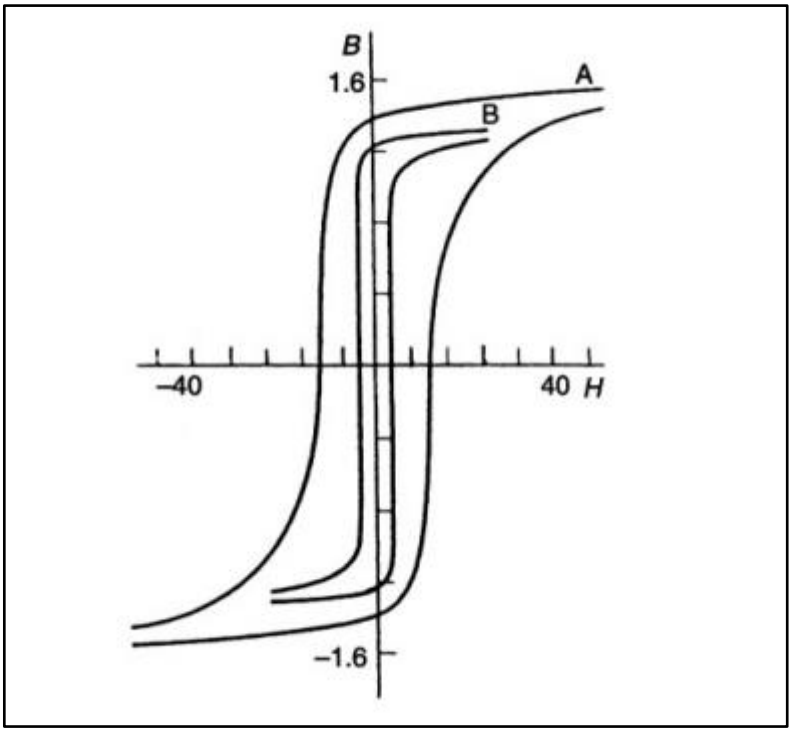

Figura 25 - Curva de histerese do (A) ferro puro e (B) uma liga com 97% de ferro e 3% de silício
Fonte: Buschow e Boer (2003, p. 150)

Foi realizado nas amostras sintetizadas nesta dissertação o ensaio de histerese magnética em temperatura ambiente utilizando um magnetômetro de amostra vibrante

(VSM), construído no Laboratório de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), a fim de verificar a presença de magnetismo nas amostras sintetizadas.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho

De acordo com Rosso (2017), a espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde essas interações são derivadas de transições de níveis de energia de átomos ou moléculas que dependem de forma direta da energia incidente. Para os níveis vibracionais as transições são situadas na região do infravermelho, resultando na absorção da radiação incidente e/ou espelhamento inelástico da radiação emitida.

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca conhecida hoje é composta pela soma de sete outras cores, alguns anos depois Frederick William Herschel detectou usando um termômetro que a luz branca era composta também por uma componente abaixo da cor vermelha, batizada de infravermelho. Atualmente sabe-se que na verdade a luz branca é composta por uma infinidade de cores e a parte visível do espectro eletromagnético é muito pequena (GUARANY, 2004).

Existem dois tipos de espectroscopia vibracional, a espectroscopia de absorção, onde a quantidade de radiação infravermelha absorvida pelo sistema é monitorada em função do comprimento de onda da radiação incidente, e há a espectroscopia do tipo espelhamento, onde um feixe incidente monocromático passa pela amostra e as frequências da radiação espelhadas pela amostra são registradas. A amostra sofre a colisão de um fóton que é espelhado e assim ocorre a transferência de energia entre o fóton e a amostra. O espelhamento pode ser elástico, onde o fóton é espelhado com a mesma energia do fóton incidente, ou ainda pode ser inelástico, onde o fóton espelhado não tem a mesma energia do fóton (ROSSO, 2017).

De acordo com Guarany (2004, p. 24), “quando uma radiação incide sobre um material os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação em função do tempo”, portanto na técnica de espectroscopia no infravermelho são investigadas as frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas, onde é utilizada a radiação na região do infravermelho devido à interação energética desta radiação com a maneira que moléculas vibram. A interação entre energia eletromagnética e as

moléculas afeta as vibrações moleculares devido à variação de magnitude do momento de dipolo elétrico da molécula durante a vibração (GOMES, 2015). Dessa forma, torna-se necessário a variação de um momento de dipolo elétrico para seja possível realizar a espectroscopia no infravermelho. Se não houver variação do momento de dipolo elétrico, não ocorrerá a formação de um campo oscilante para interagir com a radiação, assim nenhuma forma de absorção ou emissão relacionada aos modos vibracionais será observada pela molécula. Nem sempre todos os átomos de uma molécula estarão envolvidos em um modo normal de vibração, as principais vibrações acontecem através de movimentos simples entre dois ou três átomos em determinada parte da molécula (GOMES, 2015).

São chamados de espectrofotômetros de infravermelho os equipamentos usados na realização das medidas das vibrações moleculares, o funcionamento destes equipamentos é fundamentado no interferômetro de Michelson, que consiste em dividir um feixe de luz em dois e, em seguida, recombiná-lo, resultando na interferência descrita (CATELLI, 2004). Pode-se visualizar o arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier na Figura 26.

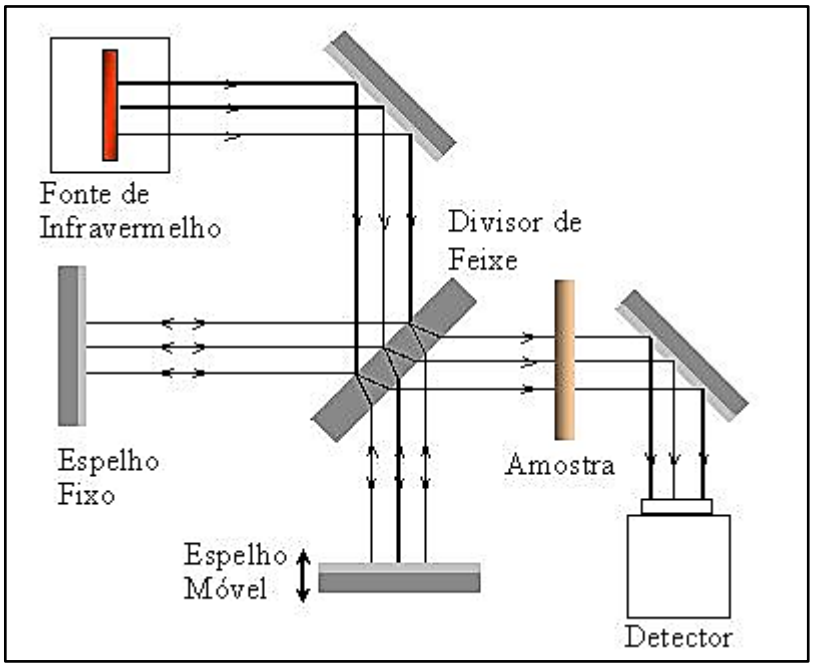

Figura 26 - Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier
Fonte: Adaptado de Rosso (2017, p. 82)

O espectrofotômetro de infravermelho é composto por uma fonte de radiação no infravermelho, cuja radiação fornecida é colimada por um espelho e direcionada para o divisor de feixes. A radiação é dividida igualmente em dois feixes (nomeados de A e B), onde os feixes seguem em direção ao espelho fixo (feixe A) e ao espelho móvel (feixe B), e ambos são refletidos para o divisor de feixes. O espelho móvel cria uma diferença de caminho óptico entre os dois feixes que, quando se encontram, podem causar interferências construtivas ou destrutivas. Esse feixe recombinado atravessa a amostra, onde é coletada a interação feixe-amostra por um detector. Se de acordo com a posição do espelho móvel, A e B percorrem a mesma distância antes de chegar ao detector, ocorre então a interferência do tipo construtiva e a energia que chega ao detector é máxima. Porém, se a distância percorrida entre os feixes não for a mesma, então os dois estarão fora de fase e a interferência será destrutiva, portanto a energia que chega ao detector é mínima (ROSSO, 2017).

O resultado do experimento é um conjunto de oscilações construtivas e destrutivas na forma de um gráfico de tempo em função da intensidade do sinal, denominado interferograma. Esse sinal é conduzido a um computador responsável por realizar a transformada de Fourier e convertê-lo em um espectro de infravermelho em função do número de onda (ROSSO, 2017). É possível visualizar um exemplo de três espectros de infravermelho na Figura 27, onde (A), (B) e (C) são os materiais $PbZrO_3$, $PbTiO_3$ e $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$, respectivamente.

