



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Nd, Yb e Fe NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS EM
CERÂMICAS DE $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$**

Recife

2021

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Nd, Yb e Fe NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS EM
CERÂMICAS DE $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Pontes, CRB4-1217

F814i França, Emanuel Laurertan Tavares
Investigação dos efeitos da adição de Nd, Yb e Fe nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas em cerâmicas de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ / Emanuel Laurertan Tavares França – 2021.
114 f.:il., fig., tab.

Orientador: Fernando Luis de Araujo Machado.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Cerâmicas. I. Machado, Fernando Luis de Araujo (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. Ed.) UFPE-CCEN 2021 - 121

EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA

**INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Nd, Yb e Fe NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS EM CERÂMICAS
DE $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Ciências de Materiais.

Aprovada em: 26/02/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Luzeli Moreira da Silva (Examinadora Externo)
Universidade Federal do Maranhão

Profº. Dr. Adolfo Franco Júnior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Goiás

Dedico esse trabalho a minha esposa Janecilda Gomes, meu filho Lorenzo Tavares e meus pais João Tavares e Nilza Tavares, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais João Tavares e Nilza Tavares e aos meus irmãos Alexandre, Ronaldo, Maria Eunice, Nayra e Samira pela confiança e incentivo.

À minha esposa Janecilda e ao meu filho Lorenzo por me ajudarem a manter a sanidade nesse momento de isolamento.

Ao meu orientador Prof. Fernando Machado pelo grande auxílio à minha formação, pelos incentivos, discussões de resultados, sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Aos professores do programa de pós graduação em ciência de materiais pelo conhecimento passado durante os cursos ministrados e ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pela acolhida.

Aos professores do departamento de física Alexandre Ricalde, Antônio Azevedo, Eduardo Padrón, Michael e Sérgio pelas conversas, discussões e seminários do NUMAG que foram de extrema importância para minha formação.

A todo corpo técnico administrativo do departamento de física e da pós-graduação em ciência de materiais, em especial a Ingrid Vanessa (assistente em administração) Daniel (técnico de eletrônica), Gustavo (técnico em Criogenia) e João (técnico da oficina mecânica) e Tarcila (técnica em difração de raios-X).

Aos colegas e amigos que a UFPE me deu a honra de conhecer Danilo Ratkovski, Edielen França, Henrique Barbosa, Jéssica Lima, Juliana de Castro, Lhaira Barreto, Otávio Marques, Pablo Rafael, Sanderson Malta, Suzana Araújo.

Ao instituto de física da UFG e ao professor Adolfo por me proporcionarem passarem 2 meses preparando as amostras e realizando medidas e aos estudantes da UFG Pedro Romanholo, Raphael Lucas, Hermínia Pessoni e Stéfane Lira por me ajudar na síntese das amostras e pela amizade.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite de participar da avaliação desta Tese.

Aos órgãos de fomento: CAPES pela bolsa concedida, CNPq, FACEPE e FINEP pelo apoio financeiro aos projetos desenvolvidos na UFPE.

RESUMO

No presente trabalho foram produzidas pastilhas cerâmicas de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Nd}$ e Yb), $x = 0, 0,005, 0,01, 0,015$ e $0,020$, pela técnica de reação do estado sólido. Foi investigado a influência da adição de íons magnéticos nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas por meio de difração de raio-X (DRX), espectroscopia Raman, medidas de magnetização (M) e as medidas de permissividade elétrica. A partir do tratamento dos dados de difração de raios-X foi possível obter informações da estrutura cristalina, tendo sido encontrado que ela é do tipo perovskita, trigonal, pertencendo ao grupo espacial R3c. A partir de medidas Raman, observou-se as propriedades estruturais e vibracionais sofrem distorções com a adição dos elementos dopantes. O comportamento magnético foi estudado através de medidas de magnetização ac e dc utilizando um PPMS (*Physical Property Measurement System* - Quantum Design). As curvas de histerese magnética foram medidas em diferentes temperaturas (5, 150 e 300 K), indicando que o processo de dopagem alterou de forma significativa as propriedades magnéticas, indo de um comportamento puramente diamagnético para o composto com $x = 0$ para um regime paramagnético nos dopados. A susceptibilidade dc foi medida aplicando um campo magnético e variando a temperatura no intervalo 5 – 300 K, permitindo determinar os momentos magnéticos dos íons utilizando a lei de Curie-Weiss, obtendo valores de momento magnético efetivo para os compostos dopados com metais terras-raras em média 4,78 e 3,72 μB para os íons Nd e Yb respectivamente. A permissividade foi medida utilizando uma técnica de impedância elétrica para valores de frequência variando no intervalo 20 Hz - 2 GHz. Foi verificado que adição de íons dopantes modifica os valores da constante dielétrica com resultados mais maiores que 10^3 amostras dopadas com Yb, atingindo valores muito mais altos do que os obtidos para NBT puro bem como valores muito baixos para as perdas dielétricas.

Palavras-chave: cerâmicas; reação de estado sólido; NBT; terras raras.

ABSTRACT

In this work, ceramics samples of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Fe, Nd e Yb}$ and $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ and 2.0) were prepared by a solid-state reaction technique. The influence of the addition of magnetic ions in the structural, electrical and magnetic properties was investigated by using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, magnetization and electrical permittivity measurements. From the treatment of X-ray diffraction data, it was possible to obtain information on the crystal structure, and it was found that it is of the perovskite type, trigonal, belonging to the $R3c$ space group. The Raman spectra were duly associated with the vibrational and rotational modes typical of this crystal structure and which suffer distortions with the addition of doping elements. The magnetic property was investigated by measuring hysteresis loops and ac and dc magnetic susceptibility by using a PPMS (Physical Property Measurement System – Quantum Design). A paramagnetic behavior was induced in the diamagnetic NBT by the addition of the replacement of Bi and Ti by the magnetic ions. The Curie-Weiss law was used to obtain the average values for the magnetic moment of the doping ions by using the dc magnetization data obtained in the temperature range $5 - 300$ K, obtaining effective magnetic moment values for the compounds doped with rare earth metals on average 4.78 and $3.72 \mu\text{B}$ for the Nd and Yb ions respectively. The electrical impedance was measured for frequencies varying from 20 Hz to 2.0 GHz. It was observed an enhancement in the values for the dielectric constants. In particular, a value larger than 10^3 was obtained for a Yb-doped sample ($x = 0.020$). The overall dielectric losses were found to be quite small. The dependence of the permittivity with the frequency was properly account for by using the Cole-Davidson.

Keywords: ceramics; solid state reaction; NBT; rare-earth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da estrutura tipo perovskita: (a) Perovskita cúbica centrada no sítio A, (b) Perovskita cúbica centrada no sítio B e (c) Perovskita romboédrica centrada no sítio B para o NBT com simetria $R3c$	20
Figura 2 -	Mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.....	23
Figura 3 -	(a) Curva típica para a susceptibilidade de um material paramagnético. (b) Susceptibilidade de um material ferromagnético, mostrando o ordenamento magnético abaixo de T_C . (c) Susceptibilidade de um material antiferromagnético (isotrópico), onde vemos o ordenamento magnético abaixo de T_N . Observa-se, pela curva em vermelho, o inverso da susceptibilidade, que acima de transição apresenta um comportamento linear com a temperatura.....	30
Figura 4 -	Diferentes mecanismos de polarização em um sólido.	34
Figura 5 -	Ilustração do esquema de homogeneização dos pós precursores.....	42
Figura 6 -	(a) Pastilhas sobre uma camada de pó, (b) Pastilhas cobertas.....	43
Figura 7 -	Curva de tratamento térmico escolhida para a última etapa de sinterização das amostras em estudo.....	44
Figura 8 -	Fluxograma resumido da última etapa de preparação das amostras cerâmicas no formato de pastilhas.....	45
Figura 9 -	Difratômetro de raio-X Rigaku Smartlab.....	46
Figura 10 -	Aparato utilizado para as medidas de densidade aparente.....	48
Figura 11 -	Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento Rayleigh, espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes.....	49
Figura 12 -	PPMS (<i>Physical Property Measurement System- Quantum Design</i>).....	50
Figura 13 -	Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Nd.....	53
Figura 14 -	Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Yb.....	55
Figura 15 -	Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Fe, substituindo o Bi.....	57

Figura 16 -	Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Fe, substituindo o Ti.....	59
Figura 17 -	Densidade aparente para todas as amostras de NBT e suas variações de dopantes, em (a) para a amostras dopadas com Yb e Nd, em (b) para as amostras dopadas com Fe.....	61
Figura 18 -	Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Nd.....	63
Figura 19 -	Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Yb.....	64
Figura 20 -	Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Fe no sítio do Bi.....	65
Figura 21 -	Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Fe no sítio do Ti.....	65
Figura 22 -	Medidas de M em NBT para $T = 300,0$ K. O inset inferior corresponde à curva principal retirada a contribuição diamagnética enquanto que o <i>inset</i> superior corresponde a ampliação da parte central do <i>inset</i> inferior.....	67
Figura 23 -	Medidas de M em NBT para $T = 5,0, 150,0$ e $300,0$ K. O inset superior esquerdo em (a) representa a diferença das curvas medidas em $T = 5,0$ K e $T = 150,0$ K enquanto que o inset inferior direito corresponde a ampliação da parte central da figura principal. Em (b) é apresentada a magnetização remanente M_r (símbolo aberto em azul) e campo coercitivo H_c (círculo em vermelho). O inset em (b) mostra o comportamento da magnetização em campo máximo em função da temperatura. As linhas foram incluídas para melhorar a visualização dos dados.....	69
Figura 24 -	Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Nd (símbolos) e em NBT puro (inset na fig. (b)) para $T = 150,0$ K (a) e $5,0$ K (b). O inset em (a) são os dados obtidos para $T = 300,0$ K. As linhas cheias ligando os dados experimentais são meros guias usados para melhorar a visualização dos dados.....	71

Figura 25 -	Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Yb (símbolos) e em NBT puro (inset na fig. (b)) para $T = 150,0$ K (a) e $5,0$ K (b). O inset em (a) são os dados obtidos para $T = 300,0$ K. As linhas cheias ligando os dados experimentais são meros guias usados para melhorar a visualização dos dados.....	72
Figura 26 -	Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Fe substituindo Bi (símbolos) medidos em $T = 300$ K em (a) e 5 K em (b), os insets são os dados medidos em NBT nas respectivas temperaturas.....	73
Figura 27 -	Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Fe substituindo Ti (símbolos) medidos em $T = 300$ K em (a) e 5 K em (b), os insets são os dados medidos em NBT nas respectivas temperaturas.....	74
Figura 28 -	(a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 5$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.....	77
Figura 29 -	(a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 5$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.....	78
Figura 30 -	(a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 1$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.....	79
Figura 31 -	(a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 1$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.....	80
Figura 32 -	χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10$ Oe, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.....	82

Figura 33 -	χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10 \text{ Oe}$, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.....	83
Figura 34 -	χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10 \text{ Oe}$, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.....	84
Figura 35 -	χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10 \text{ Oe}$, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.....	85
Figura 36 -	Circuito R-CPE utilizado para o ajuste teórico nas medidas de impedância.....	86
Figura 37 -	Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$. As linhas são ajustes teóricos.....	88
Figura 38 -	Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$. As linhas são ajustes teóricos.....	89
Figura 39 -	Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{10,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As linhas são ajustes teóricos.....	90
Figura 40 -	(a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada para amostras de NBT puro e dopado com Yb.....	93
Figura 41 -	(a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada para amostras de NBT puro e dopado com Fe substituindo o Bi.....	94
Figura 42 -	(a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada. Para amostras de NBT puro e dopado com Fe substituindo o Ti.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades e aplicações para cerâmica.....	19
Tabela 2 -	Configurações eletrônicas dos lantanídeos.....	32
Tabela 3 -	Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Nd.....	54
Tabela 4 -	Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Yb.....	56
Tabela 5 -	Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo o Bi.....	58
Tabela 6 -	Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo o Ti.....	60
Tabela 7 -	Parâmetros magnéticos determinados pelo ajuste da lei de Curie-Weiss.	81
Tabela 8 -	Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ϵ_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$ $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Yb.....	96
Tabela 9 -	Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ϵ_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo Bi.....	96
Tabela 10 -	Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ϵ_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo Ti.....	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
2.1	ASPECTOS FUNDAMENTAIS DE MATERIAIS CERÂMICOS	18
2.2	CERÂMICA TRADICIONAL.....	18
2.3	CERÂMICA AVANÇADA	18
2.4	CERÂMICAS DE ÓXIDO TIPO PEROVSKITA	19
2.5	TITANATO DE SÓDIO E BISMUTO NBT	21
2.6	REAÇÕES DO ESTADO SÓLIDO.....	22
2.7	ESTABILIDADE DOS REAGENTES.....	23
2.8	MATERIAIS DE PARTIDA.....	24
2.9	MISTURA DE REAGENTES	24
2.10	RECIPIENTE	24
2.11	TEMPO E CUIDADOS NO FORNO	25
3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS	26
3.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	26
3.1.1	<i>Diamagnetismo</i>	26
3.1.2	<i>Paramagnetismo</i>	26
3.1.3	<i>Ferromagnetismo e antiferromagnetismo</i>	27
3.1.4	Magnetismo nas terras-raras	31
3.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	33
3.2.1	<i>Espectroscopia de impedância</i>	35
3.2.2	<i>Espectroscopia de permissividade dielétrica</i>	37
4	EXPERIMENTAL	41
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO	41
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	45
4.3	REFINAMENTO DE ESTRUTURA PELO MÉTODO RIETVELD.	46
4.4	DENSIDADE APARENTE	47
4.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	48
4.6	MAGNETIZAÇÃO	49
4.7	ESPECTROSCOPIA DE PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	51

5	RESULTADOS	51
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	51
5.2	DENSIDADE APARENTE	60
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	62
5.4	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	66
5.4.1	<i>Medidas de Magnetização M vs H</i>	66
5.4.2	<i>Medidas de Magnetização ZFC-FC</i>	75
5.4.3	<i>Medidas de suscetibilidade ac</i>	81
5.5	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	86
5.5.1	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	86
5.5.2	<i>Permissividade Dielétrica</i>	91
6	CONCLUSÕES	98
7	PERSPECTIVAS	100
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE A - TRABALHOS PUBLICADOS	111

1 INTRODUÇÃO

A humanidade vive em uma busca incessante de criar materiais que possam assegurar sua sobrevivência e melhorar sua qualidade de vida. Por isso, observamos constantemente avanços nas mais diversas áreas, como alimentos, saúde, transporte e tecnologia. Para atingir tais objetivos, grande parte das mudanças ocorridas até os dias de hoje se deve à disponibilidade de materiais adequados para transformar ideias em realidade.

Historicamente, o desenvolvimento das civilizações está diretamente relacionado com a habilidade dos seus membros em produzir e manipular materiais, e essa correlação é tão significativa que a evolução do ser humano na face da terra é cronologicamente registrada através de épocas, tais como, Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc. (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Entre os materiais utilizados para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de dispositivos encontram-se as cerâmicas avançadas, especialmente formada por óxidos. As cerâmicas são amplamente utilizadas em aplicações tecnológicas como em atuadores, transdutores, aceleradores, sensores, filtros, osciladores, sistemas de micro posicionamento, motores piezoelétricos, memórias não voláteis, entre outros (BENGISU, 2001).

Junto com o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, as pesquisas têm avançado com o propósito de aperfeiçoar ou desenvolver métodos de processamento que sejam mais rápidos e baratos. Outra linha importante e que tem ganhado a atenção dos pesquisadores, são materiais que possam agregar propriedades distintas e que possam ampliar as opções de aplicação. Alguns desses materiais são conhecidos como multifuncionais ou multiferróicos (DUNG *et al.*, 2019; LIANG *et al.*, 2020; TUAN *et al.*, 2017).

Os materiais multiferróicos têm recebido atenção tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico por apresentarem características multifuncionais. Eles apresentam simultaneamente ordenamentos ferroelétrico e magnético, como ferromagnetismo ou antiferromagnetismo e, em razão disso, possuem um elevado potencial para aplicações em dispositivos que combinam propriedades elétrica e magnética (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; FIEBIG, 2005; JU *et al.*, 2017; SAMAL *et al.*, 2008; SPALDIN; CHEONG; RAMESH, 2010; THANH *et al.*, 2017; TUAN *et al.*, 2017; YIN *et al.*, 2014).

As cerâmicas mais usadas são as da família $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ e suas variações. Essas cerâmicas possuem estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3), onde A e B são cátions de diferentes tamanhos e valências (AMIROV *et al.*, 2019; LI, Haijuan *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; SHROUT; ZHANG, 2007).

No entanto, a presença de chumbo (Pb) traz um problema ambiental e também de saúde, pois desde as primeiras etapas de produção até o incorreto descarte tem contribuído para a contaminação do meio ambiente e dos seres vivos. Devido sua toxicidade o chumbo pode gerar grandes problemas para a saúde humana como: anemia, degeneração das hemácias, neurites nos adultos e encefalopatias em crianças, câncer de pulmão, de rim além de problemas ambientais devido à acumulação de resíduos no solo (MUSHAK, 2011).

Por esse motivo é necessário encontrarmos substitutos e entre as cerâmicas especiais o titanato de sódio e bismuto $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) é um candidato promissor na busca de um substituto para os materiais cerâmicos contendo Pb (FRANCO JR; BANERJEE; ROMANHOLO, 2018; NAGATA; TAKENAKA, 2001).

De acordo com estudos de difração de raios-x e de neutros em temperatura ambiente o NBT possui estrutura perovskita (ABO_3) romboédrica com grupo espacial (R3c), acima de 255 °C passa para a fase ortorrômbica (Pnma), em 320 °C apresenta estrutura tetragonal (P4mm) e acima de 540 °C a fase cúbica (Pm-3m) (JONES; THOMAS, 2000; SHROUT; ZHANG, 2007; SUCHANICZ; KWAPULINSKI, 1995).

Há uma diversidade de técnicas que vêm sendo utilizadas para a preparação de cerâmicas especiais, como por exemplo: processamento por micro-ondas (SWAIN *et al.*, 2013), reação de combustão (JULPHUNTHONG; BONGKARN; MAENSIRI, 2015), reações no estado sólido com a utilização de altas temperaturas e mecanossíntese (SUNDARI; KUMAR; DHANASEKARAN, 2013).

No presente trabalho, foram preparados compostos cerâmicos formados por $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT) puro, dopados e com diferentes concentrações de íons magnéticos neodímio (Nd), itérbio (Yb) e ferro (Fe). Dentre os principais objetivos estão o de verificar como o tipo de íon e os respectivos valores das concentrações modificam as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das amostras, permitindo que essas propriedades sejam sintonizadas por esses parâmetros. Para a preparação das amostras foi utilizada a técnica de reação do estado sólido, pois essa técnica possui baixo custo de materiais de partida, facilidade de preparo e possibilidades de preparar grandes quantidades de amostras.

É esperado que a dopagem pelos íons Yb, Nd e Fe no composto $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ modifique as propriedades estruturais elétricas e magnéticas pois o tamanho iônico de Nd^{3+} (0,99 Å), Yb^{3+} (0,87 Å) e Fe^{3+} (0,64 Å) são menores que o do Bi^{3+} (1,03 Å), potencialmente levando a uma diminuição no volume de célula unitária e reduzindo as vacâncias de oxigênio formadas durante o tratamento térmico em alta temperatura devido à volatilização do Bi_2O_3 (JAIN *et al.*, 2020; PUHAN *et al.*, 2019; RALPH; SCHOELER; KRUMPELT, 2001).

Apesar das investigações intensivas sobre cerâmica NBT, a relação entre vacância de oxigênio, polarização de carga espacial, fenômeno de relaxamento dielétrico e propriedades magnéticas não foram ainda investigados em detalhes. Neste sentido, para o sistema acima mencionado, propõe-se neste trabalho realizar a obtenção e a caracterização estrutural, dielétrica e magnética deste sistema visando a obtenção de um material livre de chumbo, com potencial para aplicações tecnológicas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será dada uma breve introdução sobre os tipos e aplicações das cerâmicas, alguns aspectos fundamentais das cerâmicas do tipo perovskita, do titanato de sódio e bismuto e em seguida falaremos do método de reação do estado sólido.

2.1 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DE MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e covalente, apresentando de um modo geral altas temperaturas de fusão, elevada dureza e fragilidade ao impacto. Essas propriedades são uma consequência direta da natureza das ligações químicas. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações químicas requerem temperaturas elevadas para serem rompidas e dificultam o deslocamento entre átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação plástica (CARTER, C. B.; NORTON, 2013).

As cerâmicas fazem parte do nosso cotidiano com aplicações diversas que vão de tijolos e ladrilhos a componentes de dispositivos elétricos e magnéticos. Por sua diversidade de aplicações, as cerâmicas são classificadas como tradicionais ou avançadas. Algumas propriedades estão listadas na Tabela 1, juntamente com exemplos de cerâmica e aplicações específicas.