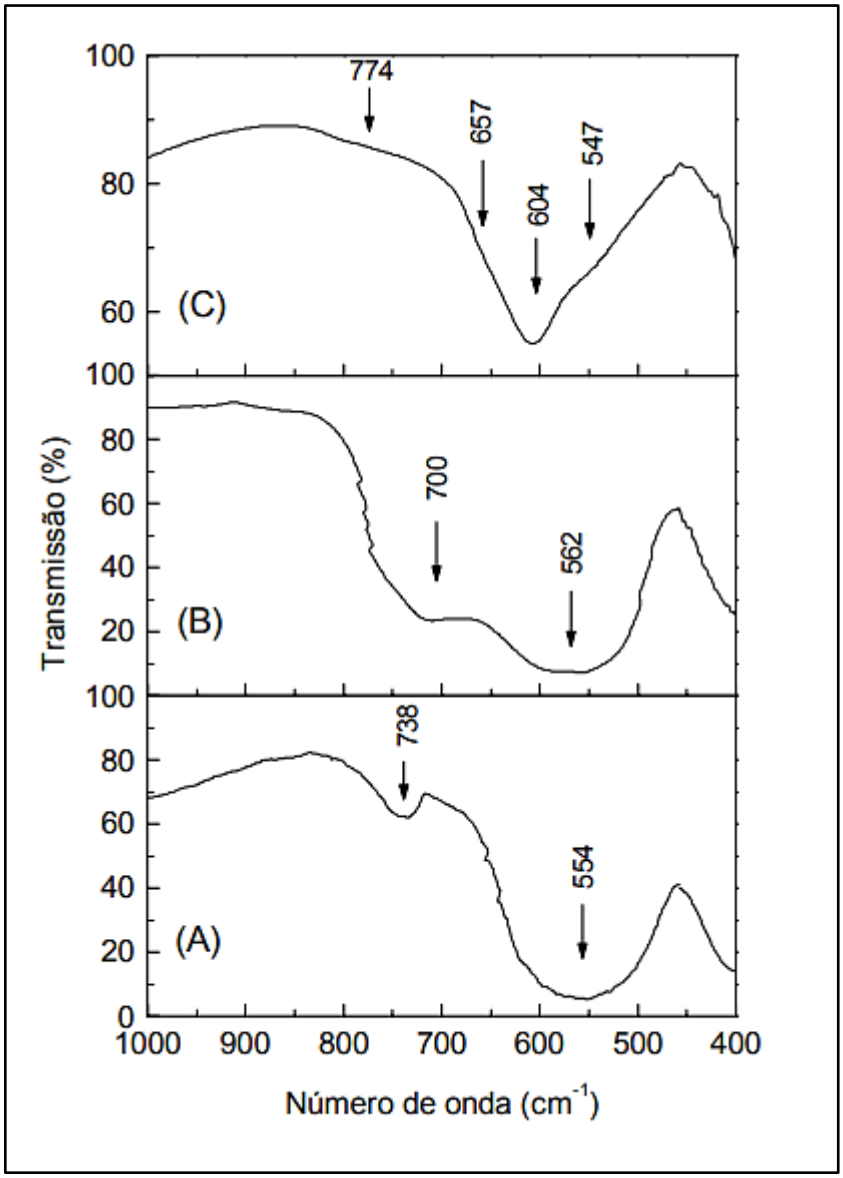

Figura 27 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para (A) $PbZrO_3$, (B) $PbTiO_3$ e (C) $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$
Fonte: Guarany (2004, p. 48)

Os valores sinalizados com setas na Figura 27 correspondem aos centros das bandas de absorção do material $PbZrO_3$, onde estes valores são interpretados como as absorções máximas que o material obteve após o experimento.

A técnica de espectroscopia no infravermelho fornece informações essenciais na caracterização de materiais, como os tipos de ligações químicas, que são determinados por picos e bandas características, dando indícios de como determinados átomos se encontram ligados nas moléculas do material, quais as funções químicas presentes, prováveis impurezas e retenção de solventes (GOMES, 2015).

A fim de analisar as ligações químicas das amostras foi realizado o ensaio de espectroscopia no infravermelho nas amostras utilizando um espectrofotômetro Bruker Vetex 70V do Laboratório de Física da UEM, onde foi empregado o intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e o método de medida utilizado foi a transmitância através de pastilha de KBr (Brometo de Potássio). Para a realização do método, os pós das amostras foram diluídos em pó de KBr na proporção de 2 mg de material para 198 mg de KBr e, em seguida, as amostram foram compactadas. O espectro foi obtido da diferença entre o espectro da mistura (amostra + KBr) e o espectro do KBr. Cada espectro corresponde à uma média de 128 espectros coletados.

4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.2.1 Parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade teórica

De acordo com Padilha (2000, p. 59) “um cristal é geralmente definido como um sólido com seus átomos arranjados em um reticulado periódico tridimensional”. O matemático e professor de física francês Auguste Bravais definiu que os pontos do reticulado podem estar arranjados de 14 maneiras diferentes, chamados de reticulados de Bravais que possuem sete sistemas diferentes, nomeados de sistemas de Bravais, conforme ilustrado na Figura 28 (PADILHA, 2000).

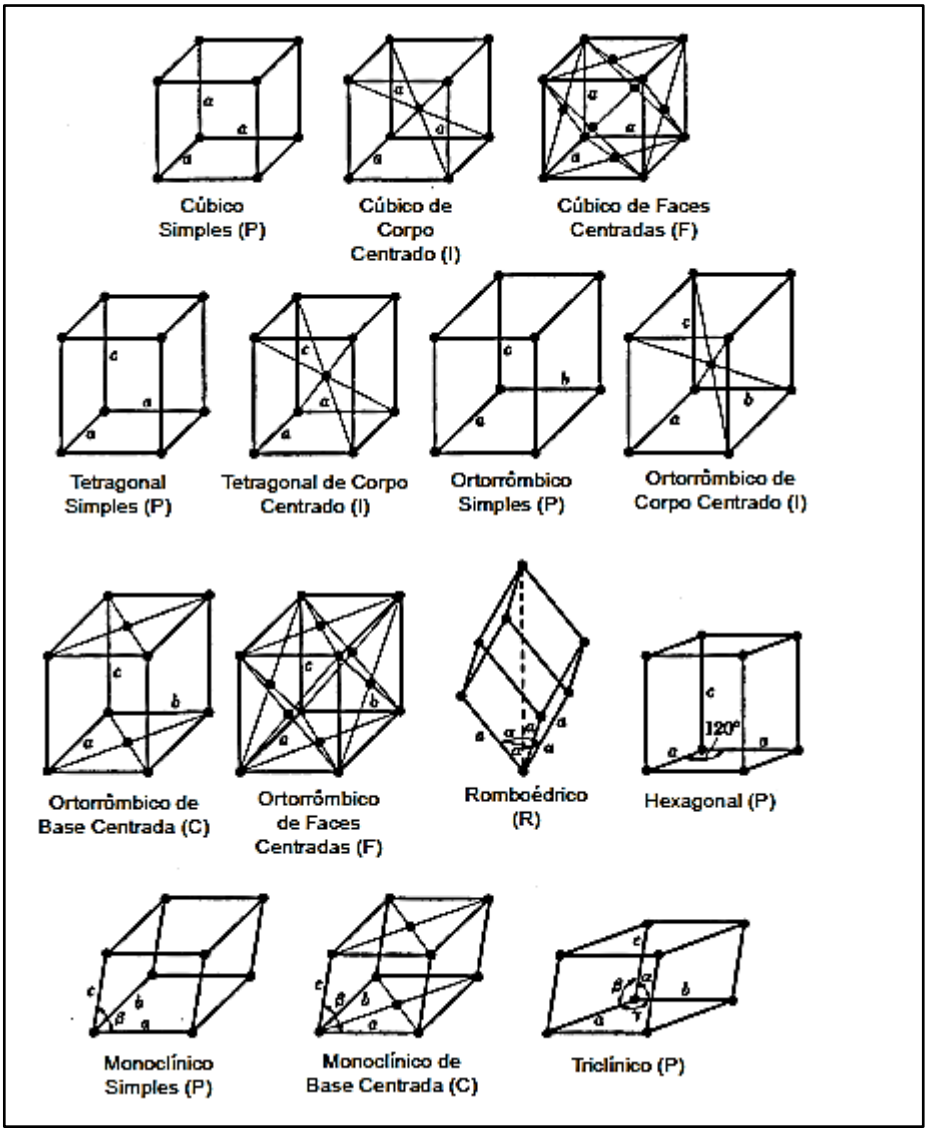

Figura 28 - Os 14 reticulados de Bravais
Fonte: Padilha (2000, p. 62)

Os formatos e tamanhos dos reticulados da Figura 28 podem ser descritos em termos de até 3 parâmetros de reticulado ou de rede (a, b, c) e de até 3 ângulos (α, β, γ) onde o **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os parâmetros de rede e os ângulos característicos para cada um dos sete sistemas de Bravais (PADILHA, 2000).

Quadro 1 - Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas de Bravais

Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
cúbico	a = b = c	α = β = γ = 90º
tetragonal	a = b ≠ c	α = β = γ = 90º
ortorrômbico	a ≠ b ≠ c	α = β = γ = 90º
romboédrico	a = b = c	α ≠ β ≠ γ ≠ 90º
hexagonal	a = b ≠ c	α = β = 90º; γ = 120º
monoclínico	a ≠ b ≠ c	α = γ = 90º; β > 90º
triclínico	a ≠ b ≠ c	α ≠ β ≠ γ ≠ 90º

Fonte: Adaptado de Padilha (2000, p. 63)

É possível calcular os parâmetros de rede através de uma relação entre a distância interplanar d_{hkl} e os índices de Miller (PADILHA, 2000) que podem ser obtidos através de uma análise do difratograma gerado pela técnica de difração de raios X. Estas relações estão apresentadas na Figura 29 onde cada tipo de estrutura cristalina possui sua própria equação.

Cúbico: $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal: $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

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

Romboédrico: $$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos^2\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

Ortorrômbico: $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclínico: $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$$

Triclínico: $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2}(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Figura 29 - Relações entre o espaçamento interplanar (d), os parâmetros de reticulado (a, b, c), os ângulos entre planos (α, β, γ) e os planos (h k l)
Fonte: Padilha (2000, p. 82)

Neste trabalho foram utilizadas as relações para as estruturas tetragonal e hexagonal para o cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas. Além do cálculo dos parâmetros de rede também foram calculados os volumes das células unitárias pela Equação 3 (PADILHA, 2000).

$$V_C = \vec{a}.\vec{b} \times \vec{c} \tag{3}$$

Em que V_C é o volume da célula unitária e a, b e c os parâmetros de rede da estrutura cristalina (PADILHA, 2000).

De acordo com Callister e Rethwisch (2013) a equação para o cálculo de densidade teórica de uma estrutura cristalina é descrita conforme a Equação 4.

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \tag{4}$$

Em que ρ é a densidade teórica, n é o número de átomos associados a cada célula unitária, A é o massa atômica, N_A o número de Avogadro (6,022x10^{23} átomos/mol) e V_C é o volume da célula unitária.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Preparação do $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$

Para a obtenção do sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, foi utilizado o método de síntese por reação do estado sólido, onde foram utilizados os precursores $BaCO_3$, TiO_2 e Fe_2O_3 (Óxido de Ferro III) com purezas de 99,9% do fabricante Sigma-Aldrich. No entanto, para que o material seja puro, é necessário realizar o cálculo estequiométrico da reação a partir das massas molares dos elementos e seus compostos que estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Massas molares dos elementos e seus compostos utilizados no balanço estequiométrico da reação para a sintetização do $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$

Elemento/Composto	Massa molar (u)
Ba	137,327
Ti	47,867
Ti	55,845
O	15,999
C	12,011
$BaCO_3$	197,3359
TiO_2	79,8658
Fe_2O_3	159,6882
$BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$	235,5856
CO_2	44,0095

Fonte: Autoria própria

Após o cálculo das massas molares, foi realizado o balanço estequiométrico da reação descrita na Equação 5.

$$1\ BaCO_3 + 0{,}7\ TiO_2\ + 0{,}15\ Fe_2O_3 \rightarrow 1\ BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3 + 1\ CO_2 \quad (5)$$

Percebe-se pela Equação 5 que não foi possível realizar o balanço da reação por completo, sobrando 0,15 de oxigênio no lado direito da reação, ou seja, no produto, o que pode vir a gerar impurezas no material sintetizado. A partir do cálculo do balanço estequiométrico da reação foi possível verificar as massas necessárias de cada precursor para produzir vinte gramas de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, onde os valores estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas dos precursores para vinte gramas de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ calculadas estequiometricamente

Precursor	Massa (g)
$BaCO_3$	14,1158
TiO_2	3,9991
Fe_2O_3	1,7134

Fonte: Autoria própria

Após os cálculos serem efetuados, os compostos foram pesados em uma balança analítica e misturados de acordo com a estequiometria desejada em um recipiente com 50% de seu volume preenchido com água destilada e esferas de zircônio de 10 mm de diâmetro. Em seguida, o recipiente foi vedado e levado para o Moinho de Jarros, modelo SL 34 da Solab, onde permaneceu por 24 horas.

Posteriormente, a mistura foi retirada do recipiente, separada das esferas e colocada em um forno de micro-ondas por cinco minutos a fim de se secar toda a água destilada. Depois de seco, o material foi calcinado a 1100 ºC durante cinco horas para a formação da fase em um forno mufla EDG F3000.

4.3.2 Preparação das amostras dopadas

Foram dopadas cinco amostras de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ com diferentes concentrações de manganês e cromo, onde os precursores utilizados nas dopagens foram Mn_2O_3 (Óxido de Manganês III) e Cr_2O_3 (Óxido de Cromo III) e suas concentrações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações dos dopantes Mn_2O_3 e Cr_2O_3 nas amostras de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$

Amostra	Concentração de dopagem
Amostra 1	0,5% Cr
Amostra 2	1% Cr
Amostra 3	0,5% Mn
Amostra 4	1% Mn
Amostra 5	0,5% Cr + 0,5% Mn

Fonte: Autoria própria

Após os cálculos de quantos gramas seriam necessários de cada precursor para a dopagem das amostras serem efetuados, onde foi calculado pelo valor da porcentagem da dopagem sobre a massa da amostra de $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$, os precursores foram pesados em uma balança analítica com tolerância de ± 0,0001 e misturados com o sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ em um recipiente com 50% de seu volume preenchido com água destilada e esferas de zircônio de 10 mm de diâmetro. Em seguida, o recipiente foi vedado e levado para o Moinho de Jarros, modelo SL 34 da SOLAB, onde permaneceu por 5 horas. Posteriormente, a mistura foi retirada do recipiente, separada das esferas e colocada em um forno de micro-ondas por cinco minutos a fim de se secar toda a água destilada. Depois de seco, o material foi calcinado a 1100 ºC durante cinco horas para a formação da fase em um forno mufla EGD F3000. Tanto para a preparação do sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ quanto para a preparação das amostras dopadas foi utilizada a mesma programação do forno mufla, esta programação pode ser observada no gráfico da Figura 30.

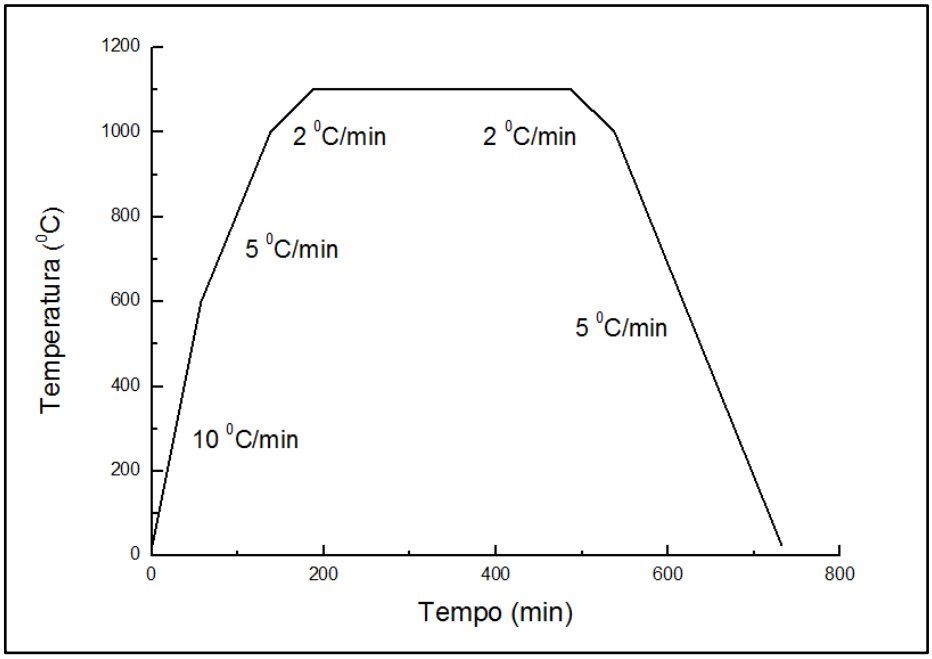

Figura 30 - Gráfico com a programação do forno mufla na calcinação das amostras
Fonte: Autoria própria

Inicialmente as amostras foram aquecidas com uma taxa de 10 ºC/min até 600 ºC, em seguida a uma taxa de 5 ºC/min até 1000 ºC/min e uma taxa de 2 ºC/min até 1100 ºC, permanecendo nessa temperatura por 5 horas. Em seguida a amostra foi resfriada até 1000 ºC com uma taxa de 2 ºC/min e uma taxa de 5 ºC/min até 25 ºC.

No próximo capítulo serão abordados os resultados das análises de difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia no infravermelho, bem como os cálculos dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade teórica das amostras sintetizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para efeito de comparação, a Figura 31 ilustra o difratograma de uma amostra de $BaTiO_3$ sintetizada a 1150 ºC. Foi verificado através do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*) que o material possui apenas uma fase, sendo ela tetragonal de ficha (74-2491). Foram identificados os planos (100) e (101) que foram utilizados posteriormente nos cálculos dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade teórica do material.