2.2 CERÂMICA TRADICIONAL

Na cerâmica tradicional, os materiais são fabricados com matérias-primas que são encontradas na natureza, tais como argila, calcário, quartzo, feldspato, entre outros, utilizando-se, necessariamente, das altas temperaturas. Exemplos: tijolos, telhas, blocos, vidros e louças sanitárias (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; WESSEL, 2004).

2.3 CERÂMICA AVANÇADA

As cerâmicas avançadas, ou especiais são fabricadas com matéria-prima de alta pureza e na maioria das vezes são compactadas e submetidas a elevadas temperaturas. Alguns exemplos são: alumina (Al_2O_3), carbetto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4), entre outros (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; WESSEL, 2004).

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias que utilizam materiais cerâmicos avançados vem crescendo nos últimos 100 anos pois a cada dia são exigido componentes cada vez menores e mais eficientes (CARTER, C. B.; NORTON, 2013).

Tabela 1 - Propriedades e aplicações para cerâmica

Propriedade	Exemplo	Aplicação
Elétrica	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Componente condutor em resistores de filme espesso
	ZrO ₂ dopado	Eletrólito em células a combustível de óxido sólido
	Óxido de índio e estanho	Eletrodo transparente
	SiC	Elementos resistivos em forno
	YBaCuO ₇	Dispositivos supercondutores de interferência quântica
	SnO ₂	Sensores de gás de CO, NO ₂ , O ₂ .
Magnética	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ajustes de gravação magnética
	$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Motores de bobina de voz
	BaFe ₁₂ O ₁₉	Ímãs permanentes
	$\text{Y}_{5.66}\text{Gd}_{0.34}\text{Fe}_{4.22}\text{Al}_{0.66}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{12}$	Módulo de mudança de fase em radares.

Fonte: (CARTER, C. B.; NORTON, 2013)

2.4 CERÂMICAS DE ÓXIDO TIPO PEROVSKITA

As perovskitas derivam seu nome da estrutura do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), que foi descoberta pelo geólogo alemão Gustav Rose, nos Montes Urais - Rússia, em 1839. A escolha deste nome foi em homenagem ao também mineralogista russo Lev Alexeievich Perovski (1792-1856) (CHEN *et al.*, 2015).

A família de materiais de perovskita adota a fórmula química ABX_3 , onde A e B são cátions diferentes e X são ânions, normalmente oxigênio, halogênios. Historicamente, as perovskitas à base de oxigênio têm sido as mais ativamente estudadas da família das perovskitas como resultado de suas propriedades ferroelétricas, magnéticas e propriedades supercondutoras (LI, CHONGHE; SOH; WU, 2004; PEÑA; FIERRO, 2001; RÖDEL *et al.*, 2009; SCHÜTZ; REICHMANN, 2014).

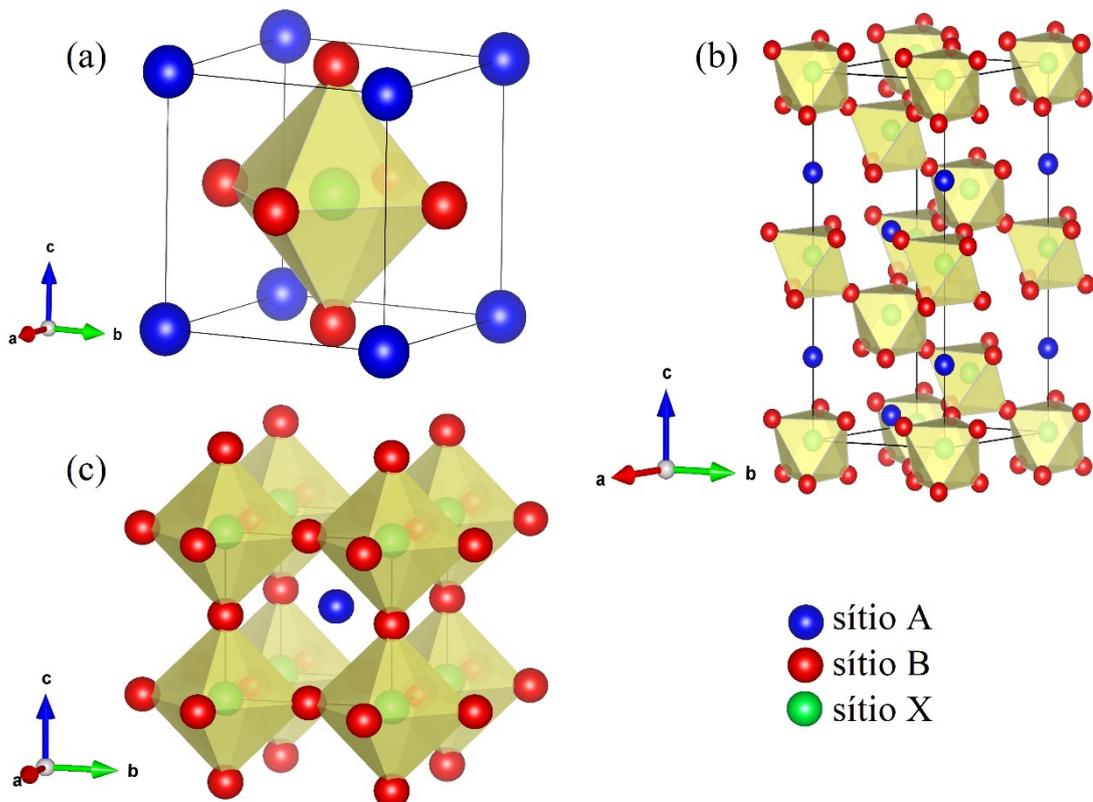
Geralmente, os cátions dos sítios A possuem um raio iônico similar aos ânions do sítio X. Já os cátions dos sítios B estão localizados no centro de um octaedro formado pelos ânions do sítio X como é apresentado na figura 1(a). Outra forma de representar esta estrutura é

centrando a cela unitária no sítio B, deixando assim, os octaedros de oxigênio (ou de outro ânion) nos vértices e o sítio A no centro da cela unitária como mostrado na figura 1(c).

Há também outras estruturas geradas quando é feita uma substituição dos íons originais da estrutura perovskita simples, ABX_3 , por mais de um tipo de espécies atômicas com o mesmo ou com diferentes estados de valência, formando as denominadas perovskitas complexas. Um exemplo deste tipo de materiais é o titanato de sódio e bismuto, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT), onde há dois íons de diferente valência, o Bi^{3+} e o Na^+ no sítio A (JONES; THOMAS, 2002).

A célula unitária do NBT de simetria romboedral $R3c$ é representada na figura 1.1c, onde os sítios A da estrutura são ocupados pelos cátions de Bi^{3+} e Na^+ , e os sítios B por Ti^{4+} , sendo possível observar um incremento dos parâmetros da cela unitária e do número de octaedros. Este tipo de substituição no sítio A é representado pela fórmula geral $(A'_x A''_{1-x})BX_3$. Quando as substituições são feitas no sítio B ela é representada como $A(B'_x B''_{1-x})X_3$ (JONES; THOMAS; IUCR, 2002; LI, Chonghe; SOH; WU, 2004; RAMADASS, 1978; TILLEY, 2016).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura tipo perovskita: (a) Perovskita cúbica centrada no sítio A, (b) Perovskita cúbica centrada no sítio B e (c) Perovskita romboédrica centrada no sítio B para o NBT com simetria $R3c$.



Fonte: O Autor (2021).

2.5 TITANATO DE SÓDIO E BISMUTO NBT

O NBT foi inicialmente estudado por Smolenskii e colaboradores em 1960. Ele é um ferroelétrico e candidato para aplicações como em atuadores, sistemas de armazenamento de energia e em capacitores. Possui ainda fácil processo de fabricação, baixo custo os materiais reagentes e baixa toxicidade (LI, Ying *et al.*, 2015; THOMAS *et al.*, 2010; TUAN *et al.*, 2017).

Caracterizações mediante a técnica de espectroscopia Raman em conjunto com as análises da teoria de grupos demonstraram que a fase romboédrica possui 13 modos Raman ativos. Já a fase tetragonal (P4bm) apresenta 15 modos Raman ativos (BEHARA *et al.*, 2018; DUNG *et al.*, 2020; KREISEL *et al.*, 2001). Em temperatura ambiente, o espectro Raman do NBT pode ser analisado em três faixas, localizados entre $100\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$ é denominado de modo transversal ótico (TO) associado a vibrações das ligações Na-O e Bi-O; entre $200\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ a qual é associada a vibrações dos octaedros TiO_6 com superposição dos modos transversal ótico (TO) e longitudinal ótico (LO) e entre $400\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ três modos dominados principalmente por vibrações de oxigênios e são muitas vezes interpretados como vibrações de Ti-O junto com octaedros de TiO_6 (AKSEL *et al.*, 2012; KREISEL *et al.*, 2001).

O NBT, na temperatura ambiente, apresenta altas propriedades ferroelétricas e dielétricas, com uma alta polarização remanente de $38\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um campo coercitivo de $7,3\text{ kV}/\text{mm}$, que pode ser considerado elevado quando comparado com outras perovskitas ferroelétricas. Além disso, o NBT apresenta valores altos para a constante dielétrica relativa ($\epsilon = 422$) (AKSEL *et al.*, 2012; KREISEL *et al.*, 2001; LIANG *et al.*, 2020). Do ponto de vista das fases ferroelétricas, o NBT possui uma temperatura de transição de fase ferroelétrica para antiferroelétrica em $185\text{ }^\circ\text{C}$, conhecida como temperatura de despolarização (T_d) (NAGATA; HIRUMA; TAKENAKA, 2010).

Também é observada a transição entre as fases antiferroelétrica para paraelétrica em $540\text{ }^\circ\text{C}$ até $320\text{ }^\circ\text{C}$ com uma temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) de $320\text{ }^\circ\text{C}$ (BARICK; CHOUDHARY; PRADHAN, 2012; NAGATA; HIRUMA; TAKENAKA, 2010; ZHANG; JIANG; KAJIYOSHI, 2010)

A região de temperaturas entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $320\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta muita controvérsia na literatura, onde é discutido se esta região apresenta ou não uma faixa de caráter antiferroelétrico ou exibindo uma coexistência das fases romboédrica e tetragonal com regiões polares. (RÖDEL *et al.*, 2009).

2.6 REAÇÕES DO ESTADO SÓLIDO

A síntese por reação do estado sólido consiste basicamente da mistura estequiométrica dos pós precursores, em geral óxidos ou carbonatos, e etapas de tratamento térmico em altas temperaturas. Para que a reação ocorra de modo efetivo os pós devem estar distribuídos homogeneamente. Podendo ser misturados de forma manual ou por moagem mecânica (CARTER, C. B.; NORTON, 2013; SEGAL, 1989).

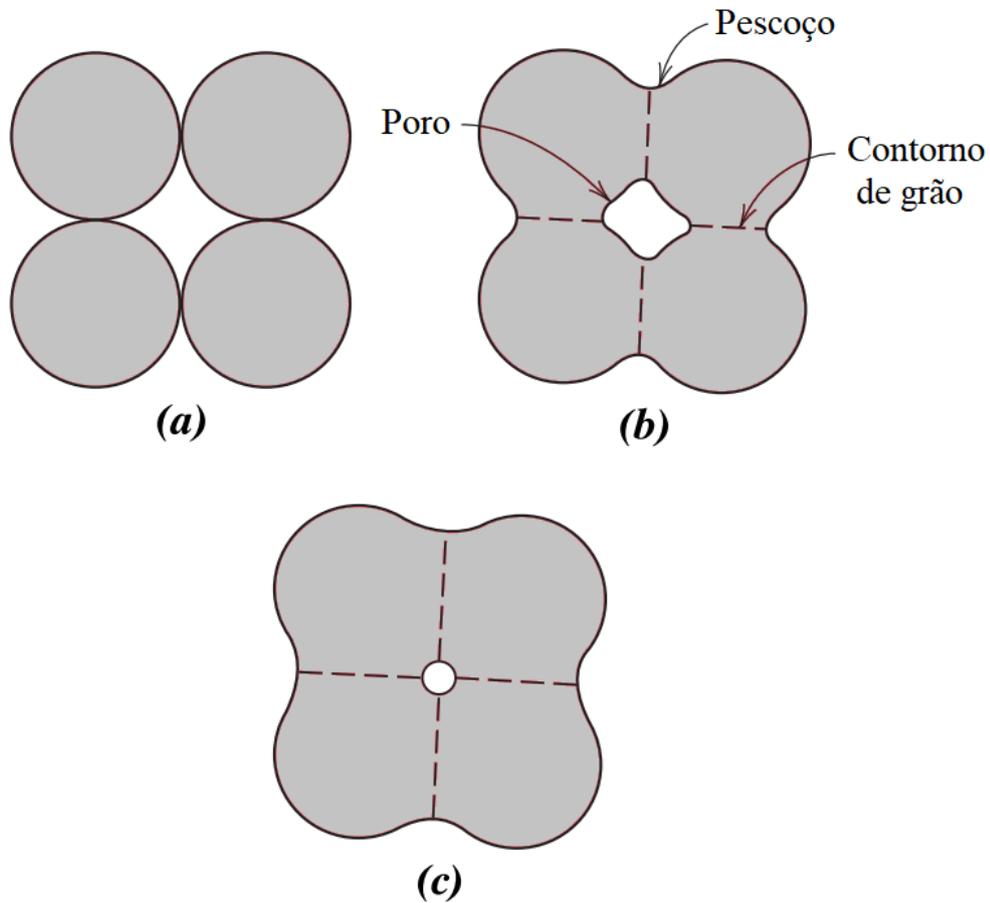
A técnica de reação do estado sólido apresenta vantagens como baixo custo de materiais de partida, facilidade de preparo e possibilidades de preparo de grandes quantidades, se comparada com as rotas químicas como sol-gel e combustão (HALIM; VELAYUTHAM; ABD. MAJID, 2016; JULPHUNTHONG; BONGKARN; MAENSIRI, 2015; RAZAK; YIP; SREEKANTAN, 2011; TUAN *et al.*, 2017; ZHANG; JIANG; KAJIYOSHI, 2010). Entretanto, possui como desvantagens a formação de fases indesejadas, devido ao desvio estequiométrico associado ao uso de altas temperaturas, baixa homogeneidade química e possível presença de contaminantes adquiridos durante o processo de mistura e moagem (CARTER, C. B.; NORTON, 2013; SEGAL, 1989).

Dependendo do modo de preparo do material para o tratamento, a amostra final pode estar no formato de pó, filmes finos ou de corpo cerâmico. Se os pós forem previamente prensados de forma satisfatória, o tratamento térmico vai promover também o processo de sinterização e a produção de corpos cerâmicos. A massa específica da cerâmica vai depender de fatores como método de prensagem dos pós, temperatura e volatilidade de um ou mais compostos quando submetidos a temperaturas elevadas (SEGAL, 1989).

O início do processo de sinterização é marcado pela coalescência dos grãos, também chamada de formação de "pescoço" de sinterização. O pescoço é uma área inicialmente muito curva e os transportes de matéria ao longo do processo de sinterização resultam no engrossamento progressivo do pescoço e na consolidação do material. O mecanismo de sinterização é esquematicamente ilustrado na Figura 2.

Durante a sinterização as partículas estão inicialmente em contato mecânico umas com as outras (Figura 2a). Durante o estágio inicial de sinterização, pescoços se formam ao longo das regiões de contato entre as partículas vizinhas, além disso, é formado um contorno de grão entre as partículas formando-se poro (Figura 2b). Com o avanço da sinterização, os poros mudam de tamanho e tornam-se menores e mais esféricos (Figura 2c) podendo chegar a fechar alguns poros menores (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Figura 2 - Mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Os problemas associados à síntese por reação em estado sólido são diversos e exigem cuidado e atenção. Existem quatro questões principais para considerar no planejamento de uma reação em estado sólido: escolha dos materiais de partida, método de mistura, recipiente e condições de tratamento térmico. Aqui serão listados alguns cuidados que devem ser tomados antes de iniciar a síntese de cerâmicas por reação do estado sólido.

2.7 ESTABILIDADE DOS REAGENTES.

Para que ocorra uma reação é necessário verificar se os compostos precursores são reativos. As reações de estado sólido podem ser mais fáceis se um ou mais dos materiais de partida for quimicamente reativo ou contenha íons que podem se difundir facilmente. Outro fator importante é a perda de reagentes por evaporação. Por exemplo, óxidos de metais, como

Ti₂O, PbO, Bi₂O₃, HgO. É importante também verificar se alguns compostos podem reagir com o cadinho, por isso o cadinho a ser utilizado deve cuidadosamente escolhido.

2.8 MATERIAIS DE PARTIDA

É necessário conhecer e levar em consideração fatores como, pureza e se os reagentes são sensíveis à água ou CO₂ da atmosfera, pois problemas com estequiometria podem surgir se os reagentes forem sensíveis à atmosfera ambiente. Para evitar esse problema é necessário que os reagentes sejam secos em estufas, e mantidos em um dessecador.

Para a síntese de óxido, também são utilizados reagentes como carbonatos, acetatos ou nitratos, mas devemos entender que durante o processo de decomposição ocorre a liberação de gases que ajudam a misturar os reagentes sólidos, a diminuir o tamanho de partículas dos reagentes e como consequência aumenta a área de superficial e a reatividade.

2.9 MISTURA DE REAGENTES

Para reação em estado sólido, é essencial colocar partículas de reagentes em contato; isso é facilitado pelo aumento da área superficial dos reagentes. As amostras devem ser misturadas e moídas. Isso pode ser feito manualmente usando um almofariz e pistilo de ágata, pois não são porosos, são de fácil limpeza e se devidamente limpos não contaminam as amostras.

Existem várias técnicas de mistura mecânica que economizam trabalho, como moagem de bolas, nas quais a mistura de reagentes é colocada dentro de um recipiente rotativo juntamente com várias esferas de ágata ou de outro material cerâmico ou metálico.

A mistura pode ser realizada em moinhos de esferas planetários. Enquanto os processos de mistura e moagem são realizados de maneira rápida e eficaz, existe o perigo de contaminação do meio de moagem. Para facilitar a mistura, por qualquer método, um líquido como água ou um líquido orgânico é frequentemente adicionado e, em seguida, precisa ser removido por secagem no final do estágio de mistura.

2.10 RECIPIENTE

A principal consideração para o recipiente é que ele não deve reagir com a amostra. Recipientes inertes usados com frequência para óxidos são: barcos ou cadinhos de Pt (Pt reage com Li₂O, BaO e óxidos de metais de transição), Au (sua temperatura de fusão, 1063 °C, coloca um limite superior às temperaturas de reação que podem ser usadas. No entanto, Au é

geralmente mais inerte que Pt), Al_2O_3 (a alumina de alta pureza é inerte e com alto ponto de fusão, no entanto, pode ocorrer contaminação dos reagentes) e vidro de SiO_2 (cadinhos de vidro podem suportar temperaturas de até 1200 °C antes de o vidro amolecer e começar a se desvitrificar; óxidos de metais alcalinos, em particular, são reativos para SiO_2).

2.11 TEMPO E CUIDADOS NO FORNO

O esquema de aquecimento deve ser projetado para:

- (a) causar decomposição suave de quaisquer reagentes sem que ocorra fusão,
- (b) evitar derretimento e, em particular, volatilização de um ou mais reagentes e
- (c) aplicar temperaturas nas quais os reagentes reajam juntos em uma escala próxima. As reações podem ser realizadas no ar ou, se houver um forno tubular, com uma variedade de atmosferas controladas. Alternativamente, ampolas seladas de vidro de sílica ou quartzo podem ser usadas para evitar a perda de reagentes voláteis ou ataques atmosféricos.

Para materiais conhecidos, pode haver na literatura informações detalhando condições de reação apropriadas, mas para a síntese de novos materiais, geralmente é necessária uma abordagem de tentativa e erro.

3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS

3.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os materiais magnéticos respondem de forma diferente quando sob a ação de um campo magnético. Essa diversidade de comportamento depende diretamente da configuração eletrônica dos átomos que constituem o material. O spin do elétron, juntamente com o momento angular orbital, gera um momento magnético atômico intrínseco em cada material e, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos, podem produzir diferentes estados magnéticos ordenados. Ou seja, o magnetismo é um fenômeno coletivo que envolve a cooperação mútua de um grande número de partículas.

A magnetização de um conjunto de íons magnéticos não interagentes, M , para um material isotrópico na presença de um campo magnético externo H pode ser definida como, $M = \chi H$, onde χ representa susceptibilidade magnética linear (valores baixos de H). Logo, χ é uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado. Em geral, a susceptibilidade é uma função dos parâmetros externos H e da temperatura T .