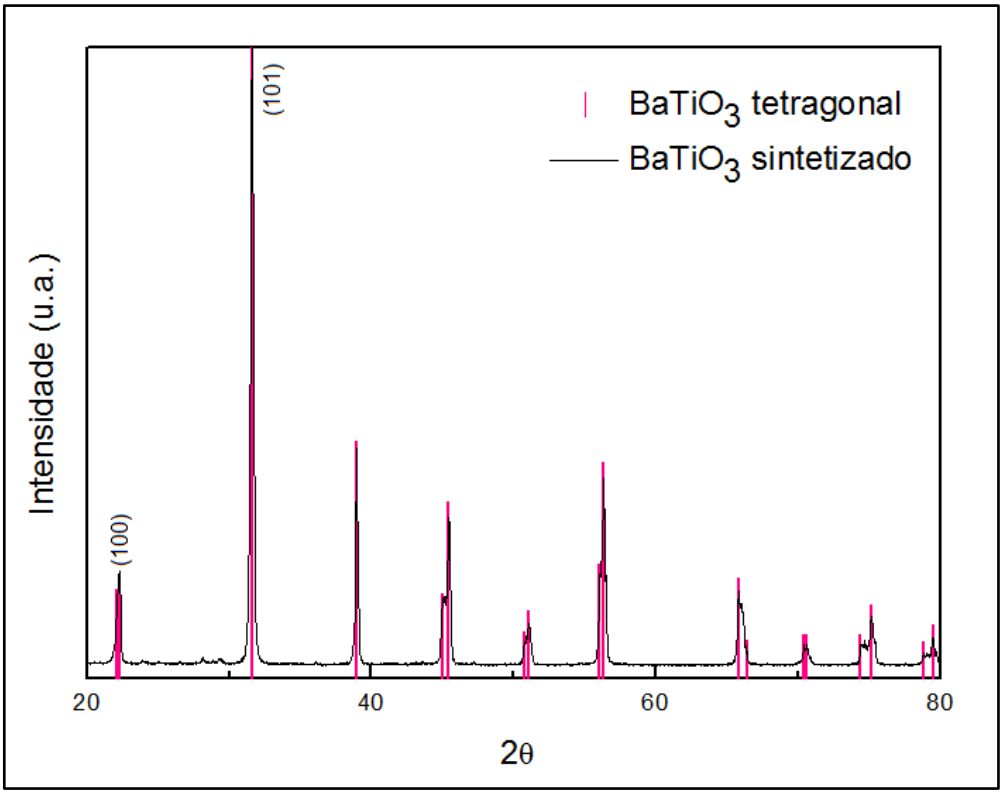

Figura 31 - Difratograma do $BaTiO_3$ tetragonal sintetizado a 1150 ºC
Fonte: Autoria própria

A Figura 32 representa os difratogramas do sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ (BTFO) e das amostras dopadas. Foram constatadas as estruturas cristalinas tetragonal e

hexagonal do $BaTiO_3$, conforme esperado com base nos trabalhos de Qiu et al (2010) e Deka et al (2014). Através das fichas do JCPDS foi possível identificar os planos (101) e (002) para a estrutura tetragonal de ficha (79-2264) e (104) e (006) para a estrutura hexagonal de ficha (76-0738).

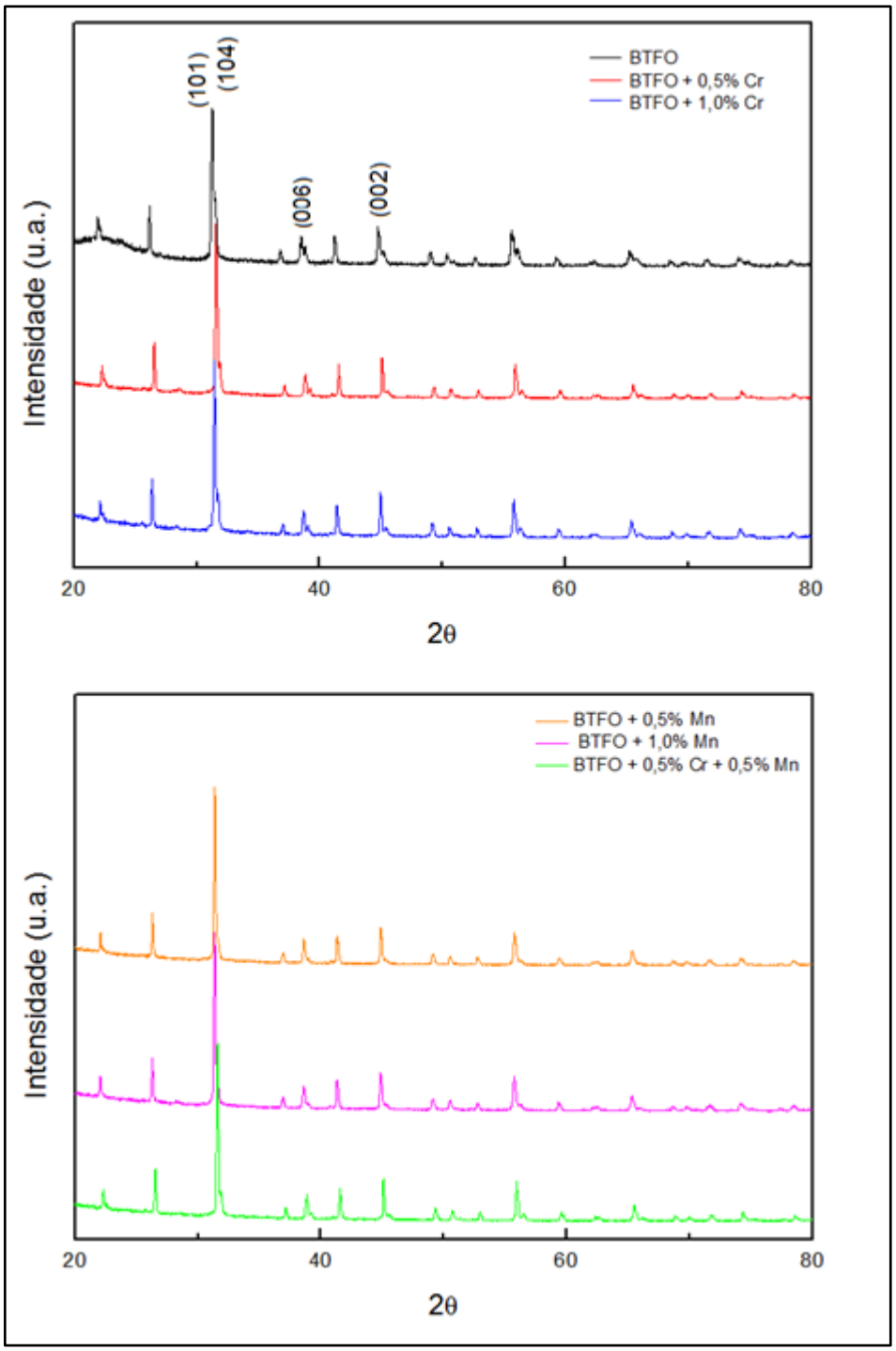

Figura 32 - Difratogramas das amostras de BTFO sintetizadas
Fonte: Autoria própria

O que diferencia os difratogramas apresentados na Figura 32 é a posição de cada pico, ou seja, entre um difratograma e outro há uma pequena mudança nos parâmetros de rede, o que influencia no ângulo 2θ, volume da célula unitária e densidade de cada amostra, modificando assim o tamanho de cada célula unitária. Pode-se visualizar o deslocamento de alguns picos das amostras nas Figuras 33 e 34.

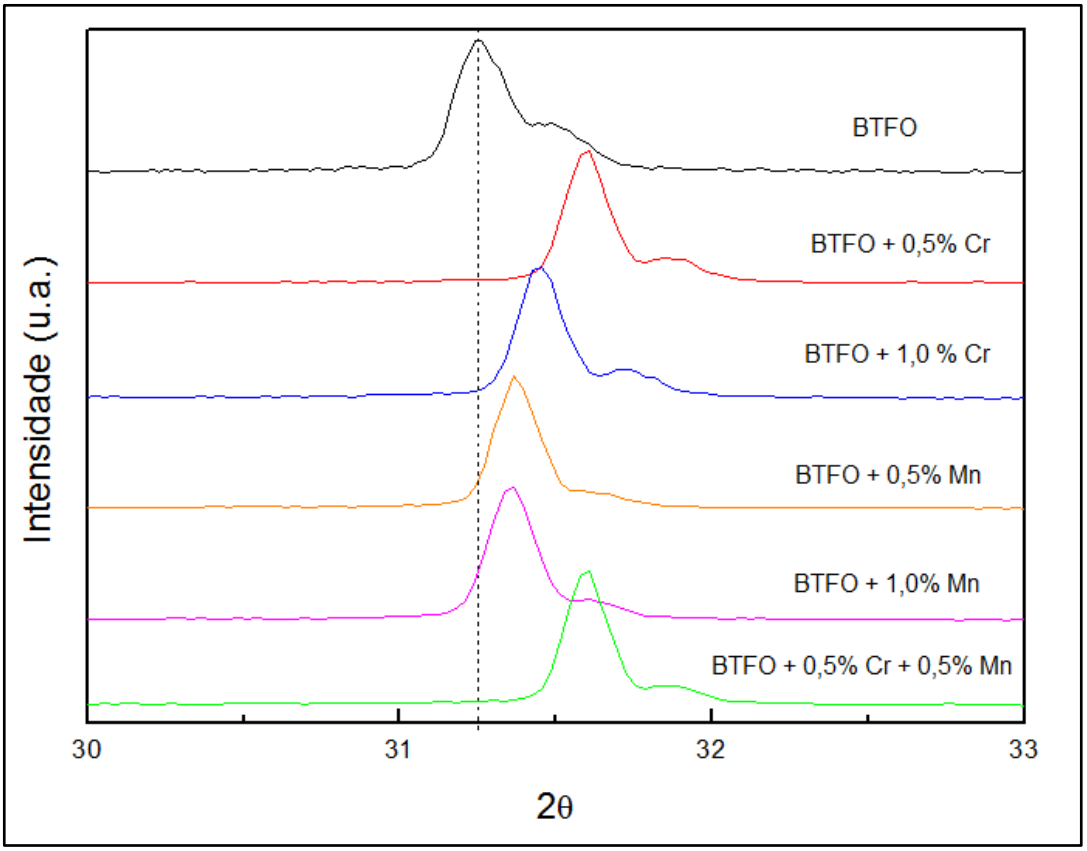

Figura 33 - Difratogramas com aproximação das amostras de BTFO sintetizadas
Fonte: Autoria própria

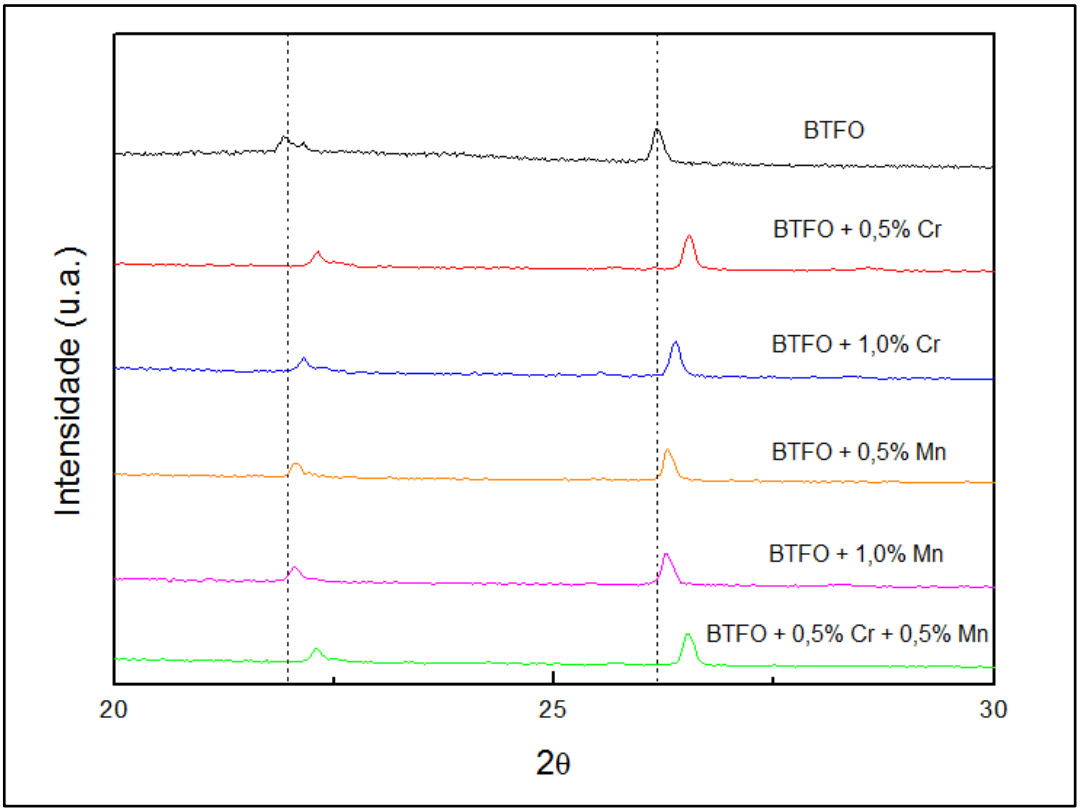

Figura 34 - Difratogramas com aproximação das amostras de BTFO sintetizadas
Fonte: Autoria própria

Este deslocamento está associado à modificação causada na vibração das moléculas pela substituição do ferro e pela adição dos dopantes e será explicada melhor nos resultados referentes ao ensaio de espectroscopia no infravermelho.

5.2 PARÂMETROS DE REDE, VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA E DENSIDADE TEÓRICA

Utilizando os planos (100) e (101), os parâmetros de rede do $BaTiO_3$ tetragonal foram calculados e estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de rede a, b e c do $BaTiO_3$ tetragonal

	Parâmetros de rede		
Amostra	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**
$BaTiO_3$	3,9801	3,9801	4,0336

Fonte: Autoria própria

Como as amostras de BTFO apresentaram as fases tetragonal e hexagonal, foi necessário realizar os cálculos de parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade para ambas estruturas de todas as amostras. Para que fossem realizados os cálculos dos parâmetros de rede, foram escolhidos os planos (104) e (006) para as estruturas hexagonais e os planos (101) e (002) para as estruturas tetragonais.

Na Tabela 5 têm-se os valores calculados dos parâmetros de rede a, b e c das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo tetragonal e é possível notar que os parâmetros ficaram próximos dos calculados para o $BaTiO_3$ com estrutura do tipo tetragonal onde os parâmetros de rede a e c são aproximadamente 3,9801 Å e 4,0336 Å, respectivamente.

Tabela 5 - Parâmetros de rede a, b e c com estrutura do tipo tetragonal das amostras sintetizadas

	Parâmetros de rede (tetragonal)		
Amostra	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**
BTFO	4,0125	4,0125	4,0843
BTFO + 0,5% Cr	3,9682	3,9682	4,0437
BTFO + 1,0% Cr	3,9859	3,9859	4,0624
BTFO + 0,5% Mn	4,0007	4,0007	4,0634
BTFO + 1,0% Mn	3,9959	3,9959	4,0715
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	3,9694	3,9694	4,0427

Fonte: Autoria própria

Já na Tabela 6 estão apresentados os valores calculados dos parâmetros de rede a, b e c das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo hexagonal onde também é possível notar que os parâmetros ficaram próximos do esperado para o $BaTiO_3$ com estrutura do tipo hexagonal, onde os parâmetros de rede a e c são, de acordo com a ficha (76-0738) do banco de dados, aproximadamente 5,73 Å e 14,05 Å, respectivamente.

Tabela 6 - Parâmetros de rede a, b e c com estrutura do tipo hexagonal das amostras sintetizadas

Amostra	Parâmetros de rede (hexagonal) a (Å)	b (Å)	c (Å)
BTFO	5,7198	5,7198	14,0218
BTFO + 0,5% Cr	5,6400	5,6400	13,9056
BTFO + 1,0% Cr	5,6755	5,6755	13,9564
BTFO + 0,5% Mn	5,6915	5,6915	13,9787
BTFO + 1,0% Mn	5,6931	5,6931	13,9844
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	5,6383	5,6383	13,9084

Fonte: Autoria própria

Através dos parâmetros de rede foi possível realizar os cálculos dos volumes das células unitárias das amostras e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Volume da célula unitária das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo tetragonal

Amostra	Volume da célula unitária (tetragonal) ($Å^3$)
$BaTiO_3$	63,8970
BTFO	65,7579
BTFO + 0,5% Cr	63,6746
BTFO + 1,0% Cr	64,5410
BTFO + 0,5% Mn	65,0372
BTFO + 1,0% Mn	65,0105
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	63,6973

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 8 são apresentados os valores dos volumes das células unitárias das amostras calculados por meio da Equação 3 para a estrutura do tipo hexagonal.

Tabela 8 - Volume da célula unitária das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo hexagonal

Amostra	Volume da célula unitária (hexagonal) ($Å^3$)
BTFO	397,2794
BTFO + 0,5% Cr	383,0704
BTFO + 1,0% Cr	389,3250
BTFO + 0,5% Mn	392,1488
BTFO + 1,0% Mn	392, 5293
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	382,9166

Fonte: Autoria própria

Comparando com a ficha (76-0738) do banco de dados internacional JCPDS, onde para o $BaTiO_3$ com estrutura do tipo hexagonal os valores de volume da célula unitária são aproximadamente 400 $Å^3$ e é possível visualizar que os valores calculados estão bem próximos do esperado.

A partir dos valores encontrados dos volumes das células unitárias foi possível calcular a densidade teórica das amostras com estrutura do tipo tetragonal e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Densidade teórica das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo tetragonal

Amostra	Densidade (tetragonal) (g/cm^3)
$BaTiO_3$	6,0601
BTFO	5,9491
BTFO + 0,5% Cr	6,1505
BTFO + 1,0% Cr	6,0746
BTFO + 0,5% Mn	6,0220
BTFO + 1,0% Mn	6,0315
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	6,1555

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de densidade teórica das amostras calculados por meio da Equação 4 para a estrutura do tipo hexagonal.

Tabela 10 - Densidade teórica das amostras sintetizadas para a estrutura do tipo hexagonal

Amostra	Densidade (hexagonal) (g/cm^3)
BTFO	5,8481
BTFO + 0,5% Cr	6,0650
BTFO + 1,0% Cr	5,9676
BTFO + 0,5% Mn	5,9246
BTFO + 1,0% Mn	5,9189
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	6,0675

Fonte: Autoria própria

Comparando com a ficha (76-0738) do banco de dados internacional JCPDS, onde para o $BaTiO_3$ com estrutura do tipo hexagonal os valores de densidade são aproximadamente 5,80 g/cm^3, pode-se notar que os valores calculados são bem próximos.

É possível notar que a substituição de 30% do titânio por ferro no $BaTiO_3$ interferiu em seus parâmetros de rede e consequentemente no seu volume da célula unitária e densidade teórica. Os parâmetros de rede e volume da célula unitária aumentaram devido a ligação entre o titânio e oxigênio ficar mais fraca com a substituição, aumentando a distância entre os átomos e consequentemente os parâmetros de rede. Como a densidade é inversamente proporcional ao volume, a densidade teórica do BTFO diminuiu em relação à densidade do $BaTiO_3$ tetragonal.