3.1.1 *Diamagnetismo*

Diamagnetismo é um fenômeno que ocorre em todos os materiais na natureza devido às camadas eletrônicas totalmente preenchidas. É um tipo de resposta magnética de fraca intensidade, pois qualquer outro tipo de magnetismo presente no material tende a sobrepor seu efeito. No diamagnetismo, os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo magnético aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando assim uma susceptibilidade magnética negativa. Esse é um fenômeno quântico que é, de certa forma, semelhante à Lei de Lenz.

3.1.2 *Paramagnetismo*

Os materiais puramente paramagnéticos não apresentam magnetização espontânea. No entanto, se forem expostos a um campo magnético externo, magnetizam-se no mesmo sentido do campo aplicado. Esses materiais possuem uma susceptibilidade magnética positiva e o aumento da temperatura faz com que as orientações dos momentos magnéticos se tornem ainda

mais aleatórias devido à agitação térmica, causando uma consequente redução da susceptibilidade magnética. A lei de Curie diz que a susceptibilidade paramagnética χ_p varia inversamente com T , conforme

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

onde que C representa a constante de Curie. Como pode ser visto, um aumento na temperatura causa uma redução na tendência de alinhamento. Em sólidos, a lei de Curie pode ser escrita como:

$$\chi_p = \frac{1}{3} \frac{N (\mu_B \mu_{eff})^2}{k_B T}, \quad (2)$$

em que N representa o número de dipolos magnéticos em um volume V , μ_B é o magnéton de Bohr ($\mu_B = 5,79 \cdot 10^{-2} \text{meV} \cdot \text{T}^{-1}$) e k_B ($= 8,62 \cdot 10^{-2} \text{meV} \cdot \text{K}^{-1}$) é a constante de Boltzmann. μ_{eff} , é o número efetivo de magnétons de Bohr por íon paramagnético, e vale

$$\mu_{eff} = g_j [J(J + 1)]^{1/2}, \quad (3)$$

onde J é o número quântico associado ao momento angular total do íon magnético e g_j é o fator de Landé:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{J(J + 1)} \right], \quad (4)$$

sendo que S e L representam o momento angular de spin e orbital, respectivamente.

Os valores para μ_{eff} podem ser obtidos a partir da constante:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} C}, \quad (5)$$

na qual N_A é o número de Avogadro.

3.1.3 Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

Os momentos magnéticos intrínsecos, em alguns tipos de materiais, podem interagir fortemente produzindo um ordenamento magnético, caracterizado por uma magnetização não nula, mesmo na ausência de um campo aplicado. Para estes materiais, a lei de Curie não

descreve corretamente o comportamento magnético. A presença das interações magnéticas pode ser representada, em um modelo denominado de campo médio, por um campo magnético criado pela magnetização. O modelo de campo médio foi desenvolvido por P. Weiss, que postulou a existência de um campo interno H_m proporcional à magnetização:

$$H_m = \lambda M, \quad (6)$$

onde, λ é um parâmetro que depende da integral de troca. Utilizando o modelo de Curie para o paramagnetismo é possível descrever a susceptibilidade do material na forma

$$M = \chi_p (H_{ext} + \lambda M). \quad (7)$$

Reorganizando a equação anterior obtemos,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda \chi_p} = \chi. \quad (8)$$

Utilizando a lei de Curie, mostrada na Equação (18), encontramos a expressão

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}}. \quad (9)$$

A Equação (9) é conhecida como Lei de Curie-Weiss, e descreve o comportamento, por exemplo, de materiais ferromagnéticos ($\theta_{CW} > 0$) e antiferromagnéticos ($\theta_{CW} < 0$) acima da temperatura de ordenamento ou, como também é chamada, da temperatura de Curie-Weiss $\theta_{CW} (= \lambda C)$. Para valores acima dessa temperatura, o material ferromagnético (ou antiferromagnético) encontra-se na região paramagnética, mas, para valores abaixo de θ_{CW} , o material passa a apresentar ordenamento magnético onde o comportamento é um tanto complexo. O valor de θ_{CW} pode ser obtido experimentalmente, por exemplo, a partir do gráfico de χ^{-1} em função da T .

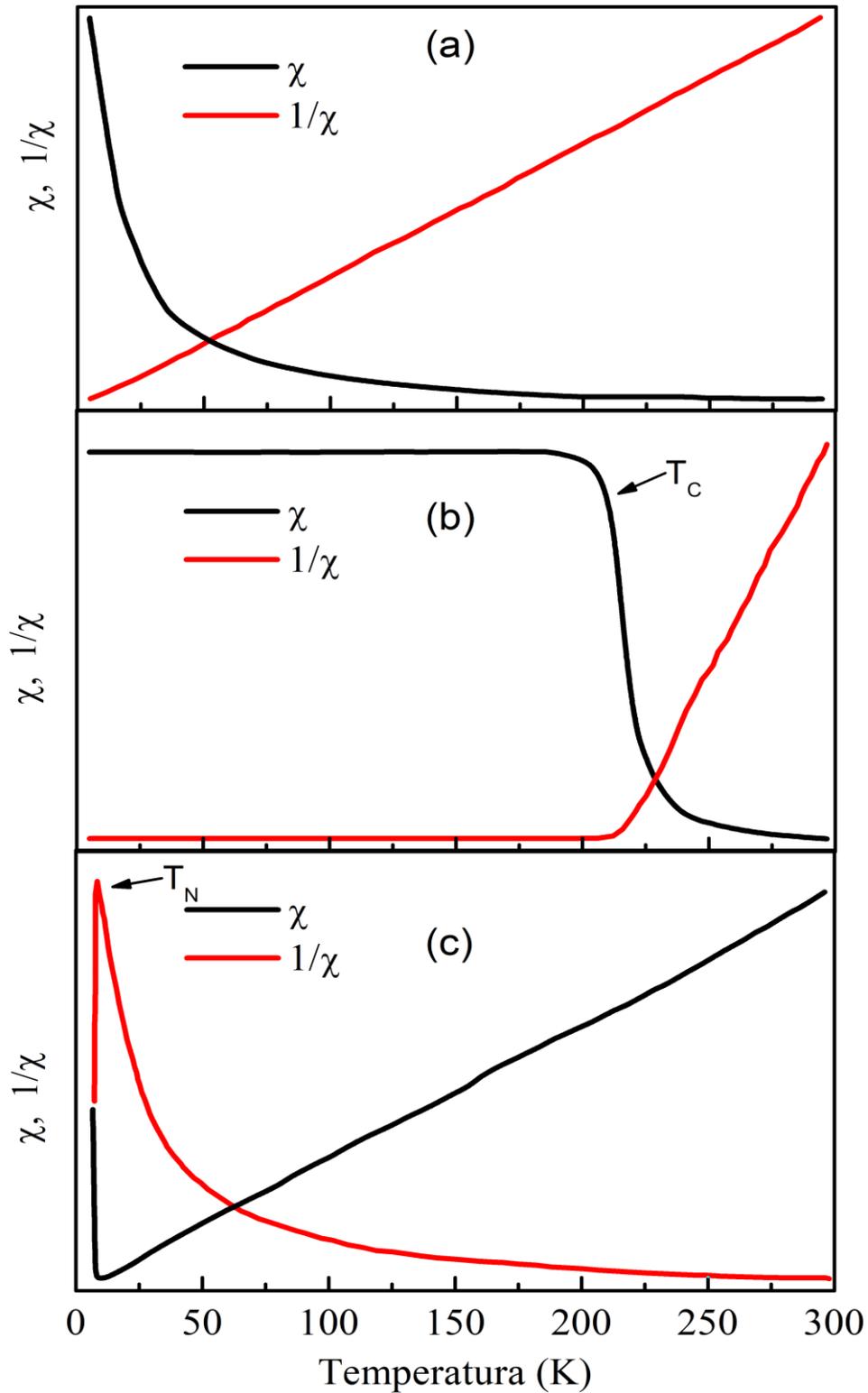
Materiais ferromagnéticos apresentam spins alinhados paralelamente entre si. Esse ordenamento ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição, também chamada de temperatura de Curie. A magnetização tende a uma saturação pois à medida que a temperatura diminui os spins orientam-se cada vez mais até atingir um valor máximo em $T = 0$. Por outro lado, materiais com ordenamento antiferromagnético são aqueles em que, a partir da

temperatura de transição, chamada de temperatura de Néel, os spins alinham-se antiparalelo, causando uma redução repentina na magnetização. Em materiais antiferromagnéticos e isotrópicos, a magnetização tende a zero, à medida que diminui a temperatura, já que todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelos. A grande diferença nas expressões envolvendo materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos está no sinal do parâmetro de troca, l :

- ✓ para $\theta_{CW} > 0$, ocorre uma interação ferromagnética, isto é, com $l > 0$,
- ✓ para $\theta_{CW} < 0$, ocorre uma interação antiferromagnética, ou seja, com $l < 0$.

O comportamento típico para a dependência susceptibilidade com T para um material paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - (a) Curva típica para a susceptibilidade de um material paramagnético. (b) Susceptibilidade de um material ferromagnético, mostrando o ordenamento magnético abaixo de T_c . (c) Susceptibilidade de um material antiferromagnético (isotrópico), onde vemos o ordenamento magnético abaixo de T_N . Observa-se, pela curva em vermelho, o inverso da susceptibilidade, que acima de transição apresenta um comportamento linear com a temperatura.



Fonte: O Autor (2021).

3.1.4 Magnetismo nas terras-raras

As terras-raras são formadas por 17 elementos, sendo 15 destes denominados de lantanídeos. Localizados no sexto período da tabela periódica, correspondem aos elementos com número atômico, Z , de 57 (La: lantânio) a 71 (Lu: lutécio). Além destes, dois outros elementos da coluna 3, com números atômicos 21 (Sc: escândio) e 39 (Y: ítrio), também recebem a denominação de terra-rara. Com exceção do Sc, Y e La os terras-raras possuem elétrons ocupando orbitais $4f^n$, onde o número de elétrons pode variar de $n = 1$ a $n = 14$. Nos lantanídeos, o raio das camadas $4f$ diminui, exceto no Eu e Yb, à medida que o número atômico aumenta, este fenômeno é conhecido como "contração dos lantanídeos" (ASCHROFT, N. W.; MERMIN, 1976).

A camada $4f$, por ser mais interna, encontra-se "blindada" pelas camadas de valência $5d$ e $6s$ de maneira que seus elétrons não participam das ligações químicas. Portanto as camadas $4f$ podem ser descritas como se fossem um "átomo livre". Contudo, os elétrons das camadas de valência apresentam a mesma configuração eletrônica, fazendo com que as propriedades químicas tenham um comportamento muito semelhante para todos os elementos. Por outro lado, as propriedades físicas são extremamente alteradas justamente devido ao preenchimento dos orbitais que variam de elemento para elemento. O estado fundamental de um íon isolado é dado pelas regras de Hund (HUND, 1925):

- I. o spin total \vec{S} tem o valor máximo, respeitando o princípio de exclusão de Pauli;
- II. o momento angular orbital \vec{L} tem seu valor máximo, respeitando a primeira regra Hund e o princípio de exclusão de Pauli,
- III. o momento angular total \vec{J} assume o valor $J = |L - S|$, se a camada estiver preenchida com menos da metade dos elétrons e $J = |L + S|$, quando a camada estiver preenchida com mais da metade dos elétrons.

Os spins desemparelhados dentro da camada $4f$ dão origem a momentos de dipolos magnéticos efetivos localizados. A Tabela 1 mostra as configurações eletrônicas básicas obtidas pelas regras de Hund, para cada elemento do grupo dos lantanídeos, considerando o íon na forma trivalente.

Tabela 2 - Configurações eletrônicas dos lantanídeos

Z	Elemento	Símbolo	Configuração Eletrônica Básica	L	S	J	g
57	Lantânio	La	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	5/2	6/7
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ² 5d ¹ 6s ²	5	1	4	4/5
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ³ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	9/2	8/11
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁴ 5d ¹ 6s ²	6	2	4	3/5
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	5/2	2/7
63	Európio	Eu	[Xe]4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	3	3	0	-
64	Gadolínio	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0	7/2	7/2	2
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	3	3	6	3/2
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ⁹ 5d ¹ 6s ²	5	5/2	15/2	4/3
67	Hólmio	Ho	[Xe]4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²	6	2	8	5/4
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²	6	3/2	15/2	6/5
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹² 5d ¹ 6s ²	5	1	6	7/6
70	Itérbio	Yb	[Xe]4f ¹³ 5d ¹ 6s ²	3	1/2	7/2	8/7
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-

Fonte: Adaptado de (CULLITY, 2008).

Quando isolados, as quatro interações dominantes nos íons de terras raras livres,

são:

- I. interação coulombiana;
- II. interação spin-órbita;
- III. interação hiperfina nuclear;
- IV. interação quadrupolar.

3.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Dielétrico são, por definição, materiais que têm propriedades isolantes e que podem ser facilmente polarizados, geralmente são meios que dificultam a formação de correntes elétricas. Como exemplo podemos citar: ar, cerâmicas, polímeros, água destilada, óleo e borracha.

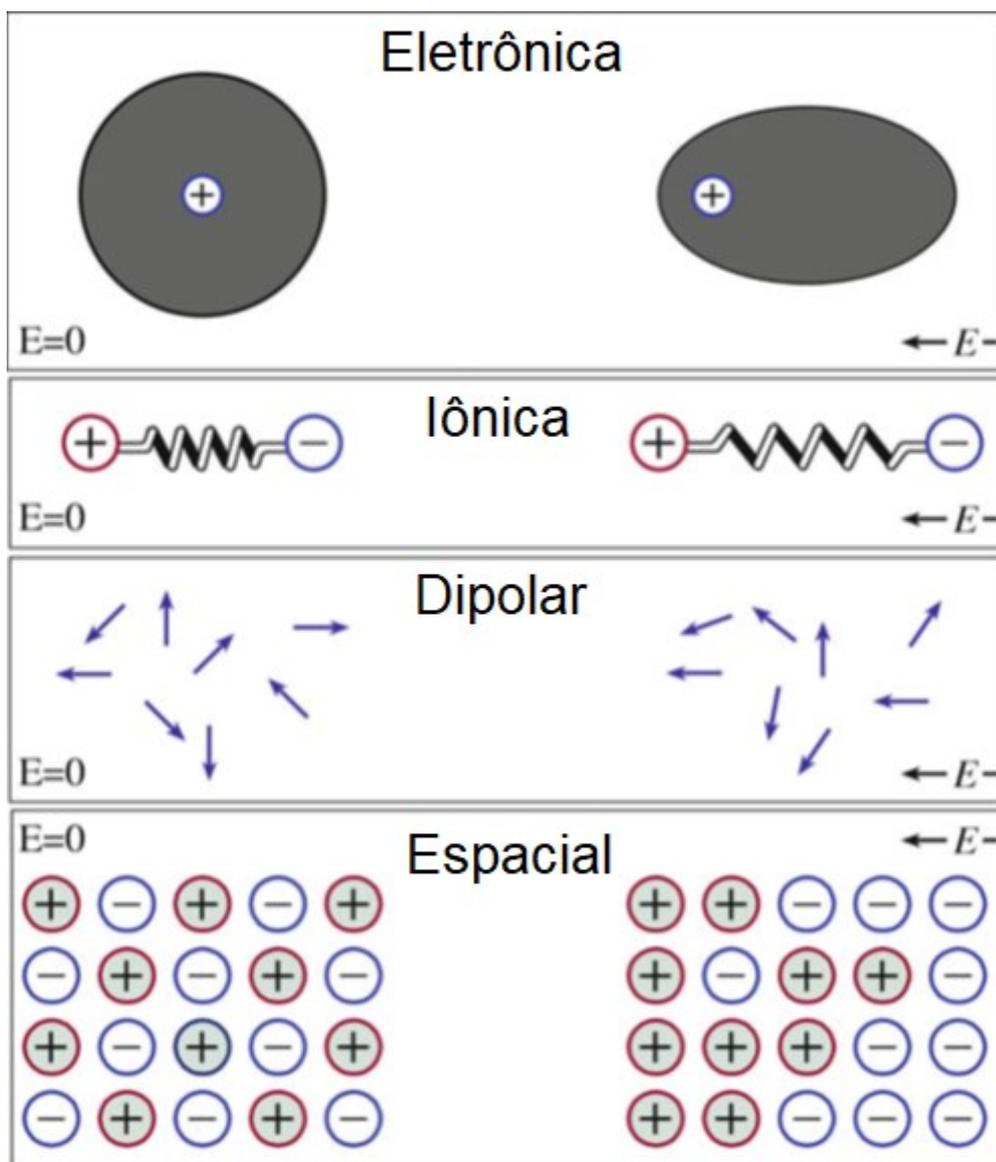
Nas cerâmicas perovskitas, as mudanças estruturais criam dipolos elétricos permanentes que causam a polarização do material. A polarização permite, entre outras coisas, que o material seja aplicado em dispositivos que armazenam cargas elétricas em razão de sua polarização.

O desenvolvimento de dielétricos foi e é fundamental pois, por exemplo, sem dielétrico, os computadores não podem funcionar. Alguns dos maiores desafios de hoje para a indústria eletrônica dizem respeito mais aos dielétricos do que ao semicondutor.

Os materiais cerâmicos dielétricos representam uma classe de materiais que se polarizam fortemente quando submetidos a ação de campos elétricos externos. Como os elétrons dos materiais encontram-se mais fortemente presos nos átomos, mesmo nos dielétricos semicondutores não existem cargas livres em quantidade considerável disponíveis na estrutura interna da rede para condução de corrente, ou seja, não existe transporte de carga de longo alcance. São materiais largamente aplicados em otimização de capacitores, antenas dielétricas, circuitos de micro-ondas e osciladores.

A figura 4 mostra os quatro processos básicos de polarização: polarização atômica, que ocorre em todos os materiais e é caracterizada por um pequeno deslocamento dos elétrons de um átomo em relação ao núcleo; polarização iônica, que ocorre em materiais com caráter iônico, onde a polarização envolve o deslocamento relativo das sub-redes dos cátions e ânions; polarização dipolar, onde materiais dipolares como a água, podem se polarizar porque o campo elétrico aplicado orienta as moléculas; e polarização de carga espacial, que pode envolver um transporte limitado de portadores de carga até que eles sejam parados por uma barreira de potencial como um limite de grão ou a ocorrência de outro material (8). A grandeza polarização P é matematicamente definida por momento de dipolo elétrico μ_e total por unidade de volume V ($P = \mu_e/V$). Um dipolo elétrico espontâneo é constituído por duas cargas de sinais contrários e módulo Q distanciadas por d , e o momento μ_e é dado por $\mu_e = Qd$.

Figura 4 - Diferentes mecanismos de polarização em um sólido.



Fonte: (MOULSON; HERBERT, 2003)

3.2.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental que correlaciona as propriedades elétricas de um material com sua microestrutura em larga faixa de frequência, podendo ser usado para investigar regiões interfaciais de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, isoladores eletrônicos mistos, e até mesmo dielétricos. Exemplos de tais materiais são eletrólitos sólidos e líquidos, sais fundidos, condutores iônicos e cristais não estequiométricos ligados ionicamente, onde a condução envolve o movimento de vacâncias e interstícios (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Na espectroscopia de impedância complexa, o comportamento dependente da frequência (f) dos materiais pode ser expresso pela equação (10, onde Z' é a parte real e está relacionada com as dissipações de energia por efeito Joule (resistências elétricas) e a parte imaginária Z'' relacionada às dissipações devido a outros elementos do circuito como capacitores, indutores, etc. Por fim indica a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (10)$$

Ao aplicarmos uma tensão harmônica $V(t)$ de amplitude V_0 e frequência $f(= \omega/2\pi)$ a um sistema físico, teremos como resposta uma corrente $I(t)$ com uma amplitude I_0 e mesma frequência, sendo escrita na forma complexa, como eq. 11 e 12. Em geral, haverá uma diferença de fase ϕ entre os sinais de tensão e corrente, devido a existência de elementos não resistivos como por exemplo, capacitores e indutores.

$$V^* = \tilde{V}(t) = V_0 \exp^{j\omega t} \quad (11)$$

$$I^* = \tilde{I}(t) = I_0 \exp^{j\omega t - \theta} \quad (12)$$

A impedância elétrica é definida como a razão:

$$Z = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0 \exp^{j\omega t}}{I_0 \exp^{j\omega t - \theta}} = \left(\frac{V_0}{I_0}\right) \exp^{j\theta} = Z' + jZ'' \quad (13)$$

A impedância complexa é dada por $Z = V/I$ de forma que θ , o ângulo de defasagem entre a corrente e a tensão, pode ser obtido a partir da relação:

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (14)$$

Para descrevermos o comportamento elétrico de um material, são utilizados expressões de circuitos eletrônicos equivalentes onde é introduzido o elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant-Phase Elements*) para representar um parâmetro de circuito com comportamento limitante como um capacitor ou um resistor.