Pode-se notar também que a dopagem do sistema de BTFO com cromo e manganês influenciou nos parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade das amostras. Estes resultados podem ser atribuídos há diversos fatores, um deles é o fato do raio iônico do Mn^{3+} ser de 1,35 Å, enquanto o raio iônico do Ti^{4+} é de 1,45 Å e o raio iônico do Cr^{3+} é de 1,25 Å, dessa forma era esperado que a amostra apenas com a substituição (BTFO) tivesse um volume da célula unitária maior que as amostras com manganês, que por sua vez possuem volumes maiores que as amostras com cromo. Outro fator a ser considerado é que as dopagens fortalecem a ligação entre o titânio e o oxigênio, diminuindo as distâncias entre os átomos e por consequência, diminuindo o volume da célula unitária e os parâmetros de rede. As amostras com cromo apresentaram uma maior densidade que as amostras com manganês, que por sua vez apresentaram maior densidade que o BTFO.

5.3 HISTERESE MAGNÉTICA

Como dito anteriormente, foi realizado nas amostras o ensaio de histerese magnética em temperatura ambiente a fim de verificar a presença de magnetismo nas amostras sintetizadas. As medidas magnéticas de cada amostra estão dispostas na Figura 35.

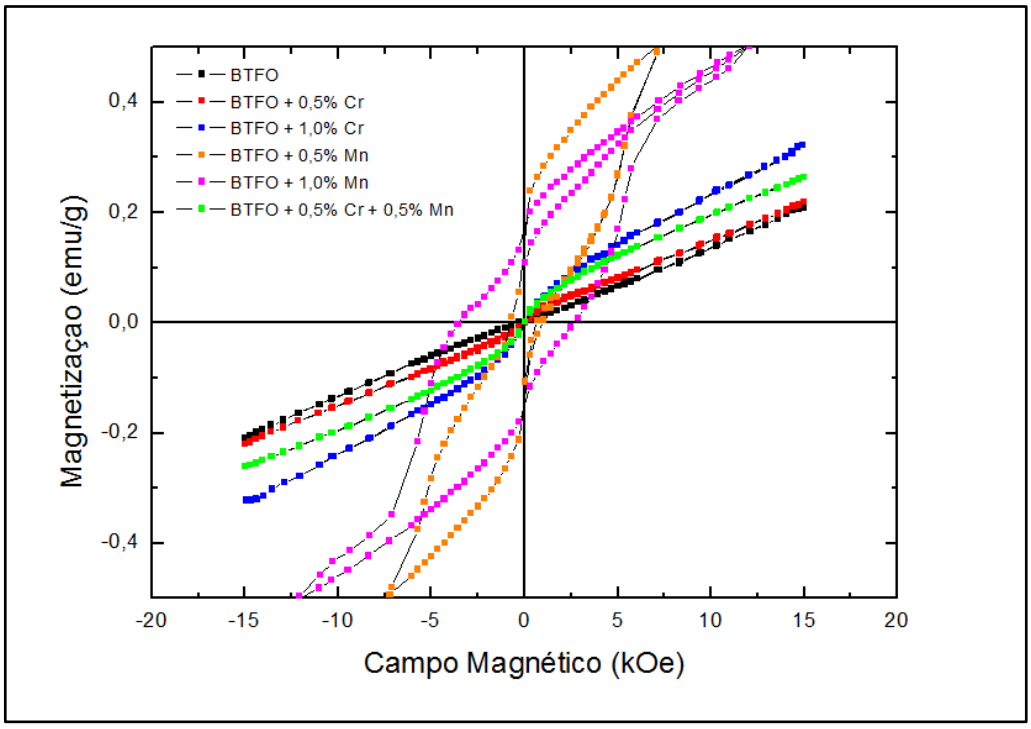

Figura 35 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para o sistema $BaTi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$ dopado com diferentes quantidades de cromo e manganês
Fonte: Autoria própria

Para efeito de comparação, ao analisar o gráfico acima, pode-se obter os valores de magnetização para um campo magnético de 15kOe. Pode-se notar que o BTFO apresentou pouca magnetização, aproximadamente 0,2087 emu/g, já na curva da amostra dopada com 0,5% de Cr é possível visualizar que a magnetização aumentou, porém muito pouco com um valor de aproximado de 0,2198 emu/g. Na amostra dopada com 1,0% de Cr pode-se notar que há um aumento da magnetização com um valor de aproximadamente 0,3221 emu/g. A curva que representa a amostra dopada com 0,5% de Mn mostra que há um aumento significativo de mais de 100%

da magnetização, com valor aproximado de 0,6752 emu/g. O BTFO dopado com 1,0% de Mn apresenta uma grande magnetização, aproximadamente 0,5546 emu/g, porém um pouco abaixo da amostra dopada com 0,5% de Mn. Por fim, a curva da amostra dopada com 0,5% de Cr e 0,5% de Mn deixa evidente que a magnetização caiu para aproximadamente 0,2648 emu/g devido a inserção do Cr na amostra. Dessa forma, pode-se concluir que a amostra com uma maior magnetização para o campo magnético de 15 kOe é a amostra de BTFO dopada com 0,5% de Mn.

Os valores de magnetização remanescente das amostras sintetizadas são apresentados na Tabela 11. Com base nos dados, é possível visualizar o comportamento de cada amostra submetida ao ensaio de histerese magnética.

Tabela 11 - Valores de magnetização remanescente das amostras sintetizadas

Amostra	Magnetização remanescente M_r (emu/g)
BTFO	0,0024
BTFO + 0,5% Cr	0,0040
BTFO + 1,0% Cr	0,0015
BTFO + 0,5% Mn	0,1350
BTFO + 1,0% Mn	0,1700
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	0,0025

Fonte: Autoria própria

Usando as informações da Tabela 12 é possível analisar os valores dos campos magnéticos coercitivos das amostras sintetizadas.

Tabela 12 - Valores de campo magnético coercitivo das amostras sintetizadas

Amostra	Campo magnético coercitivo H_c (kOe)
BTFO	0,3600
BTFO + 0,5% Cr	0,1500
BTFO + 1,0% Cr	0,0110
BTFO + 0,5% Mn	0,8000
BTFO + 1,0% Mn	3,5000
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	0,0500

Fonte: Autoria própria

O sistema BTFO apresentou um campo coercitivo de 0,36 kOe, enquanto a amostra dopada com 0,5% de Cr teve um campo coercitivo de 0,15 kOe. Já a amostra

dopada com 1,0% de Cr apresentou um campo coercitivo baixo, de 0,011 kOe. A amostra dopada com 0,5% de Mn teve um valor de campo coercitivo de 0,8 kOe enquanto a amostra com 1,0% de Mn apresentou um valor de campo magnético coercitivo de 3,5 kOe. Por fim, houve uma diminuição no valor do campo coercitivo para o sistema BTFO dopado com 0,5% de Cr e 0,5% de Mn com 0,05 kOe.

Sabe-se que o $BaTiO_3$ puro não possui comportamento magnético, enquanto o ferro é um material ferromagnético com a camada 3d parcialmente preenchida (GOTARDO, 2011), justificando os múltiplos estudos com o ferro substituindo parte do titânio no sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$, o tornando um material multiferróico magnetoelétrico. Já os elementos manganês e cromo são antiferromagnéticos, porém em ligas que não constituem apenas estes elementos os átomos estão mais distantes uns dos outros, aumentando a razão entre a distância interatômica e o raio da camada incompleta 3d, favorecendo um alinhamento paralelo dos movimentos de spin (GOTARDO, 2011).

A origem da magnetização do sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ pode ser explicada pela competição entre as interações de supertroca que existem devido a presença do Fe^{3+} pentaédrico e octaédrico (LIN, 2008). Na interação de supertroca os íons de metais com carga positiva e momento magnético, neste caso o Fe^{3+}, estão distantes uns dos outros, impedindo que as forças de troca diretas atuem. Dessa forma, as forças atuam indiretamente através de íons vizinhos, neste caso o O^{2-}, assim dois íons de Fe^{3+} partem de uma grande distância para perto de um íon O^{2-}. Os momentos desses dois átomos a princípio não estão alinhados, posteriormente, quando um íon de ferro com spin no estado *up* se aproxima do íon de O^{2-}, que possui um elétron com spin no estado *up* e um no estado *down*, a parte de spin no estado *up* do íon de oxigênio será deslocada por não possuir mais um momento magnético nulo, afinal spins paralelos repelem uns aos outros. Se outro íon de ferro é trazido pela direita, ele é forçado a possuir o spin no estado *down* quando se aproxima do spin no estado *up* do íon de oxigênio, formado assim um alinhamento antiferromagnético (GOTARDO, 2011).

Assim como esperado, a dopagem com manganês no sistema BTFO aumentou a magnetização do material, onde a amostra com maior magnetização remanescente, de aproximadamente 0,17 emu/g, foi a amostra de BTFO contendo 1% de manganês. Além disso, a amostra apresentou o maior campo magnético coercitivo dentre todas as amostras sintetizadas, sendo aproximadamente 3,5 kOe, ficando evidente que com

o aumento da concentração de manganês há um aumento na magnetização remanescente e campo magnético coercitivo.