A contribuição para impedância devido ao elemento é dada por:

$$Z_p = \frac{1}{(j\omega)^\beta C_p} \quad (15)$$

Com β variando entre 0 e 1 para $\beta = 1$ o elemento contribui puramente como um capacitor de capacitância C_p e se $\beta = 0$ o elemento contribui unicamente como um resistor. A impedância equivalente calculada para um circuito formado por um resistor em série com um capacitor descrita como:

$$Z_p = R_s + \frac{1}{(j\omega)^\beta C_p} \quad (16)$$

aplicando mmc, encontramos:

$$Z_p = \frac{1 + (j\omega)^\beta C_p R_s}{(j\omega)^\beta C_p} \quad (17)$$

Multiplicando o numerador e o denominador pelo complexo conjugado do denominador:

$$Z_p = \frac{(-j\omega)^\beta C_p (1 + (j\omega)^\beta C_p R_s)}{[(\omega)^{2\beta} C_p^2]} \quad (18)$$

Ou ainda:

$$Z_p = \frac{e^{j\pi\beta} (1 + e^{-j\pi\beta} \omega^\beta C_p R_s)}{\omega^\beta C_p} \quad (19)$$

Multiplicando o termo exponencial, obtêm-se:

$$Z_p = \frac{e^{j\pi\beta} + \omega^\beta C_p R_s}{\omega^\beta C_p} \quad (20)$$

Utilizando a representação de Euler para o fator exponencial encontramos:

$$Z_p = \frac{[\omega^\beta C_p R_s] + [\sin(\pi\beta) + j\cos(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p} \quad (21)$$

Pegando a parte real de Z e adicionando a resistência R_s , tem-se Z'

$$Z'_p = \frac{\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (22)$$

$$Z''_p = \frac{\cos \pi\beta}{\omega^\beta C_p} \quad (23)$$

3.2.2 Espectroscopia de permissividade dielétrica

As curvas da constante dielétrica podem ser obtidas medindo experimentalmente ou pode ser calculado a partir das curvas de impedância, utilizando o circuito equivalente R_s e CPE:

$$Z_p = \frac{[\omega^\beta C_p R_s] + [\sin(\pi\beta) + j\cos(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p (\varepsilon' - j\varepsilon'')} \quad (24)$$

Reorganizado em termo de $(\varepsilon' - j\varepsilon'')Z_p$ temos:

$$(\varepsilon' - j\varepsilon'')Z_p = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] + j\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (25)$$

Ou

$$(\varepsilon' - j\varepsilon'')(Z' + jZ'') = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] + j\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (26)$$

Reorganizando e colocando j em evidencia:

$$(\varepsilon'Z' + \varepsilon''Z'') + j(\varepsilon'Z'' - \varepsilon''Z') = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] + j\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (27)$$

Assim:

$$\varepsilon'Z' + \varepsilon''Z'' = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p} \quad (28)$$

e:

$$\varepsilon'Z'' - \varepsilon''Z' = \frac{\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (29)$$

ou, multiplicando a equação (28) por Z'' e a (29) por Z' encontramos:

$$\varepsilon'Z'Z'' + \varepsilon''(Z'')^2 = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p} Z'' \quad (30)$$

e:

$$\varepsilon' Z' Z'' - \varepsilon'' (Z')^2 = \frac{\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} Z' \quad (31)$$

e pegando a diferença delas temos:

$$\varepsilon'' \left((Z')^2 + (Z'')^2 \right) = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p} Z'' - \frac{\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} Z' \quad (32)$$

e:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega^\beta C_p |Z|^2} \left([\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] Z'' - \cos(\pi\beta) Z' \right) \quad (33)$$

Agora, multiplicando a primeira por Z' e a segunda por Z'' :

$$\varepsilon' (Z')^2 + \varepsilon'' Z' Z'' = \frac{[\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)]}{\omega^\beta C_p} Z' \quad (34)$$

$$\varepsilon' (Z'')^2 - \varepsilon'' Z' Z'' = \frac{\cos(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} Z'' \quad (35)$$

Somando:

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega^\beta C_p |Z|^2} \left(\cos(\pi\beta) Z'' + [\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] Z' \right) \quad (36)$$

Em resumo:

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega^\beta C_p |Z|^2} (\cos(\pi\beta) Z'' + [\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] Z') \quad (37)$$

e:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega^\beta C_p |Z|^2} (-\cos(\pi\beta) Z' + [\omega^\beta C_p R_s + \sin(\pi\beta)] Z'') \quad (38)$$

onde:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (39)$$

Para um capacitor ($\beta = 1$) e não um elemento CPE:

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega C_o |Z|^2} (\omega C_o R_s Z' - Z'') \quad (40)$$

e:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_o |Z|^2} (Z' + \omega C_o R_s Z'') \quad (41)$$

4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são descritos a técnica de preparação e os procedimentos experimentais empregados na caracterização estrutural, magnéticas e elétricas. O capítulo é dividido em seções nas quais são abordados, separadamente, os seguintes tópicos: amostras estudadas, processo de produção das amostras, e as técnicas de caracterização utilizadas.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

As amostras foram preparadas por reação de estado sólido. Essa técnica consiste basicamente da mistura estequiométrica dos pós precursores, em geral óxidos ou carbonatos no estado sólido, e uma ou mais etapas de tratamento térmico, em uma atmosfera que varia de acordo com o material e estrutura cristalina que se deseja obter (COHN, 1948).

Na técnica de reação do estado sólido se faz necessário uma elevada área superficial para que a reação se processe. A nucleação ocorre no ponto de contato (interface) entre cristais dos reagentes onde, em seguida, ocorre o crescimento do produto. Na realidade, o crescimento dos cristalitos ocorre pela inter-difusão dos íons dos reagentes precursores através do produto que vai se formando. Esse processo requer, geralmente, um período de tempo e temperatura elevados. (KANG, 2005).

Para obtenção dos compostos por reação de estado sólido, foram utilizados quantidades estequiométricas dos reagentes Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 e dos reagentes que constituem os dopantes Fe_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 , todos da Sigma Aldrich, com grau de pureza superior a 99,8%.

Inicialmente as quantidades estequiométricas dos reagentes foram pesadas e colocadas em um almofariz de ágata, misturadas por 5 min e em seguida os pós foram colocados em frascos de 200 mL com esferas de zircônia de diâmetro de 10 mm. Cerca de 100 mL de álcool isopropílico foi acrescentado e o conjunto colocado em aparato que gira em rotação angular de 180 graus horário e anti-horário por 8 horas, promovendo a homogeneização da mistura. O aparato foi construído com uma parafusadeira que é controlada por uma placa Arduino, para a fixação dos recipientes foram utilizados abraçadeira de nylon. A Figura 5 ilustra o sistema utilizado para homogeneização dos pós precursores.

Figura 5 - Ilustração do esquema de homogeneização dos pós precursores.



Fonte: O Autor (2021).

Em seguida, a mistura foi seca em um Becker de 200 mL por 5 horas em uma estufa, em atmosfera do laboratório, previamente aquecida a 100 °C. Depois de seco, os pós foram prensados uniaxialmente com pastilhador de 9 mm de diâmetro, aplicando pressão de 2 toneladas, por 5 min. Todas as pastilhas foram conformadas usando cerca de 0,6 g de pó por pastilha.

As pastilhas foram colocadas em cadinho de alumina, 75 x 15 x 10 mm. Para evitar contaminação e perda de bismuto devido à temperatura de síntese, foi preparado uma espécie “cama” dentro do cadinho, em que foi distribuído uma pequena camada do pó constituinte de cada composição e colocada as pastilhas sobre o pó e depois cobertas, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - (a) Pastilhas sobre uma camada de pó, (b) Pastilhas cobertas.

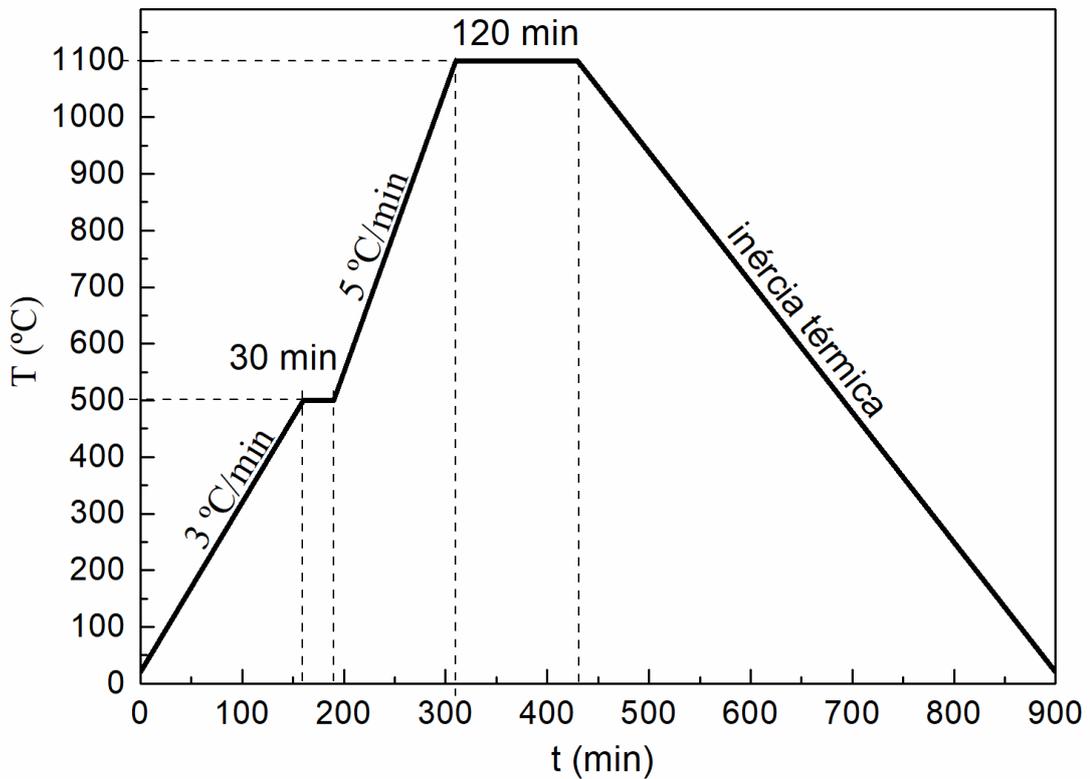


Fonte: O Autor (2021).

As amostras foram levadas a um forno tipo mufla EDG 3000 3P e cada uma delas foi sinterizada em três temperaturas, 800, 850 e 1100 °C. As pastilhas foram trituradas e moídas após cada um dos dois processos iniciais de sinterização (800 e 850 °C) para obter uma maior homogeneização das amostras.

A primeira temperatura de síntese foi feita usando uma rampa de 5 °C/min variando de temperatura ambiente até 800 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 h. A segunda foi feita também na mesma taxa (5 °C/min) até 850 °C permanecendo também por 2 h. E a terceira foi feita em uma taxa menor (3 °C/min) até 500 °C por 30 min e depois a 5 °C/min até 1100 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 h, a Figura 7 apresenta a curva de tratamento térmico escolhida para a última etapa de sinterização das amostras em estudo.

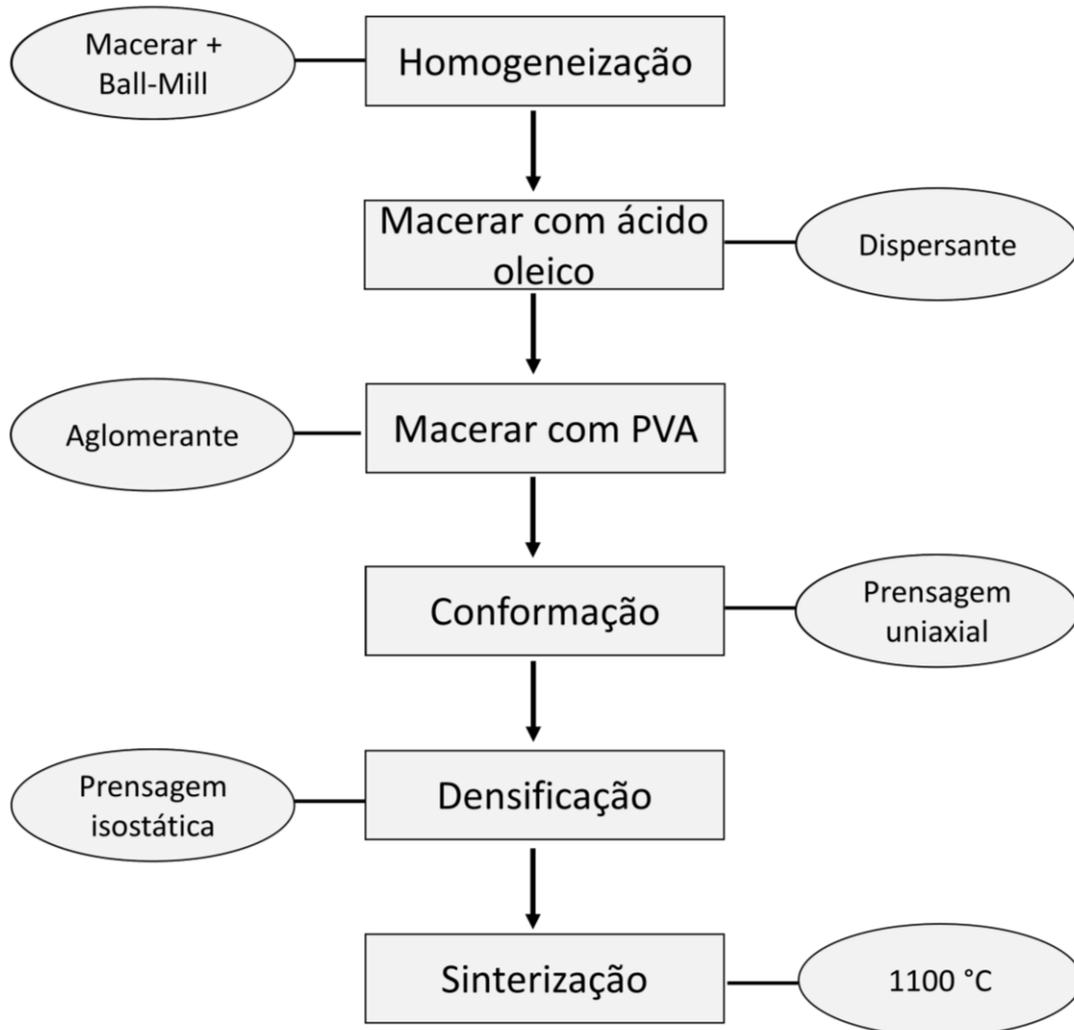
Figura 7 - Curva de tratamento térmico escolhida para a última etapa de sinterização das amostras em estudo.



Fonte: O Autor (2021).

Com o objetivo de se obter pastilhas com densidade alta, antes da última temperatura de síntese, foram adicionados 20 μl /pastilha de ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) como meio dispersante e 20 μl /pastilha de acetato de polivinila ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) para melhorar a conformação do pó durante a prensagem. Os pós foram submetidos a dois processos de prensagem. A primeira para conformação na prensa uniaxial e a segunda para densificação em uma prensa isostática, à temperatura ambiente, aplicando uma pressão de 350 MPa por 5 min. Figura 8 apresenta um resumo das etapas seguidas no processo de obtenção de todas as pastilhas cerâmicas.

Figura 8 - Fluxograma resumido da última etapa de preparação das amostras cerâmicas no formato de pastilhas.

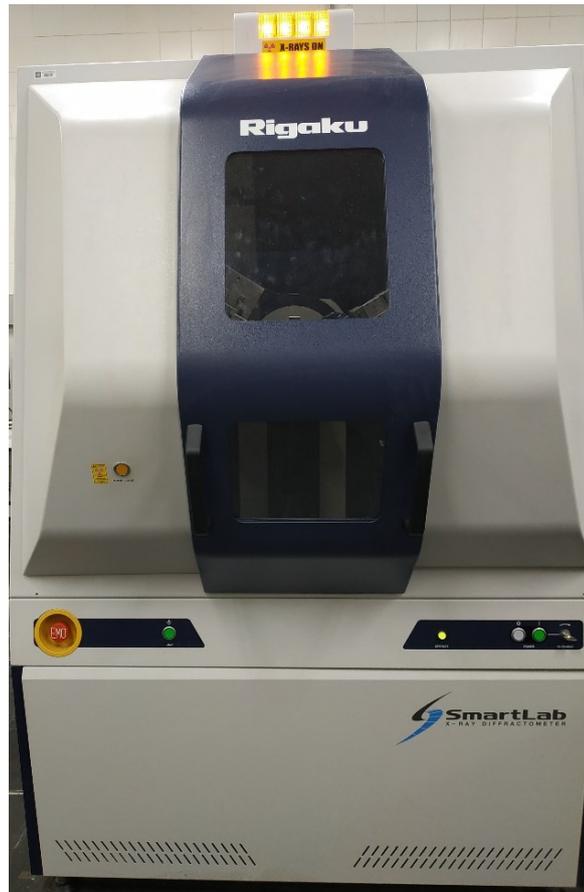


Fonte: O Autor (2021).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

As medidas de raios-X foram realizadas com as amostras policristalinas, reduzindo os cristais a pó. O pó foi depositado em um porta amostra e colocado em um difratômetro da marca Rigaku modelo SmartLab (Figura 9) utilizando a geometria de Bragg-Brentano, com radiação de Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com varredura angular 2θ , de 20° a 90° e com tempo de contagem de 3 s/passos. O difratômetro utilizado foi o do laboratório de difração de raios-X (LDRX), localizado no Departamento de Física da UFPE.

Figura 9 - Difratorômetro de raio-X Rigaku Smartlab.



Fonte: O Autor (2021).

4.3 REFINAMENTO DE ESTRUTURA PELO MÉTODO RIETVELD.

O método de Rietveld é uma técnica utilizada no refinamento dos dados de difração de raios-X ou de nêutrons, tendo por base a minimização da diferença entre o difratograma calculado e os dados experimentais, através do método de mínimos quadrados, permitindo a obtenção de resultados quantitativos das fases presentes no material (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009). Foram usados como dados de entrada no programa de uso livre GSAS-EXPGUI (TOBY, 2001), arquivos com informações cristalográficas encontrados na literatura.

A verificação da qualidade do refinamento é identificada através de indicadores estatísticos, que são verificados durante o processo de refinamento, a saber: o resíduo dos mínimos quadrados (R_p), o fator residual do perfil ponderado (R_{wp}) e o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma (R_{exp}), que quantificam a diferença entre os dados calculados e observados. Bons refinamentos apresentam resultados com valores de R_p e R_{wp} entre 2 e 10%,

sendo que o fator de qualidade do refinamento, ou *goodness-of-fit* (G.O.F) é dado pela razão

$$\text{GOF} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

No entanto, baixos valores de R_{exp} , provenientes de uma boa coleta de dados podem superestimar o valor do GOF, e o contrário também ocorre: altos valores de R_{exp} implicam em baixos valores para GOF. Por conta desse problema, adota-se em geral, o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se as diferenças entre o dado experimental e o calculado. O GOF deve ser equivalente a 1,0 para um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009; YOUNG, 1993).

4.4 DENSIDADE APARENTE

As medidas de densidade (ρ_{ap}) foram realizadas, a fim de estudar a influência da dopagem na formação dos poros, de forma que o método para obtenção do valor dessa densidade reflete em parte a presença dos poros. A medida foi realizada, em temperatura ambiente, utilizando o método de Arquimedes e água destilada como líquido de imersão. A densidade relativa (ρ_{rel}) é a densidade em porcentagem comparada à densidade de referência da literatura, que para o NBT é $5,99 \text{ g/cm}^3$ (JONES; THOMAS; IUCR, 2002).

O procedimento para a medida consiste em três etapas de pesagem da mesma pastilha. Inicialmente a pastilha seca foi pesada (m_s), em seguida submersas em água destilada e fervida por 30 min para que os poros da pastilha fiquem completamente preenchidos com água. Passados o período de fervura, foi retirado o excesso de água cuidadosamente da superfície da pastilha e a amostra úmida foi pesada. No final, é utilizado um aparato específico na balança, Figura 10, para que as pastilhas sejam pesadas submersa em água destilada (m_{sub}). Neste método o valor da densidade foi obtido pela equação (42), utilizando $0,998 \text{ g/cm}^3$ para a densidade do líquido de imersão (água) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_{sub}} \rho_{\text{água}} \quad (42)$$

Figura 10 - Aparato utilizado para as medidas de densidade aparente.



Fonte: O Autor (2021).

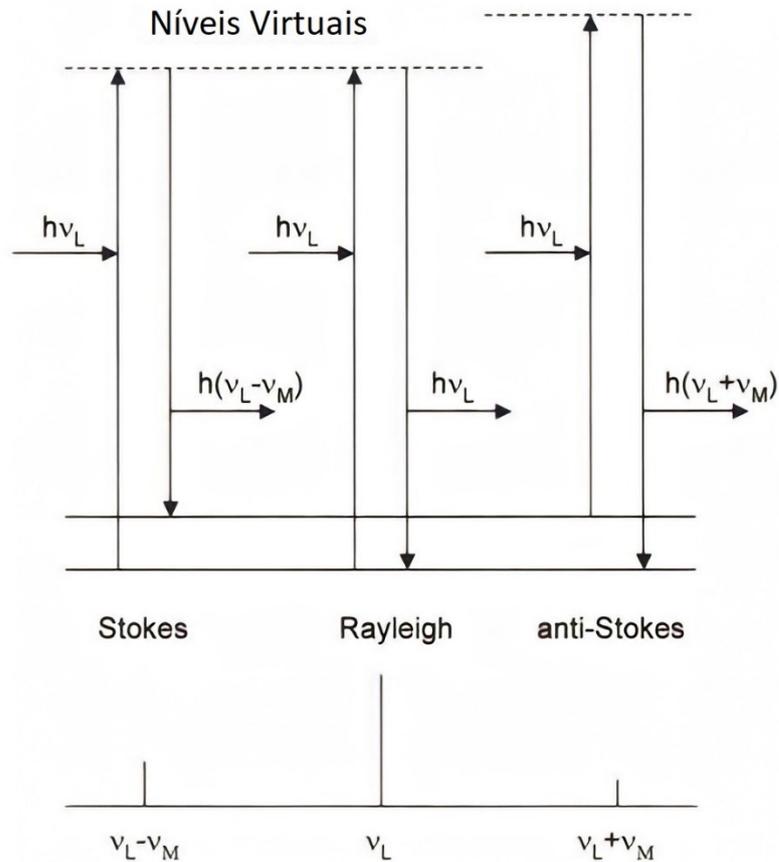
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de Raman, foram realizadas com o objetivo de identificar modos vibracionais e observar as possíveis alterações nestas bandas e transições estruturais, os experimentos Raman foram realizados em temperatura ambiente usando um sistema NanoRaman iHR320, Horiba, operando com um laser de estado sólido DPSS - Nd:YVO₄ de 671 nm com resolução de cerca de 2 cm⁻¹ e uma potência de 10 mW, com aquisição no intervalo de 100-1000 cm⁻¹.

A técnica consiste basicamente na incidência de luz monocromática sob o material, quando um feixe de luz com energia $h\nu_L$ incide sobre a matéria, podem ocorrer alguns fenômenos de dispersão da radiação. Por exemplo, se a dispersão é feita sem mudança na frequência ν_L da luz incidente, o fenômeno será conhecido como dispersão Rayleigh; ou pelo contrário, se a dispersão é inelástica, ou seja, se há mudança na frequência ν_L o fenômeno é conhecido como dispersão Raman (LONG, 2002).

Esta mudança na frequência ν_L pode ser compreendida ao considerar como alvo de estudo uma molécula M que apresenta dois níveis de energia vibracional: um estado fundamental com $n = 0$ e $E = h\nu_0$, e outro estado excitado com $n = 1$ e $E = h\nu_1$, sendo a diferença de energia entre os dois estados igual a $n = 0$ e $E = h\nu_M$ como é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento Rayleigh, espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes.



Fonte: (WARTEWIG, 2004).

Quando a molécula está no estado fundamental e interage com o feixe de luz incidente, é induzida uma transição a um nível virtual de oscilação, retornando ao estado excitado $n = 1$ com uma frequência menor ($\nu_L - \nu_M$) do que aquela frequência incidente (ν_L) e gerando um fônon com energia $h\nu_M$, sendo este fenômeno conhecido como dispersão Raman Stokes.

Por outro modo, se a molécula está no nível excitado $n = 1$, a frequência de dispersão ($\nu_L + \nu_M$) será maior que a frequência do feixe de luz incidente quando a molécula decai ao estado fundamental, aniquilando um fônon com energia $h\nu_M$, sendo este fenômeno denominado como dispersão Raman anti-Stokes.

4.6 MAGNETIZAÇÃO

As medidas de caracterização magnética AC e DC das amostras foram realizadas em um equipamento comercial PPMS (Physical Property Measurement System- Quantum Design)

pertencente ao laboratório de Calorimetria, Transporte e Magnetometria do departamento de física da UFPE, Figura 12.

Figura 12 - PPMS (*Physical Property Measurement System- Quantum Design*).



Fonte: O Autor (2021).

Para realização das medidas, a amostra é colocada em uma cápsula gelatinosa transparente e essa é fixada em um canudo plástico preso na extremidade inferior de uma vareta. A extremidade superior da vareta é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro de forma que a amostra fique centralizada em relação à bobina detetora, permitindo o movimento da amostra no interior de seu sistema de detecção durante o processo de medida.

Com este equipamento é possível realizar medidas entre 2 e 350 K. O sistema de variação da temperatura é composto por um controlador de temperatura ligado em um sistema de sensores de temperatura e aquecedores, imersos em um criostato de fluxo de hélio, que permite a variação de temperatura no intervalo desejado.

O campo magnético aplicado na amostra é gerado por uma bobina supercondutora, que produz um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, possibilitando a

variação do campo magnético entre 0 e 90 kOe. A aquisição de dados é feita por um software, fornecido pelo fabricante.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Para a caracterização das propriedades dielétricas das amostras cerâmicas à temperatura ambiente, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Permissividade Dielétrica (pd) e Espectroscopia de Impedância.

Os espectros foram obtidos em uma Ponte LCR de precisão da marca Agilent Technologies, modelo 4980A LCR meter controlada via computador que se encontra no Grupo de Física de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (GFM - IF/UFG). A diferenciação das técnicas foi feita com base na seleção do modo de medida na Ponte.

Foi acoplado à ponte um arranjo com capacitor de placas paralelas para as medidas de permissividade relativa e impedância versus frequência aplicada. As amostras foram submetidas a um campo elétrico alternado com uma diferença de potencial fixa (0, 1 – 3 V) e amplo intervalo de frequências de 20 Hz – 2 GHz. As dimensões (diâmetro e espessura) das cerâmicas foram medidas e as amostras foram polidas e pintadas com tinta de prata em suas duas faces a fim de melhorar o contato elétrico com o capacitor no momento da medida.

As técnicas se baseiam na aplicação de corrente elétrica alternada sobre as amostras, o campo elétrico interage com os momentos de dipolo elétrico das partículas da amostra promovendo o fenômeno de polarização também alternada. Esta polarização induzida no material faz com que a capacidade elétrica C do capacitor se modifique. Sabendo a relação da variação de C do capacitor na presença de um material dielétrico no seu interior, se obtém os valores das grandezas macroscópicas permissividade elétrica relativa (ϵ_r) e/ou impedância (Z) do material versus a frequência aplicada (f).

5 RESULTADOS

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O estudo por difração de raios-X teve como finalidade de identificar a estrutura cristalina formada no processo de síntese das amostras. Os padrões de difração para todas as composições em estudo foram obtidos utilizando o método do pó medidos em temperatura ambiente no intervalo de ângulos de Bragg (2θ) entre 20° e 80° , onde pode-se observar que

todas as composições apresentaram uma estrutura do tipo perovskita, com estrutura trigonal romboédrica e grupo espacial R3c (ICSD N° 280983) (JONES; THOMAS; IUCR, 2002).

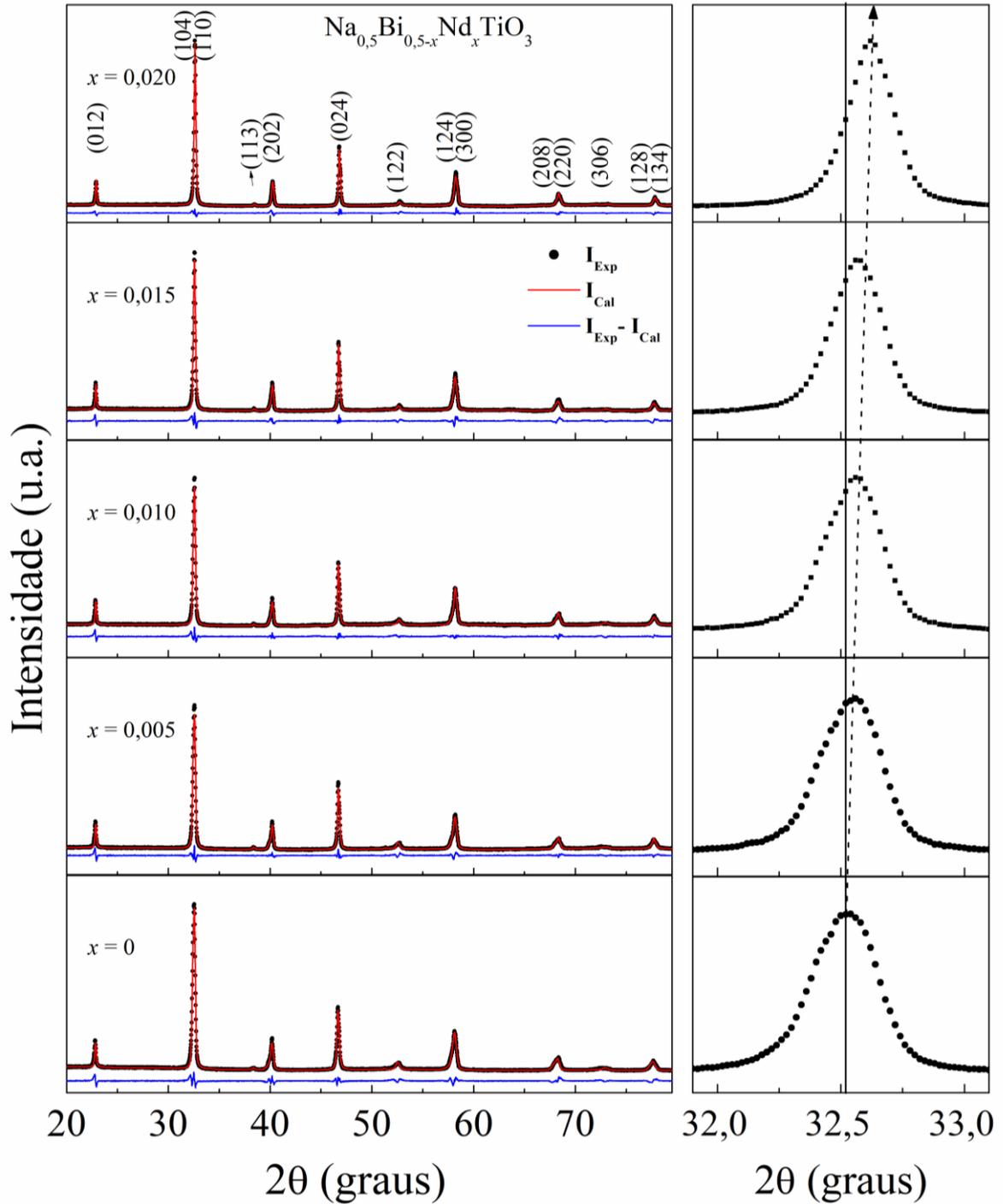
Os difratogramas de raios-X obtidos para todas as amostras apresentaram significativas semelhanças em termos de posição e intensidade dos picos, mas é possível observar que com a inserção dos dopantes há mudanças, como deslocamento e alargamento dos picos de difração, como pode ser visto no pico localizado em 32,5°, em destaque no lado direito das figuras correspondente a cada composição.

As figuras 13 – 16 apresentam os gráficos do refinamento Rietveld realizado para todas as amostras. Os círculos fechados na cor preta representam os dados experimentais I_{Exp} , as linhas em vermelho representam os dados calculados I_{Calc} e as linhas em azul a diferença entre o experimental e o calculado $I_{Exp} - I_{Calc}$.

Os refinamentos apresentaram um bom ajuste entre os espectros experimental e calculado evidenciando que a fase formada é a romboédrica em todas as amostras. Os valores dos índices de confiança e dos parâmetros extraídos do refinamento para as amostras pura, dopada com Nd (Tabela 3), Yb (Tabela 4) e as dopadas com Fe, substituindo o Bi (Tabela 5) e substituindo o Ti (Tabela 6), estão dentro das faixas consideradas adequadas e mostram o bom refinamento.

Os parâmetros de qualidade do ajuste R_{wp} e R_p estão com valores muito abaixo de 10% e o G.O.F abaixo de 2, confirmando o bom ajuste dos dados experimentais com o teórico. Especificamente para o G.O.F o valor do ajuste perfeito seria igual a 1 e valores inferiores a 1 significa que houve algum erro operacional no processo de refinamento Rietveld (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009; YOUNG, 1993).

Figura 13 - Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Nd.



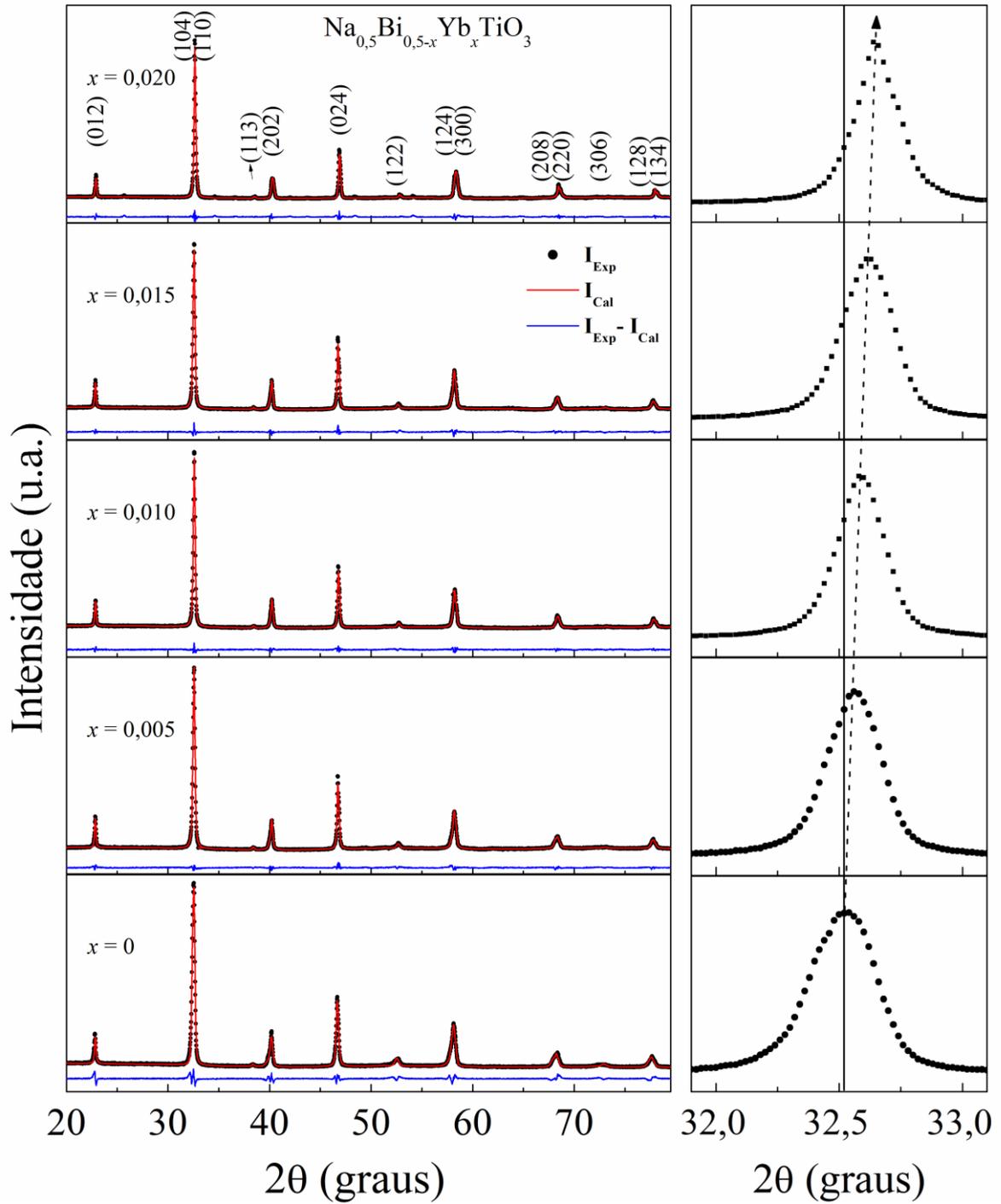
Fonte: O Autor (2021).

Tabela 3 - Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, $x = 0,0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Nd.

	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$				
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
a (Å)	5,4835	5,4802	5,4810	5,4821	5,4790
c (Å)	13,5169	13,5075	13,4911	13,4608	13,4492
v (Å³)	351,98	351,32	351,00	350,45	349,65
Sist./ Grupo	Romboédrico/ R3c				
% R_{wp}	2,64	4,43	4,54	4,72	3,54
% R_p	1,93	3,42	3,41	3,40	2,54
% R_{exp}	2,52	3,37	3,34	3,37	2,51
G.O.F	1,05	1,31	1,36	1,40	1,41
Densidade (g/cm³)	5,999	5,714	5,930	5,954	5,890

Fonte: O Autor (2021).

Figura 14 - Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Yb.



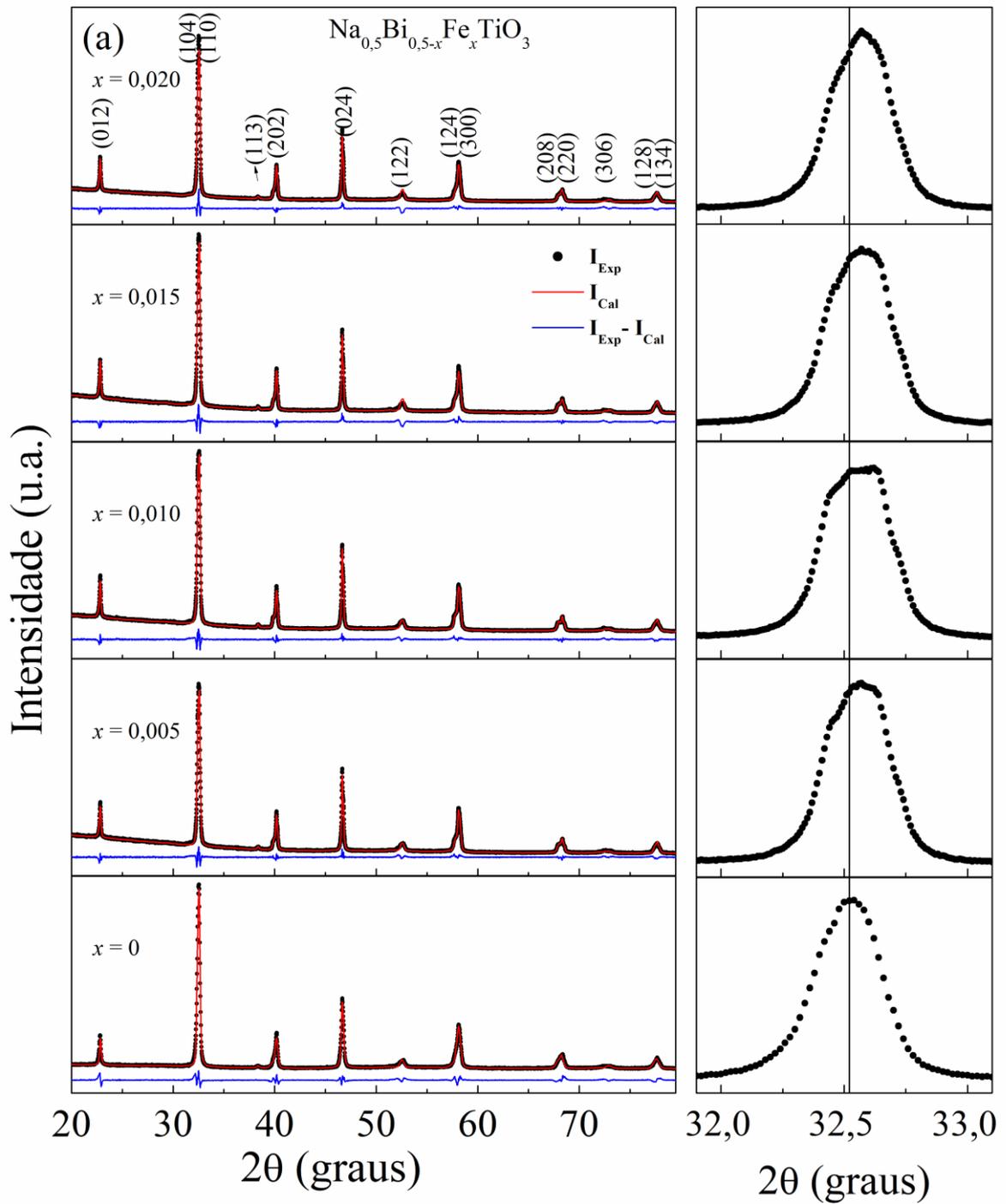
Fonte: O Autor (2021).