Já as amostras dopadas com cromo apresentaram baixas magnetizações remanescentes e baixos campos magnéticos coercitivos. A amostra com 5% de cromo apresentou um aumento na magnetização remanescente em relação a amostra de BTFO, porém com o aumento da concentração do dopante, para 1%, houve uma queda de aproximadamente 62% da magnetização remanescente. Os campos magnéticos coercitivos sofreram grandes alterações com a adição de cromo, onde para a amostra com 5% de cromo houve uma queda de aproximadamente 58% do campo magnético coercitivo em relação ao BTFO e com o aumento da concentração, no caso para 1%, houve uma queda de 96% do campo coercitivo em relação ao BTFO.

Dessa forma pode-se concluir que todas as amostras sintetizadas apresentaram comportamento magnético, porém fica evidente que as amostras que continham cromo tiveram suas magnetizações e campos magnéticos coercitivos prejudicados com o aumento da concentração, enquanto as amostras com apenas manganês tiveram bons resultados referentes as magnetizações, além de campos coercitivos altos, havendo uma intensificação com o aumento da concentração do dopante.

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Para analisar as ligações químicas das amostras foi realizado o ensaio de espectroscopia no infravermelho e os espectros obtidos no ensaio estão apresentados nas Figuras 36 e 37.

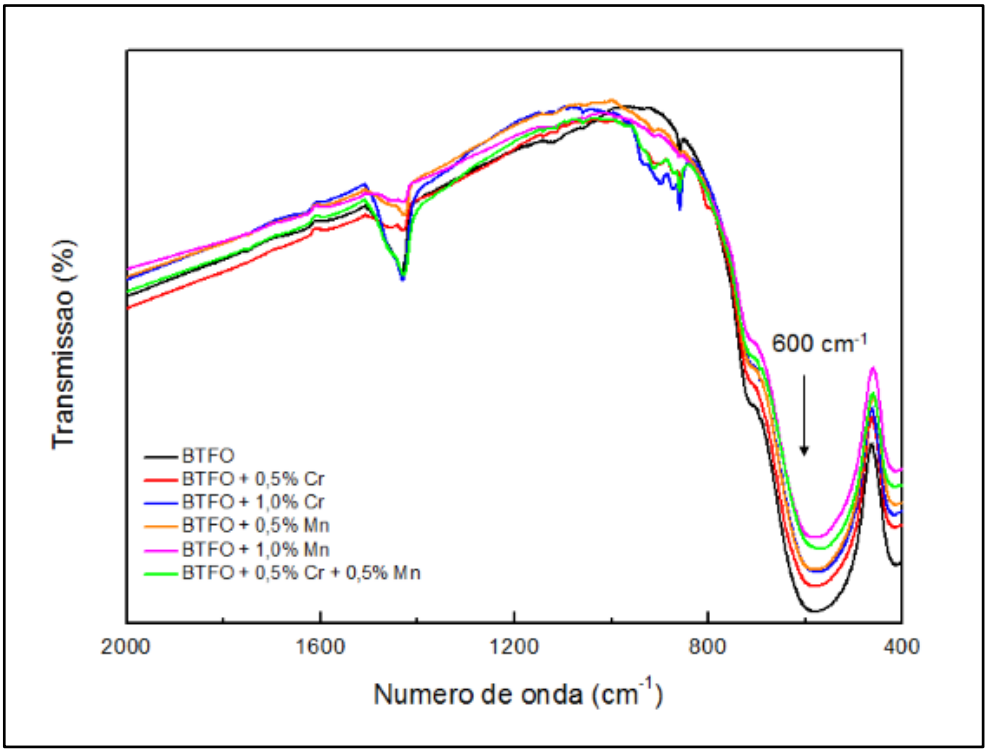

Figura 36 - Espectro de infravermelho a temperatura ambiente das amostras sintetizadas
Fonte: Autoria própria

Na Figura 36 pode-se visualizar as curvas das amostras sintetizadas, onde é possível verificar os números de onda das amostras que estão próximos à 600 cm^{-1}. A Figura 37 mostra o espectro com aproximação na região da banda de absorção, com números de onda entre 800 cm^{-1} e 400 cm^{-1}.

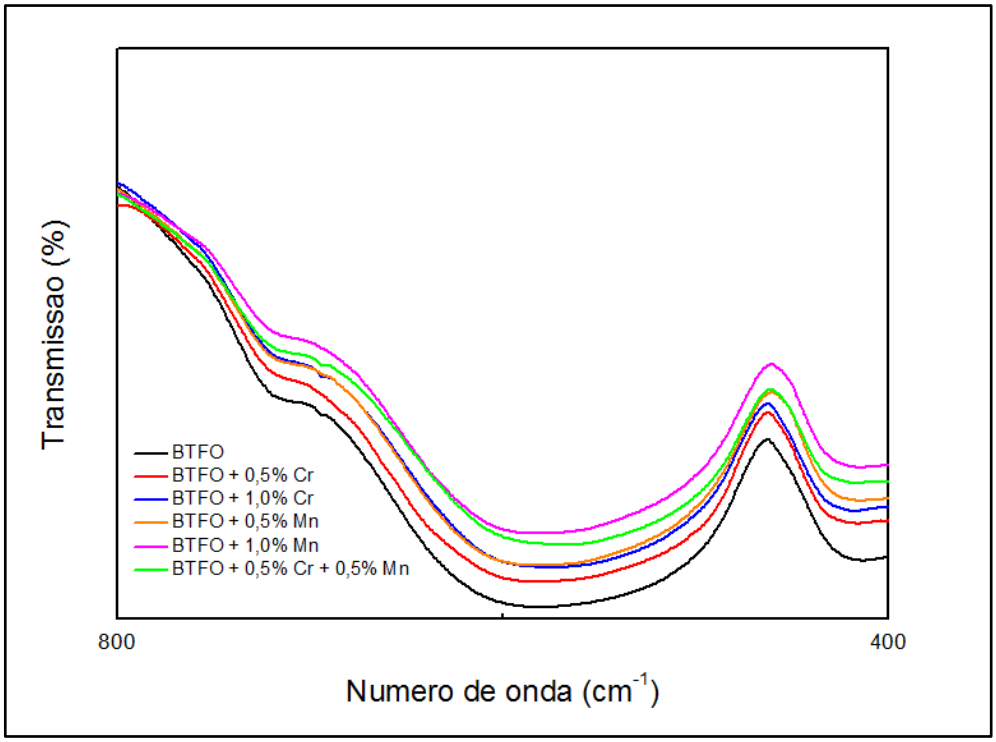

Figura 37 - Espectro de infravermelho a temperatura ambiente das amostras sintetizadas aproximado
Fonte: Autoria própria

A Tabela 13 apresenta os valores dos números de onda das amostras encontradas através do ensaio, pode-se notar que os valores foram bem superiores ao valor do número de onda do $BaTiO_3$ tetragonal que é de aproximadamente 539cm^{-1}.

Tabela 13 - Números de onda das amostras sintetizadas de BTFO

Amostra	Número de onda (cm^{-1})
BTFO	580,5518
BTFO + 0,5% Cr	582,4805
BTFO + 1,0% Cr	574,7656
BTFO + 0,5% Mn	581,5162
BTFO + 1,0% Mn	582,4805
BTFO + 0,5% Cr + 0,5% Mn	567,0506

Fonte: Autoria própria

Nos espectros de infravermelho, a posição do pico de absorção é determinada pela energia de ligação da molécula, dessa forma, quanto maior a energia de ligação, menor o número de onda do pico. Quando inseridos dopantes no $BaTiO_3$, o material sofre alterações de estrutura cristalina e energia de ligação, mudando assim o seu espectro. Por exemplo, o $BaTiO_3$ em temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina do tipo tetragonal e número de onda de 539cm^{-1}, valor este atribuído à ligação entre Ti-O (JIN 2008), porém quando feita a substituição de 30% de titânio por ferro, a estrutura cristalina não é mais monofásica, sendo tetragonal e hexagonal. Além disso, o número de onda aumenta para 580,5518 cm^{-1}, ou seja, houve uma diminuição da energia de ligação das moléculas, comprovando que substituições ou aditivos afetam as ligações das redes cristalinas.

Quando é realizada a substituição de parte do titânio por ferro, surgem defeitos de lacuna, pois a carga elétrica do Fe^{3+} é menor que a do Ti^{4+}, portanto a força coulombiana entre Fe^{3+} O^{2-} é mais fraca do que entre Ti^{4+} e O^{2-}, o que resulta na diminuição da energia de ligação entre Ti-O, aumentando a distância entre os íons, o que piora a sua interação. A ferroeletricidade e a piezoeletricidade estão fortemente relacionadas à vibração das redes cristalinas e como já foi comprovado por outros autores, a substituição de parte de titânio por ferro diminui a ferroeletricidade do $BaTiO_3$, afetando a vibração das redes cristalinas.