Tabela 4 - Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Yb.

	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$				
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
a (Å)	5,4835	5,4822	5,4806	5,4788	5,4710
c (Å)	13,5169	13,4874	13,4537	13,4372	13,413
v (Å³)	351,98	351,05	349,99	349,31	347,68
Sist./ Grupo	Romboédrico/ R3c				
% R_{wp}	2,64	4,26	3,77	4,27	4,98
% R_p	1,93	3,16	2,85	3,20	3,59
% R_{exp}	2,52	3,37	3,34	3,37	2,51
G.O.F	1,05	1,33	1,14	1,26	1,52
Densidade (g/cm³)	5,999	6,015	6,033	6,045	6,073

Fonte: O Autor (2021).

Figura 15 - Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Fe, substituindo o Bi.



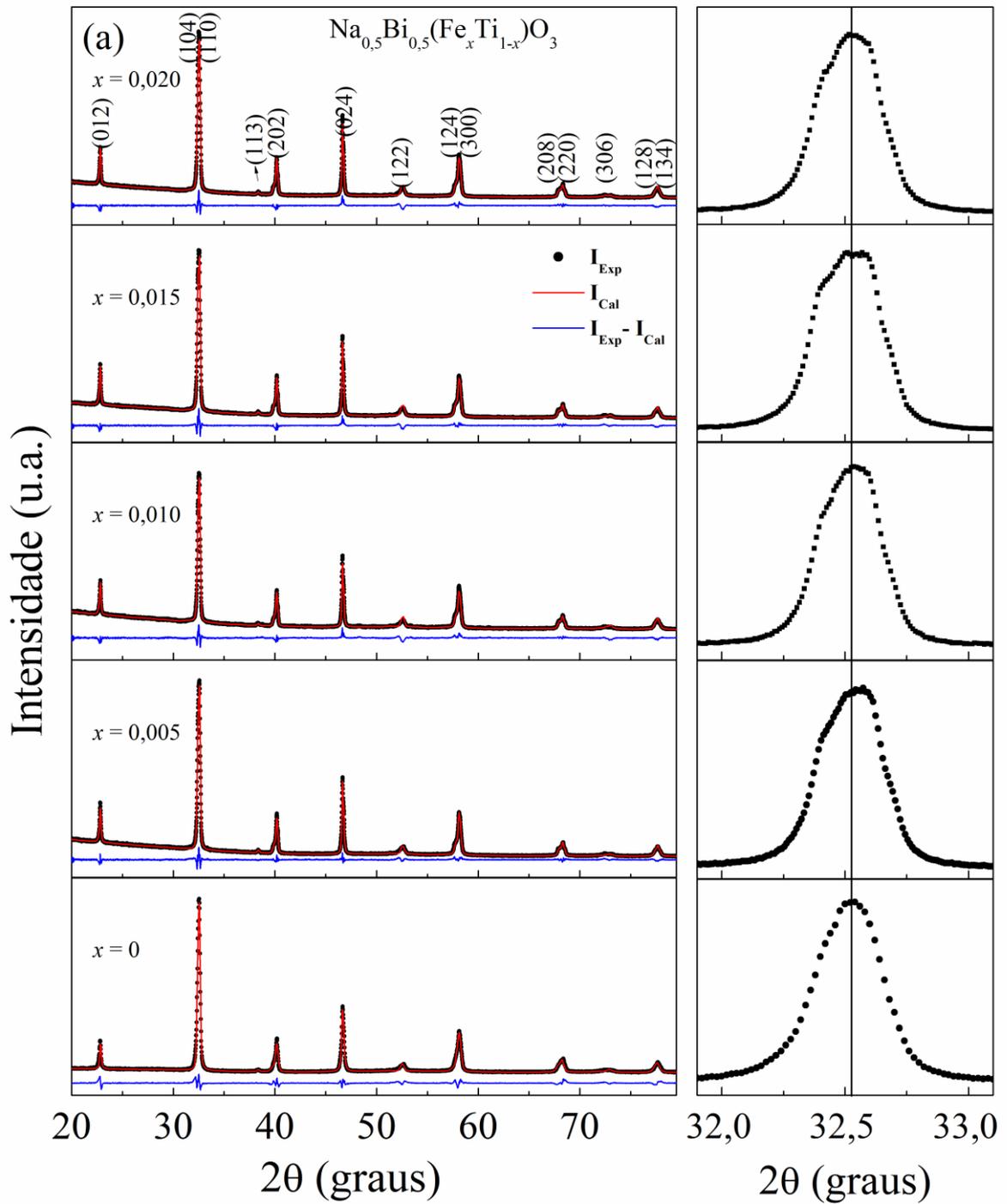
Fonte: O Autor (2021).

Tabela 5 - Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo o Bi.

	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$				
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
a (Å)	5,4835	5,4860	5,4854	5,4862	5,4869
c (Å)	13,5169	13,5287	13,5381	13,5346	13,5285
v (Å³)	351,98	352,66	352,06	351,82	350,65
Sist./ Grupo	Romboédrico/ R3c				
% R_{wp}	2,64	4,49	4,93	5,19	5,42
% R_p	1,93	3,71	3,52	3,75	3,85
% R_{exp}	2,52	3,37	2,90	3,02	2,94
G.O.F	1,05	1,67	1,70	1,72	1,83
Densidade (g/cm³)	5,999	5,961	5,940	5,918	5,898

Fonte: O Autor (2021).

Figura 16 - Padrão de difração de raios-X obtidos para as amostras de NBT puro e dopadas com Fe, substituindo o Ti.



Fonte: O Autor, (2021).

Tabela 6 - Parâmetros de rede e parâmetros de confiança obtidos do refinamento para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x = 0, 0,005, 0,010, 0,015$ e $0,020$ de Fe substituindo o Ti.

	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$				
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
a (Å)	5,4835	5,4859	5,4867	5,4863	5,4867
c (Å)	13,5169	13,5315	13,5324	13,5387	13,5342
v (Å³)	351,98	352,63	351,41	350,19	348,74
Sist./ Grupo	Romboédrico/ R3c				
% R_{wp}	2,64	5,13	5,55	5,27	5,21
% R_p	1,93	3,65	4,04	3,72	3,71
% R_{exp}	2,52	3,06	3,16	2,92	3,06
G.O.F	1,05	1,64	1,75	1,80	1,70
Densidade (g/cm³)	5,999	5,986	5,985	5,984	5,987

5.2 DENSIDADE APARENTE

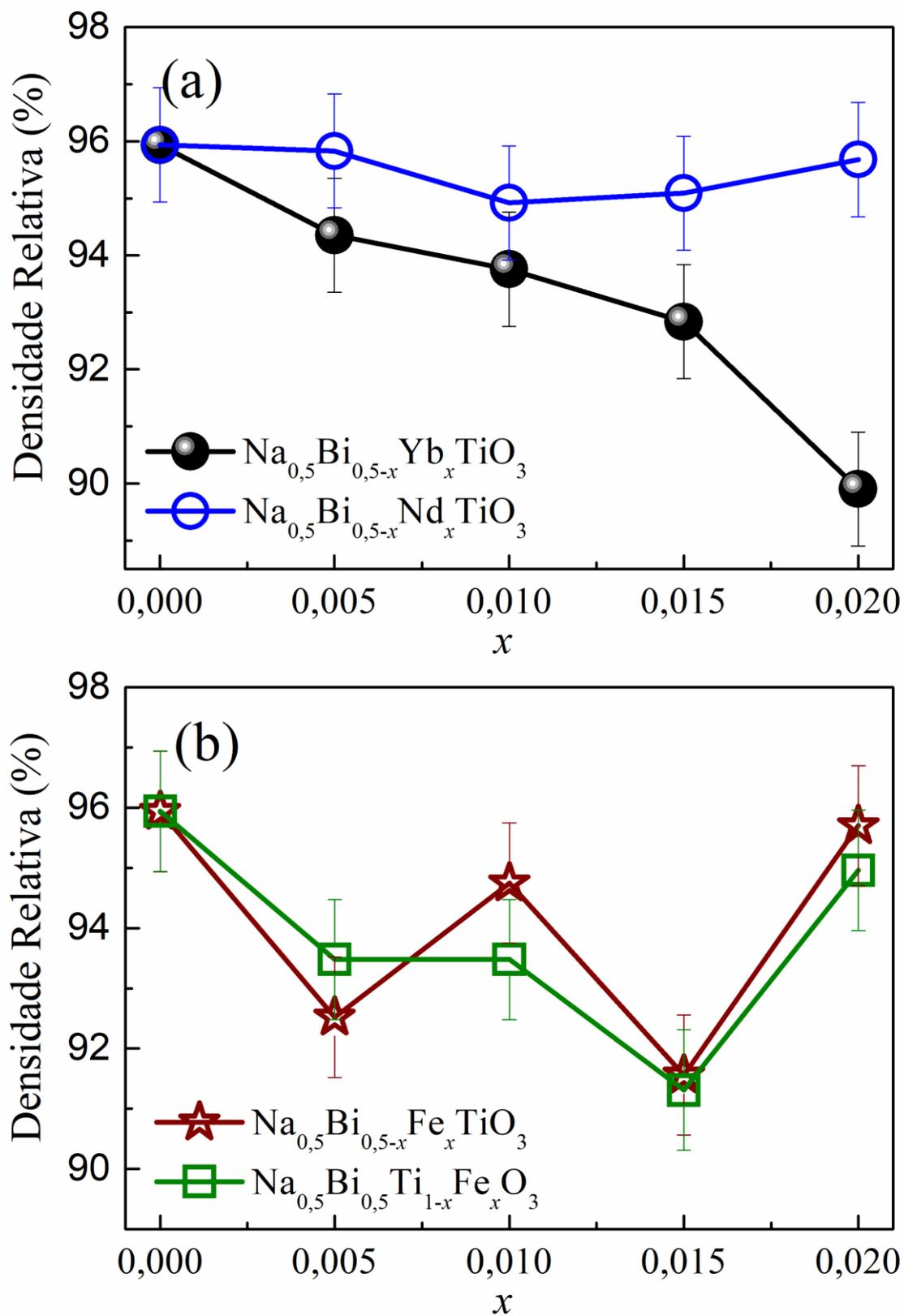
As medidas de densidade aparente de todas as pastilhas cerâmicas foram feitas utilizando o método de Arquimedes conforme descrito anteriormente no item 4.4. A Figura 17 apresenta os resultados de densidade relativa para todas as amostras em estudo.

Os valores de densidade encontrados estão entre 89,90% - 96,75%. Para calcular a densidade relativa foi utilizado como referência o valor da densidade de um monocristal de NBT (5,99 g/cm³) (JONES; THOMAS; IUCR, 2002).

O processo de síntese é determinante para se obter cerâmicas densas, fatores como tempo de moagem, pressão utilizada na conformação (uniaxial) e na prensagem de densificação (Isostática) foram determinantes para obter amostras com alta densidade. O elemento dopante também é importante, no entanto sua influência é maior no estudo da porosidade cristalográfica, pequenas quantidade Pr influenciaram a densidade cerâmicas de NBT (RAZAK; YIP; SREEKANTAN, 2011).

A grande oscilação dos valores de densidade observados principalmente nas amostras dopadas com Fe foram provocadas por fatores como oscilações na temperatura, tempo de prensagem, utilização produtos voláteis como o ácido oleico e o acetato de polivinila.

Figura 17 - Densidade aparente para todas as amostras de NBT e suas variações de dopantes, em (a) para a amostras dopadas com Yb e Nd, em (b) para as amostras dopadas com Fe.



Fonte: O autor, 2021.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman obtidos para números de onda na faixa de 100 - 1000 cm^{-1} para NBT e NBT com íons dopantes foram medidos à temperatura ambiente e são mostrados em Figura 18 para NBT dopado com Yb, Figura 19 para NBT dopado com Nd, Figura 20 para NBT dopado com Fe e Figura 21 para NBT dopado com Fe no sítio do bismuto.

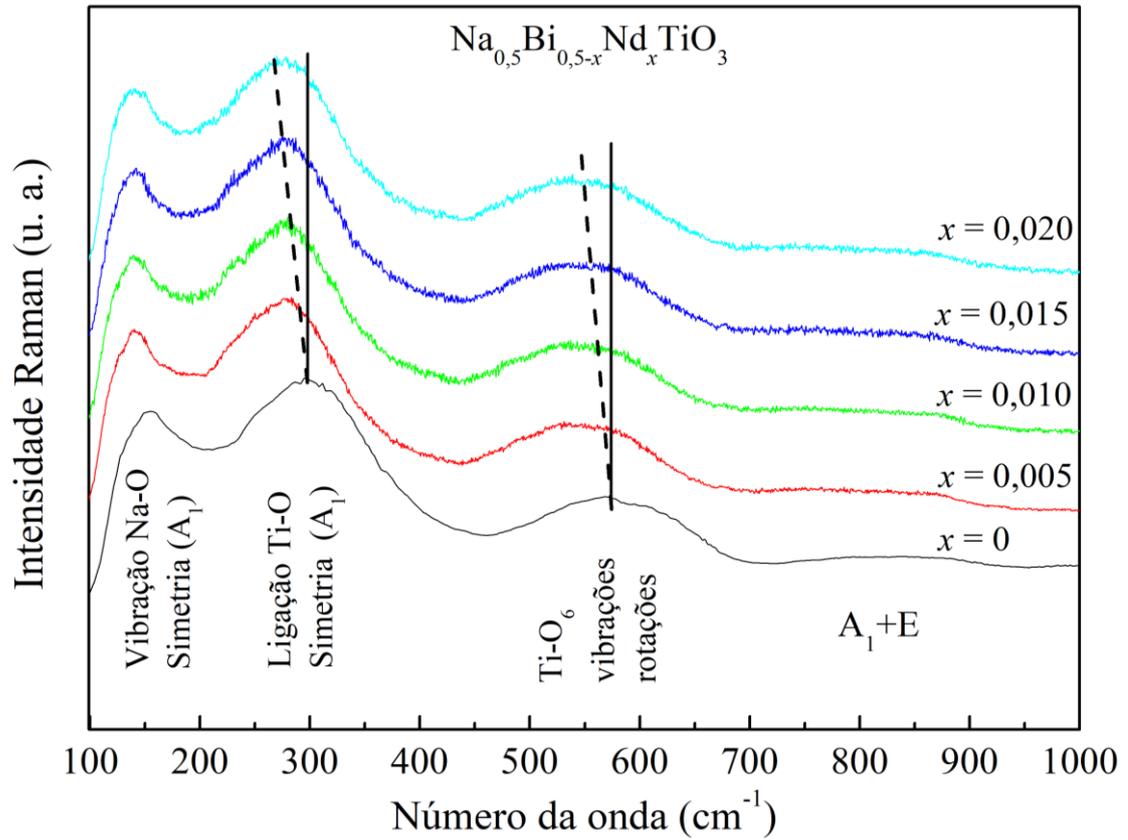
Para todas as medidas obtida foi encontrado espectros semelhantes com diferenças sutis em comparação com a obtida no NBT puro. Foi realizado a deconvolução do espectro para a amostra sem dopante usando função Lorentziana, sendo mostrado seis modos vibracionais em 142, 273, 531, 607, 747, e 861 cm^{-1} . Alguns trabalhos relatam uma banda em frequência inferior a 100 cm^{-1} atribuída a ligação Bi – O que não pôde ser medida devido à limitação instrumental. Esses resultados estão de acordo com a literatura publicada (PETZELT *et al.*, 2004; SAÏD *et al.*, 2004; SINY *et al.*, 2000; ZANNEN *et al.*, 2013).

De um modo geral os espectros são formados principalmente por quatro bandas de energia, por exemplo, 100 - 200 cm^{-1} , 200 - 400 cm^{-1} , 400 - 650 cm^{-1} e 650 - 1000 cm^{-1} . As três primeiras bandas estão associadas, respectivamente, a vibrações Na-O, vibrações Ti-O e vibrações e rotações de octaedros de oxigênio. Os espectros são semelhantes a outros relatados na literatura (KANURU; BASKAR; DHANASEKARAN, 2016; LUO, Liang *et al.*, 2011).

É interessante notar que as bandas de energia na faixa de 200 - 400 cm^{-1} e 400 - 650 cm^{-1} deslocam-se para menor energia com o crescente aumento dos íons dopantes, esse deslocamento corrobora com os dados de DRX e confirma a substituição do íon dopantes na estrutura. No modelo clássico massa mola é esperado que ocorra essa mudança nas bandas quando um elemento químico é substituído por outro de massa diferente e como resultado ocorre um deslocamento da banda referente ao sitio em que ocorre a dopagem.

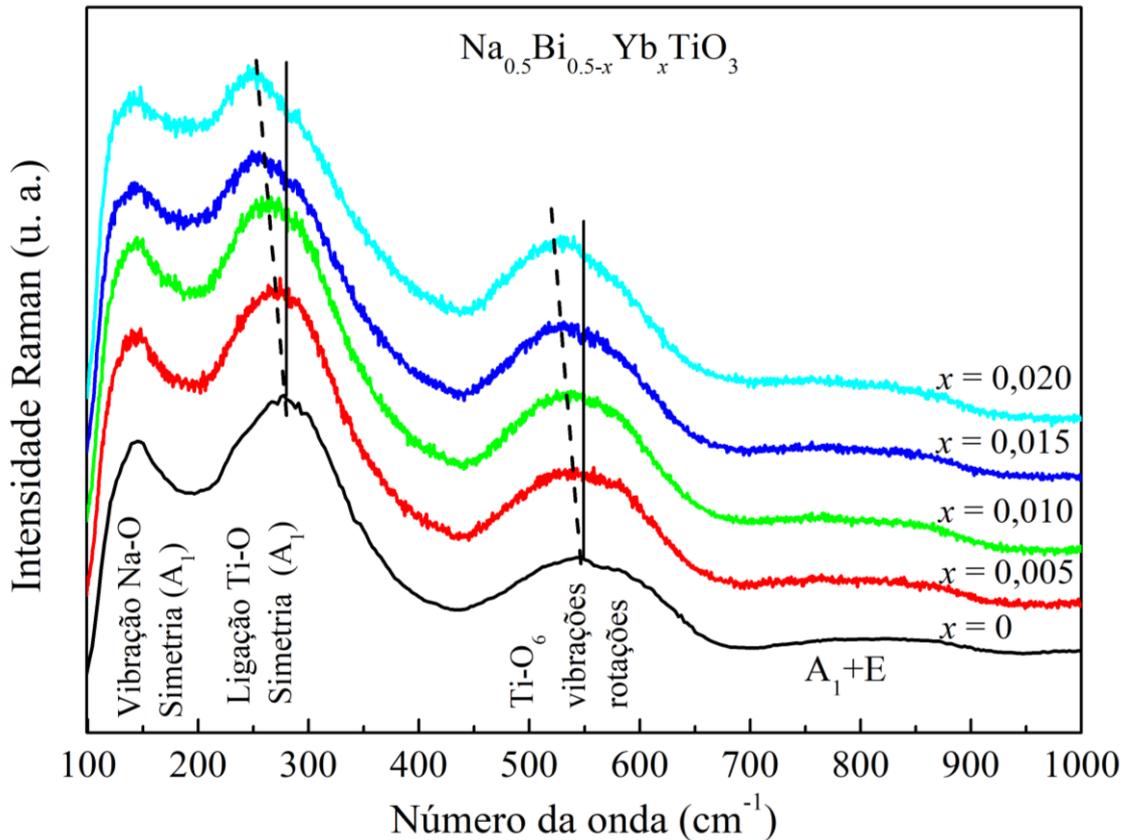
A banda na faixa de 650 - 1000 cm^{-1} resulta da superposição das bandas ópticas longitudinal (LO) e transversal (TO) (KANURU; BASKAR; DHANASEKARAN, 2016; LUO, Liang *et al.*, 2011). Isso indica uma mudança na rede cristalina, devido a mudança no comprimento das ligações químicas com aumenta com x devido ao menor raio iônico Nd (0,99 Å), Yb (0,87 Å) e Fe (0,64 Å) menores que Bi (1,03 Å), para a série com a dopagem no sítio do titânio o deslocamento foi menor devido o raio iônico do Ti (0,60 Å) ser muito próximo do raio iônico do ferro. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para NBT dopado com Co (HUANG *et al.*, 2016).

Figura 18 - Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Nd.



Fonte: O autor, 2021.