Quando inserido 0,5% de cromo no BTFO, há um aumento do número de onda para um valor de 582,4805 cm^{-1}, já quando inserido 1% de cromo, o número de onda cai para um valor de 574,7656 cm^{-1}, que está abaixo do número de onda do BTFO sem dopantes. Quando 0,5% de manganês é inserido no sistema, o número de onda aumenta para 581,5162 cm^{-1} e quando há a inserção de 1% de manganês, o número de onda aumenta novamente, tendo um valor de 582,4805 cm^{-1}, que é o mesmo número de onda da amostra de BTFO com 0,5% de cromo. A amostra de BTFO com 0,5% de cromo e 0,5% de manganês teve o menor número de onda de todas amostras sintetizadas, com um valor de 567,0506 cm^{-1}.

Pode-se concluir que, com algumas exceções, a adição dos dopantes diminuiu a energia de ligação das moléculas, visto que os números de onda foram maiores que o número de onda do sistema BTFO, com exceção das amostras com 1% de cromo e 0,5 % de manganês e cromo. É possível notar comparando os parâmetros de rede e números de onda que a substituição de 30% de titânio por ferro enfraqueceu a ligação Ti-O, visto que houve um aumento do número de onda e dos parâmetros de rede. As

amostras dopadas tiveram parâmetros de rede menores que o BTFO, resultado de uma ligação mais forte, por consequência uma distância menor entre os íons e assim têm-se menores parâmetros de rede, volumes das células unitárias e maiores densidades.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos possibilitam concluir que o método de síntese por reação do estado sólido mostrou-se eficaz na substituição de 30% de titânio por ferro, visto que todas as amostras apresentaram as fases tetragonal e hexagonal, que já eram esperadas conforme literatura, diferente do $BaTiO_3$ sintetizado também por reação do estado sólido que possui fase tetragonal. Analisando os difratogramas foram identificadas as fichas (79-2264) para a estrutura tetragonal e (76-0738) para a estrutura hexagonal, onde nenhuma das amostras apresentou outras fases ou ainda impurezas. Concluiu-se também que conforme os dopantes, cromo e manganês, eram inseridos no sistema BTFO, a posição de cada pico era modificada, ou seja, havia um ângulo 2θ diferente, influenciando nos parâmetros de rede do material.

Através dos valores calculados de parâmetros de rede, volume da célula unitária e densidade pode-se notar que as amostras dopadas com cromo tiveram os parâmetros de rede e por consequência os volumes das células unitárias menores que as amostras dopadas somente com manganês, que por sua vez tiveram parâmetros de rede e volumes menores que a amostra de BTFO, o que pode ser atribuído ao fato do raio iônico do cromo ser menor que o raio iônico do manganês que é menor que o raio iônico do titânio. Como a densidade é inversamente proporcional ao volume, as amostras com cromo apresentaram uma maior densidade que as amostras com manganês e que o BTFO.

Pode-se concluir que todas as amostras apresentaram comportamento magnético, porém fica claro que as amostras que foram dopadas com cromo tiveram suas magnetizações e campos magnéticos coercitivos prejudicados com o aumento da concentração, enquanto as amostras dopadas com apenas manganês tiveram bons resultados referentes as magnetizações, além de campos coercitivos altos, havendo uma intensificação com o aumento da concentração do dopante. É possível perceber que o cromo estava prejudicando a magnetização do material quando ele foi inserido na amostra com 0,5% de manganês, pois a amostra apresentou baixos valores de magnetização remanescente e campo magnético coercitivo mesmo contendo manganês.

Houve uma diminuição na energia de ligação das amostras em comparação ao $BaTiO_3$, confirmando que substituições ou aditivos afetam a ligação das redes

cristalinas. Dessa forma, pode-se concluir que a adição dos dopantes diminuiu a energia de ligação das moléculas, pois os números de onda foram maiores que do sistema BTFO, com exceção das amostras com 1% de cromo e 0,5 % de manganês e cromo. Conclui-se também que quanto maior o número de onda, menor a energia da ligação, ou seja, mais fraca a ligação, portanto maior a distância entre os íons, o que resulta em um maior volume da célula unitária, tendo consequentemente maiores parâmetros de rede e menores densidades.

Apesar de não terem sido coletadas medidas de ferroeletricidade, pode-se afirmar que foram sintetizados materiais multiferróicos magnetoelétricos, visto que autores que sintetizaram o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ obtiveram amostras ferroelétricas, porém deve-se ressaltar que os autores citaram em seus trabalhos que com o aumento da porcentagem de substituição, a ferroeletricidade era enfraquecida.

Assim sugere-se para trabalhos futuros que o sistema $BaTi_{(1-x)}Fe_xO_3$ seja sintetizado com diferentes valores de substituição e também diferentes porcentagens dos dopantes, fazendo uma análise mais profunda das propriedades magnéticas e elétricas dos materiais.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Vinicius M. **Sensores Inerciais.** Laboratório iMobilis. UFOP. Ouro Preto, 2014. Disponivel em <http://www.decom.ufop.br/imobilis/sensores-inerciais/> Acesso em 24 set. 2019.

ALVES, Marcos F. S. **Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO3**: síntese e propriedades estruturais e ferróicas. 2012. 104f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

AVINASH, M, et al. Structural, optical and magnetic behaviour of Cr doped $BaSnO_3$ perovskite nanostructures. **Physica B: Condensed Matter,** 2019, vol. 570, 157-165.

BUENO, Silveira. **Silveira Bueno**: minidicionário da língua portuguesa. Ed. rev. e atual. São Paulo, SP: FTD, 2000.

BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. de. **Physics of magnetism and magnetic materials.** Nova Iorque, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CARMO, João R. do. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. 2011. 116f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisar Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CATELLI, Francisco. Interferômetro de Michelson. **Cad. Bras. Ens. Fís.**, v.21, n. especial: p. 350-358. 2004.

CHAISAN, Wanwilai. Effect of Sintering Temperature on the Hysteresis Properties of Barium Titanate Ceramic. **NU Science Journal**. 2007, 4(2), 132 – 139.

DEKA, Bipul, et al. Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped $BaTiO_3$. **Physica B**, 2014.

DIAS, Larissa G. **Preparação, caracterização estrutural e magnética do sistema $BaTi(1-x)Mn_xO_3$.** 2017. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procópio, 2017.

ESTEVAM, Giuliano P. **Preparo, caracterização e aplicação do compósito PTCa (Titanato de chumbo modificado com cálcio)/PEEK (Poliéter éter cetona) como sensor de radiação**. 2008. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) –

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, Ilha Solteira, 2008.

GOMES, Pedro B**. Caracterização de materiais:** uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais. 2015. 35f. Monografia (Bacharel em Química) – Coordenadoria do Curso de Química, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.

GOTARDO, Ricardo A. M. **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos**. 2011. 154f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

GOTARDO, Ricardo A. M. et al. Dielectric, Magnetic and Structural Characterizations in Mn Doped $0.9BiFeO_3$-$0.1BaTiO_3$ Compositions. **Journal Ferroeletrics**, 2018, 534.

GUALDI, Alexandre J. **Caracterização magnética do compósito multiferróico (1-x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$-$xPbTiO_3/NiFe_2O_4$.** 2010. 84f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GUARANY, Cristiano A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho.** 2004. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2004.

JIN, Xueqin et al. Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics. **J. Electroceram**, 2008, 285-290.

LEONEL, Liliam V. **Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel**. 2010. 149f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

LIN, Fangting, et al. Influence of doping concentration on room –temperature ferromagnetism for Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2008, 320, 691–694.

LIN, Fangting; SHI, Wangzhou. Effect of doping site and pre-sintering time on microstructure and magnetic properties of Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2012, 407, 451–456.

LU, Da-Young; LIANG, Yue. Valence states and dielectric properties of fine-grained $BaTiO_3$ ceramics co-doped with double valence-variable europium and chromium. **Ceramics International,** 2018.

MEDEIROS, Khrissy A. R. **Análise metrológica da aplicação de acelerômetros piezoelétricos à medição de vazão na indústria petrolífera.** 2014. 81f. Dissertação (Mestrado em Metrologia – Metrologia para Qualidade e Inovação) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

OLADEINDE, Taiwo O. **Síntese e propriedades elétricas de cerâmicas a base de Titanato de Bário dopado com Er3+ e Zr2+: Ba1-xErx (Ti0,98Zr0,02) O_3 (x=0,01, 0,02, 0,04)**. 2010. 76f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Elétrica com ênfase em Eletrônica. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PADILHA, Angelo F. **Materiais de Engenharia**: Microestrutura e propriedades. 1 ed. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 2000.

QIU, Shen-yu, et al. Phase evolution and room temperature ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2010, vol. 20, 1911–1945.

RAJAN, Soumya, et at. Electrical and Magnetic phase transition studies of Fe and Mn co-doped $BaTiO_3$. **Journal of Alloys and Compounds,** 2015, 199.

RANI, Alka, et al. Structural, Electrical, Magnetic and Magnetoelectric properties of Fe doped $BaTiO_3$ ceramics. **Ceramics International,** 2016, 205.

ROSSO, Jaciele M. **Estudos de síntese e propriedades ferroicas de soluções sólidas $BaTiO_3$ – $NaNbO_3$.** 2017. 178f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

SAMUVEL, K. RAMACHANDRAN, K. Structure, electrical and magnetic property investigations on Fe-doped hexagonal $BaTiO_3$. **Optik Optics**, 2016.

SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials**. J. Mater. Chem.**, 1997, 7(8), 1297–1305.

SILVEIRA, Luiz G. D. da. **Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica**. 2015. 165f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. **Science**, 2008, vol. 309, 391-392.