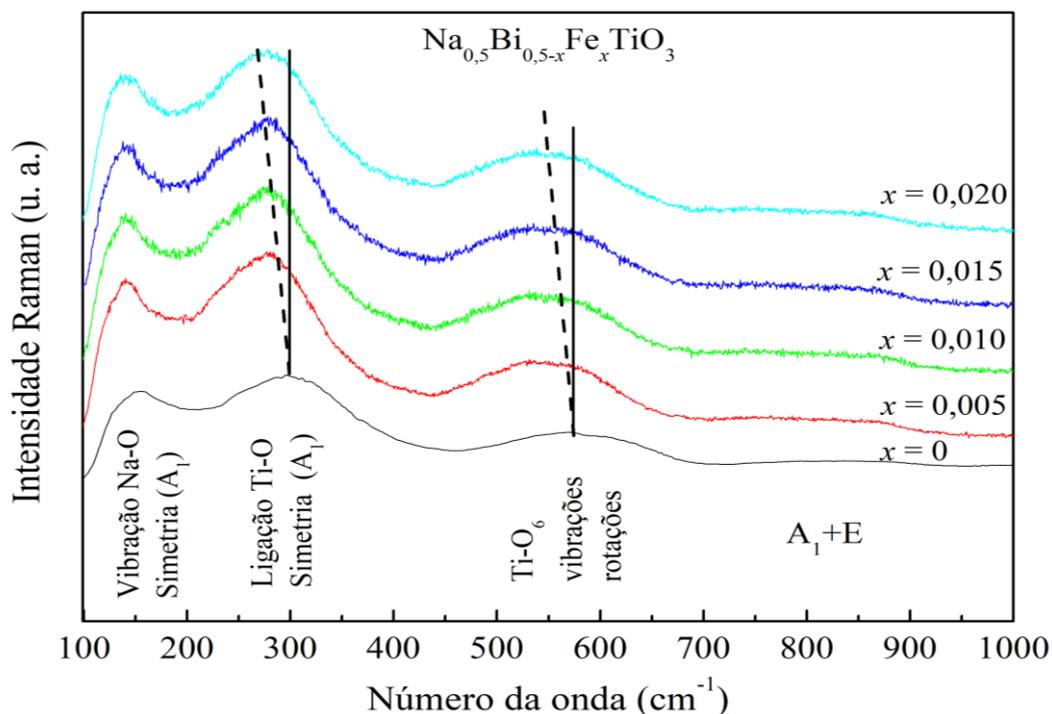
Figura 19 - Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Yb.



Fonte: O autor, 2021.

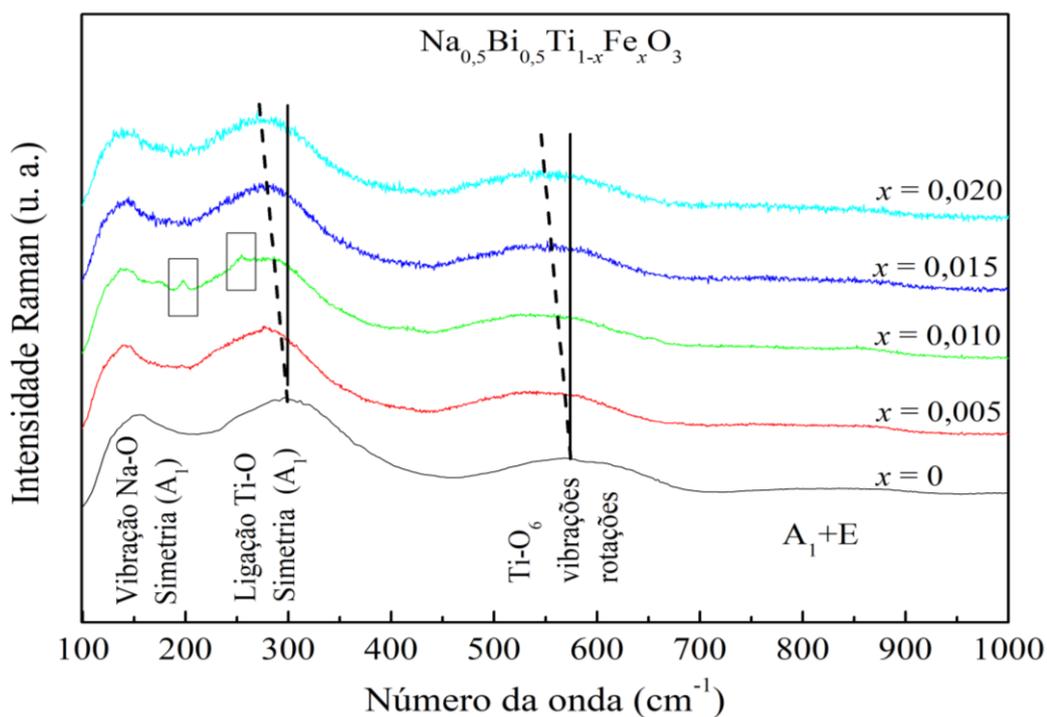
Como dito anteriormente, todos os espectros apresentam bandas comuns entre as séries e suas variações com o acréscimo do dopante, no entanto para a série com o ferro substituindo o titânio surgiu duas pequenas bandas em 200 e 250 cm^{-1} destaque na Figura 21 na amostra com $x = 0,010$, possivelmente porque o ferro não foi totalmente incorporado na matriz de NBT. Uma outra explicação seria o surgimento de uma segunda fase do NBT mas os espectros de Raman estrutura e simetria diferente da romboédrica não apresentam bandas nessa região. (AKSEL *et al.*, 2012; DUNG *et al.*, 2020; KANURU; BASKAR; DHANASEKARAN, 2016; NA *et al.*, 2021; ZANNEN *et al.*, 2014).

Figura 20 - Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Fe no sítio do Bi.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 21 - Evolução dos espectros Raman de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, as linhas contínuas e tracejadas são guias para facilitar a visualização do deslocamento das bandas com a adição do dopante Fe no sítio do Ti.



Fonte: O autor, 2021.

5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização foram realizadas no PPMS. As amostras foram pesadas e colocadas em cápsula gelatinosa cilíndrica usada como suporte e presa por um pequeno pedaço de teflon, em seguida encaixada em uma haste diamagnética. A contribuição magnética produzida pelo conjunto suporte da amostra e haste também foi medida e usado para corrigir os dados quando necessário.

5.4.1 Medidas de Magnetização M vs H

Para obtenção das curvas magnéticas, a temperatura é fixa enquanto o campo magnético aplicado H varia a faixa de campos em intervalos de valores definidos e a magnetização M é medida para cada campo. As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M vs H) das amostras NBT pura e dopadas foram obtidas varrendo o campo magnético entre -85 kOe e $+85$ kOe nas temperaturas de $5,0$, $150,0$ e $300,0$ K para NBT:Nd, e NBT:Yb e nas temperaturas de $5,0$ e $300,0$ K para as amostras N(Bi+Fe)T e NB(Ti+Fe).

Para todas as temperaturas investigadas é possível verificar que as amostras com $x = 0$ apresentam comportamento diamagnético. No entanto se observarmos a região central da curva há histerese que indica um comportamento ferromagnético, com a adição dos dopantes as curvas invertem o sentido e passam a apresentar um comportamento paramagnético. Para curvas obtidas na temperatura de $5,0$ K o caráter paramagnético aumenta de forma linear com o aumento da concentração para as composições dopadas, esse comportamento é observado para todas as amostras dopadas.

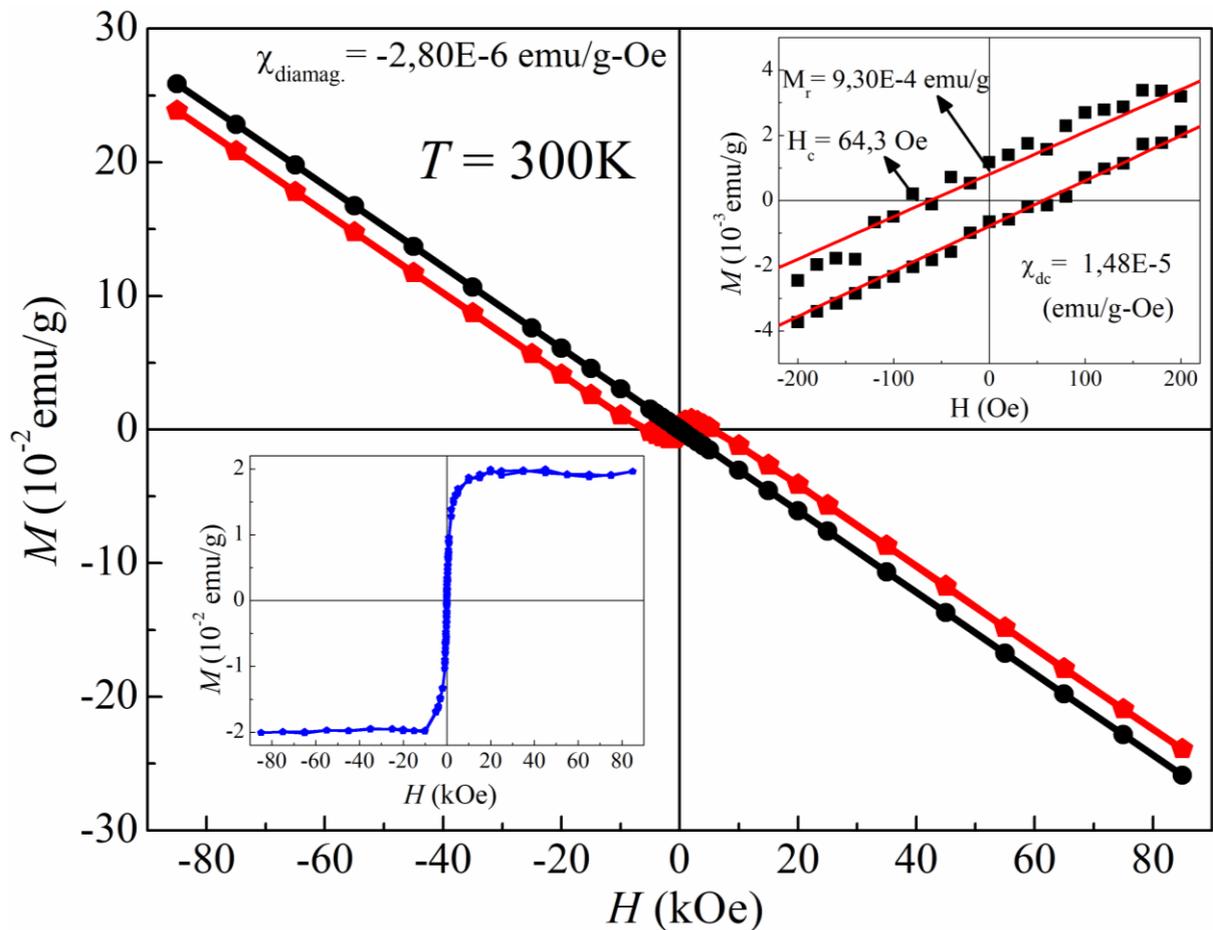
Para as medidas realizadas nas temperaturas de 150 e 300 K a inserção do dopante também induz um caráter paramagnético nas amostras, no entanto esse caráter não segue uma tendência linear como apresentado nas curvas obtidas em 5 K. É importante ressaltar que para todas as curvas obtidas com os dopantes foi subtraída a contribuição diamagnética da curva na amostra sem dopantes para cada temperatura medida.

Na parte principal Figura 22 é apresentada em vermelho a curva de M vs H para $T = 300,0$ K, como esperado para NBT a curva apresenta um comportamento diamagnético onde a resposta de M é contrária ao campo H aplicado, no entanto para valores de campo menores que 1 kOe há uma separação das curvas (histerese) como pode ser visto em detalhe no *inset* superior da Figura 22, à curva principal em preto foi calculado a partir da curva em vermelho e representa a medida M vs H levando em consideração apenas o comportamento diamagnético, também na

Figura 22 é apresentado no *inset* inferior à curva de histerese subtraindo a contribuição diamagnética.

Como nestes materiais a susceptibilidade magnética (χ_{dia}) é uma constante de valor negativo e independe da temperatura T , as curvas medidas em $T = 150,0$ K e $T = 300,0$ K são bastante parecidas e apenas para NBT medida em $T = 5,0$ K distingue-se das que foram medidas em temperaturas mais alta. Essas pequenas variações podem vir de fatores relacionados aos defeitos como visto em trabalhos anteriormente (DUNG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 22 - Medidas de M em NBT para $T = 300,0$ K. O *inset* inferior corresponde à curva principal retirada a contribuição diamagnética enquanto que o *inset* superior corresponde a ampliação da parte central do *inset* inferior.

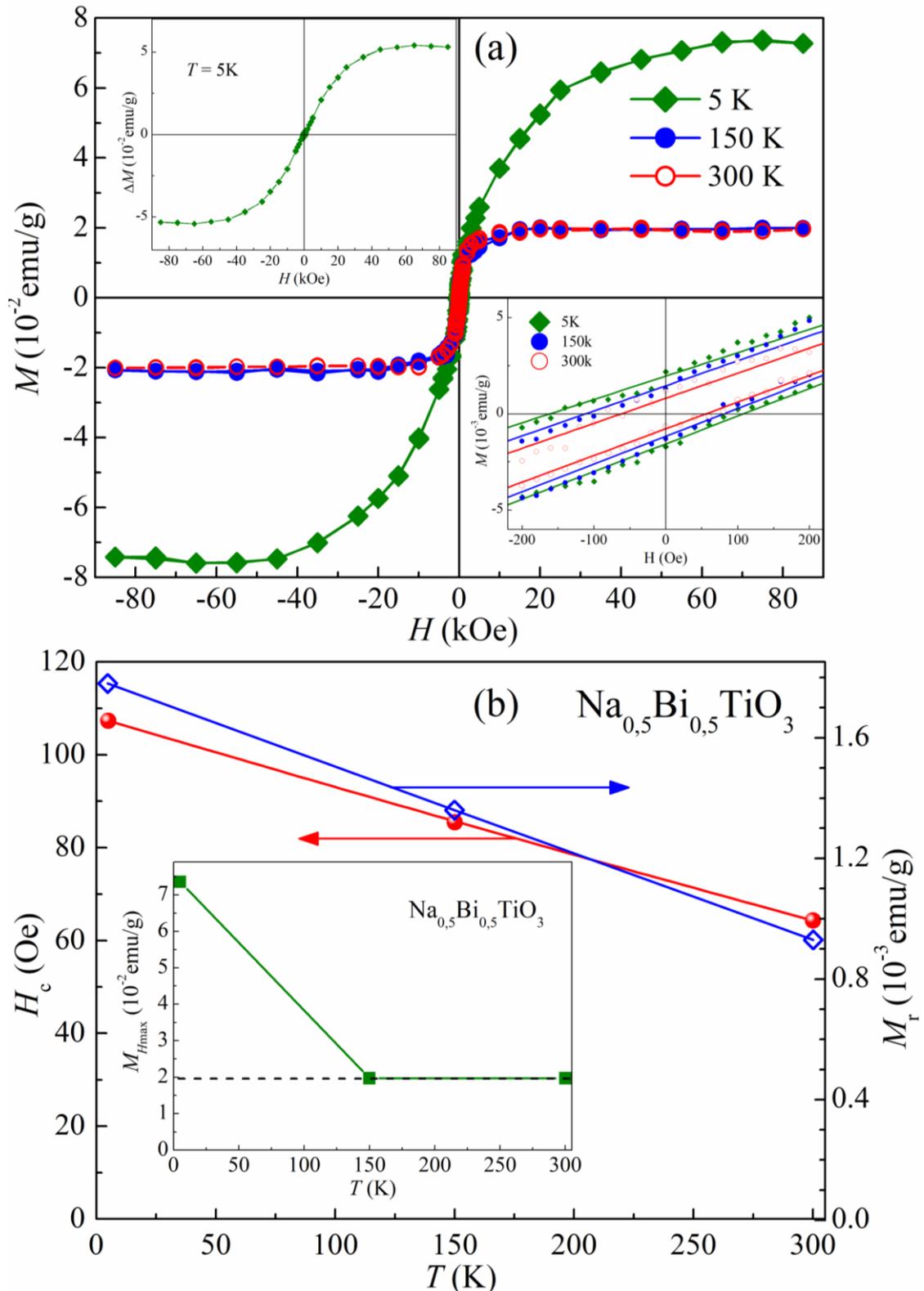


Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 23(a) é apresentado as curvas M vs H para NBT medidas em $T = 5,0$ K, $150,0$ K e $300,0$ K, subtraído a contribuição diamagnética. É interessante notar que os dados em $T = 150,0$ K e $300,0$ K são quase que perfeitamente sobrepostas, enquanto que o dado para $T = 5,0$ K apresenta uma histerese com magnetização ~ 4 vezes maior que as medidas em $T = 150,0$ K e $300,0$ K. O comportamento em baixos campos é mostrado no *inset* inferior da Figura 23(a) para $-200 \text{ Oe} \leq H \leq 200 \text{ Oe}$ para $T = 5,0$ K, $150,0$ K e $300,0$ K. Pode-se observar um aumento na remanescia (M_r) e na coercividade (H_c) a medida que a temperatura é reduzida, que é uma característica da presença de ferromagnetismo em NBT. Esse comportamento, que à primeira vista parece estranho, tem sido relatado em outros trabalhos e são associados a presença de defeitos e possíveis impurezas dos reagentes (DUNG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2018).

A parte principal da Figura 23(b) podemos observar que a magnetização remanente e o campo coercitivo em função da temperatura diminuem monotonamente com o aumento da temperatura enquanto que, como mostrado no *inset* da Figura 23(b), a magnetização em campo máximo tem o mesmo comportamento para $T = 150,0$ K e 300 K. Porém, para $T = 5,0$ K o valor para M_{Hmax} desvia-se desse comportamento, indicando que há uma contribuição magnética adicional em baixas temperaturas.

Figura 23 - Medidas de M em NBT para $T = 5,0, 150,0$ e $300,0$ K. O inset superior esquerdo em (a) representa a diferença das curvas medidas em $T = 5,0$ K e $T = 150,0$ K enquanto que o inset inferior direito corresponde a ampliação da parte central da figura principal. Em (b) é apresentada a magnetização remanente M_r (símbolo aberto em azul) e campo coercitivo H_c (círculo em vermelho). O inset em (b) mostra o comportamento da magnetização em campo máximo em função da temperatura. As linhas foram incluídas para melhorar a visualização dos dados.

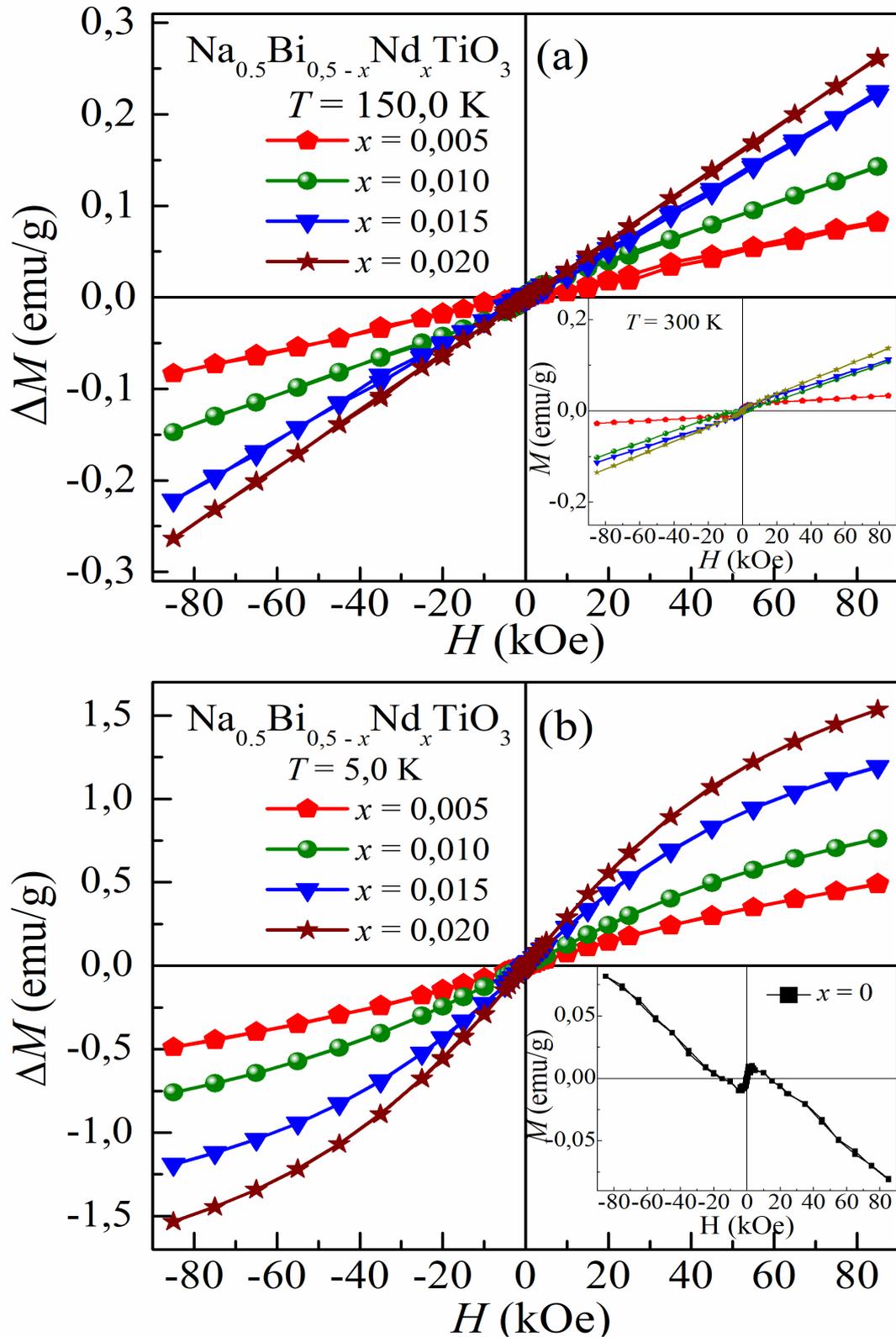


As Figura 24, 25, 26 e 27 apresentam os resultados das medidas magnéticas $M \times H$ obtidas para NBT dopado com Nd, Yb, Fe e Fe substituindo o Ti. As medidas foram realizadas em temperaturas fixas de $T = 5, 150$ e 300 K para amostras as amostras dopadas com Nd e Yb e em $T = 5$ e 300 K para as duas series com dopagem de Fe.

Os demais gráficos mostram que mesmo uma pequena dopagem de íons magnéticos incorporados na matriz de NBT promove mudanças consideráveis nas propriedades magnéticas das cerâmicas apresentando um comportamento típico de um material paramagnético. As amostras dopadas apresentam comportamentos muito semelhantes entre si mas com aumento da intensidade no valor de M em campos mais altos e com o acréscimo de dopante. É natural a redução de M com o aumento de T em todas as amostras pois elas são fracamente magnéticas e sofrem influência da desordem promovida pela agitação térmica da direção média dos spins dos íons magnéticos (CULLITY, 2008).

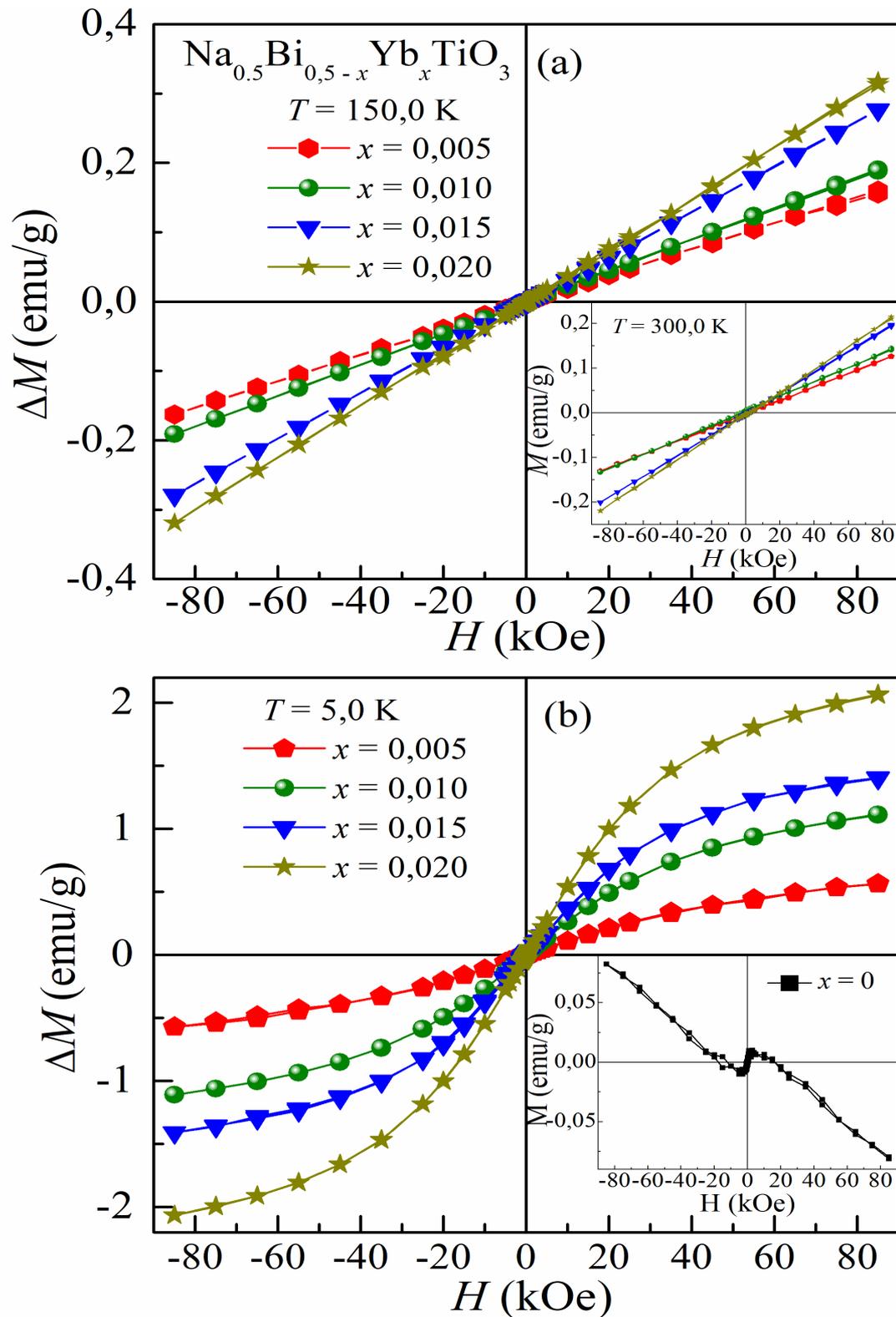
Mesmos para as curvas medidas em $T = 5$ K não há abertura das histereses na região de baixos campos ($H < 1$ kOe) confirmando o comportamento predominante do ordenamento paramagnético. A explicação inicial é que a quantidade de íons magnéticos na matriz de NBT não é suficiente para que ocorra um acoplamento magnético suficiente para obtermos uma interação magnética entre eles e assim podermos obter um comportamento magnético efetivo.

Figura 24 - Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Nd (símbolos) e em NBT puro (inset na fig. (b)) para $T = 150,0$ K (a) e $5,0$ K (b). O inset em (a) são os dados obtidos para $T = 300,0$ K. As linhas cheias ligando os dados experimentais são meros guias usados para melhorar a visualização dos dados.



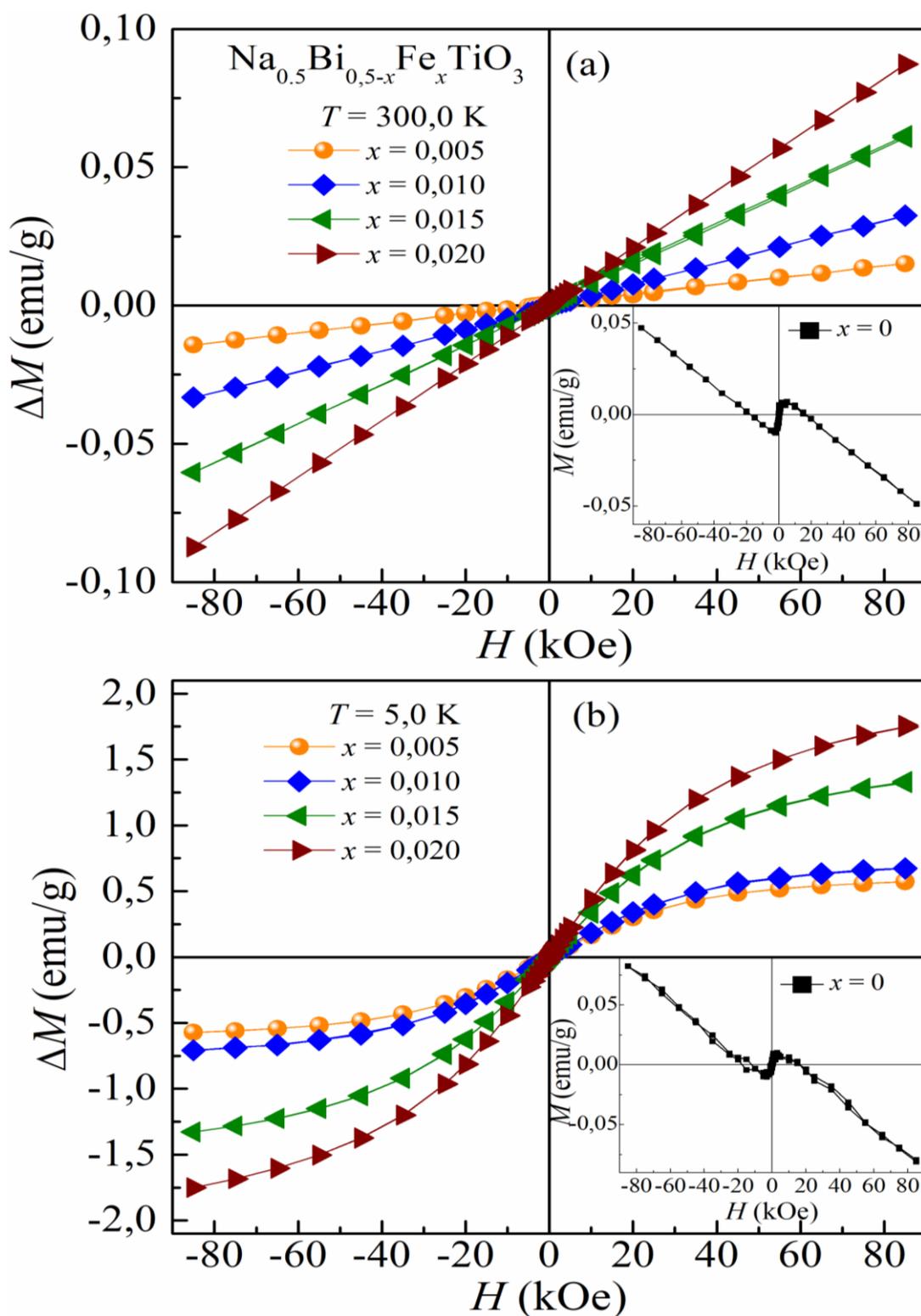
Fonte: O autor, 2021.

Figura 25 - Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Yb (símbolos) e em NBT puro (inset na fig. (b)) para $T = 150,0$ K (a) e $5,0$ K (b). O inset em (a) são os dados obtidos para $T = 300,0$ K. As linhas cheias ligando os dados experimentais são meros guias usados para melhorar a visualização dos dados.



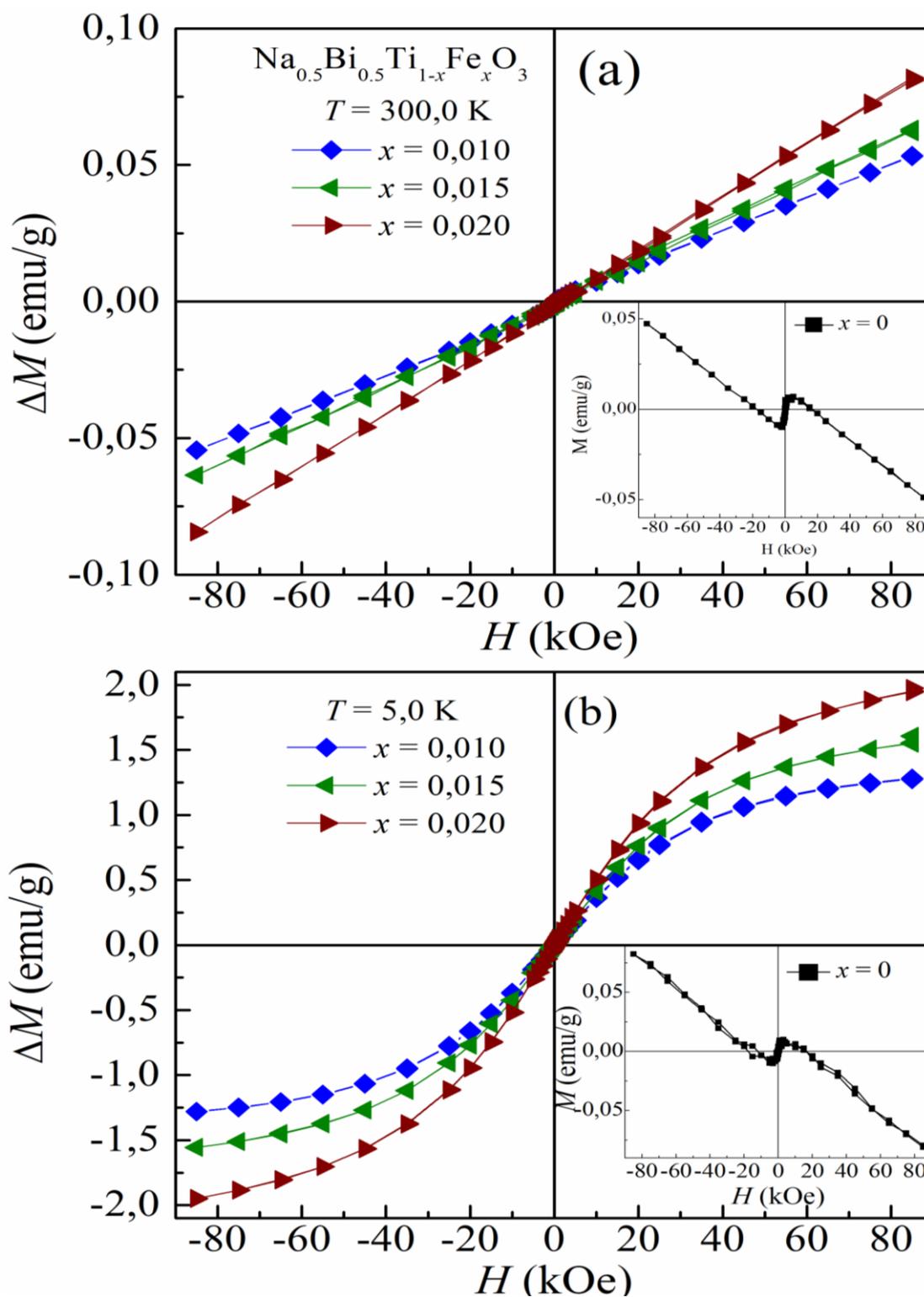
Fonte: O autor, 2021.

Figura 26 - Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Fe substituindo Bi (símbolos) medidos em $T = 300$ K em (a) e 5 K em (b), os insets são os dados medidos em NBT nas respectivas temperaturas.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 27 - Diferenças entre as medidas de M em amostras de NBT dopada com diferentes concentrações de Fe substituindo Ti (símbolos) medidos em $T = 300,0$ K em (a) e 5 K em (b), os insets são os dados medidos em NBT nas respectivas temperaturas.



Fonte: O autor, 2021.

5.4.2 Medidas de Magnetização ZFC-FC

As medidas foram realizadas com a aplicação de um campo magnético de 5 kOe nas amostras dopadas com Nd e Yb e 1 kOe nas amostras dopadas com Fe. Na medida ZFC (*Zero Field Cooling*) inicialmente a amostra é resfriada em campo zero, na sequência aplica-se o campo magnético em 5 K e inicia-se a aquisição de dados aumentando a temperatura. Posteriormente, resfria-se a amostra até 5 K na presença do campo magnético e inicia-se a aquisição de dados novamente aumentando a temperatura (*Field Cooling – FC*).

A resposta magnética para as amostras com $x = 0$ é muito baixa e chega a ser negativa em algumas regiões de temperatura, o que é esperado, pois como citado anteriormente, o $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, se puro e sem a presença de vacâncias, é um material naturalmente diamagnético, ou seja, os átomos que o constitui não apresentam momento de dipolo magnético, no entanto a presença de impurezas e de defeitos por vacâncias de oxigênio podem fazer com que o NBT apresente um fraco comportamento ferromagnético.

Com a inserção de elementos magnéticos dopantes, o comportamento das curvas ZFC-FC passa a coincidir entre si em toda a faixa de temperatura, ocorrendo apenas uma pequena separação. Esta coerência entre as curvas é típica de materiais com comportamento paramagnético (CULLITY, 2008).

Visualmente, as curvas de ZFC-FC e M vs H não fornecem informações quanto às fases de ordenamento magnético nas amostras estudadas, essas informações podem ser obtidas com o ajuste teórico das curvas FC com o modelo proposto por Curie-Weiss (CULLITY, 2008).

Este ajuste também permite calcular o momento magnético efetivo dos íons na matriz diamagnética e assim avaliar como esses íons estão contribuindo magneticamente quando são inseridos na rede cristalina.

As figuras Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31 (a) apresentam as curvas ZFC-FC medidos para as amostras com Nd, Yb, Fe e Fe substituindo o Ti, em (b) suscetibilidade de (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$. As linhas em (b) são ajustes lineares.

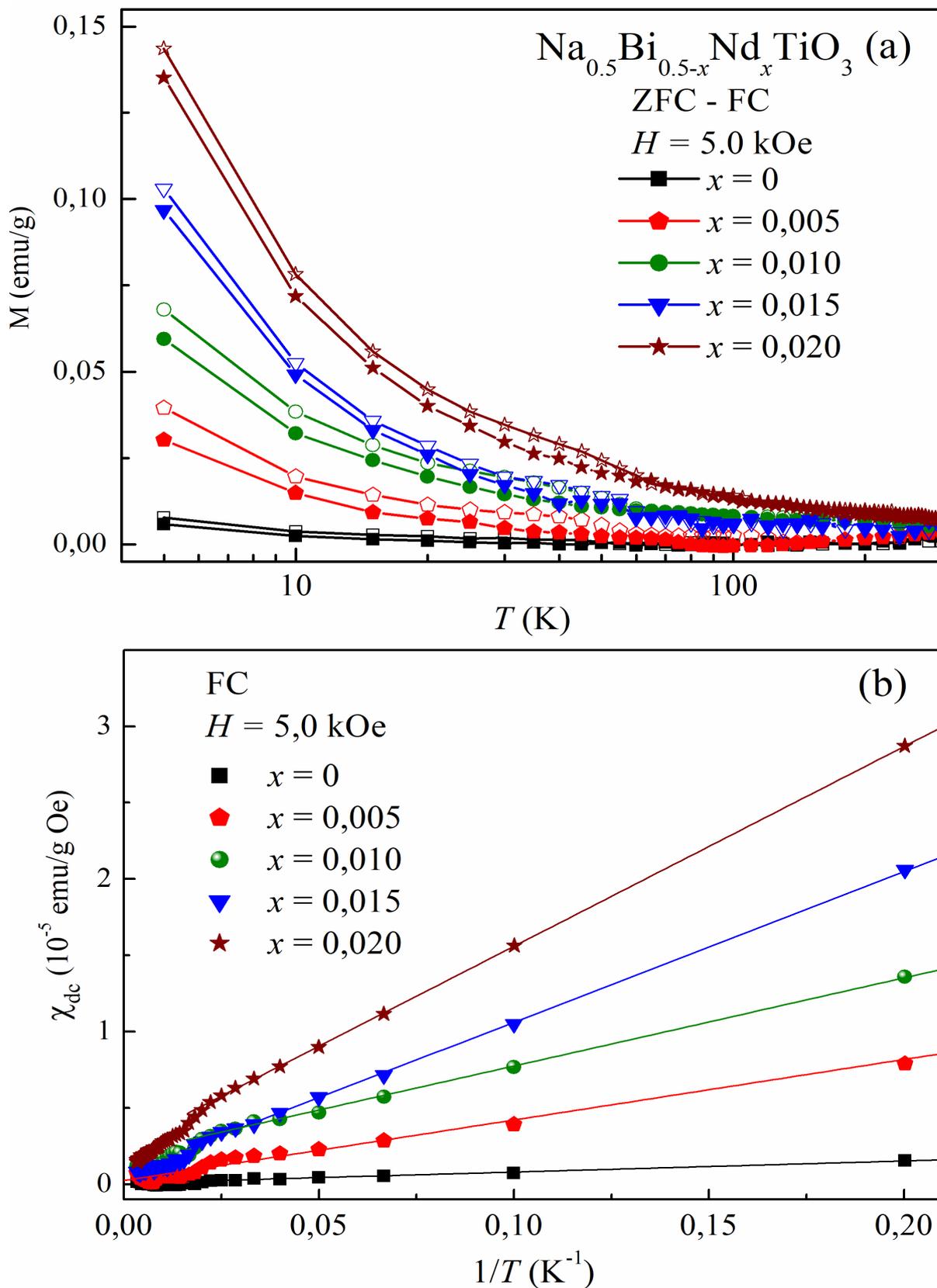
Apesar do sinal apresentado na amostra com $x = 0$ ser muito fraco ao longo de toda a faixa de temperatura ele não é uma constante nesta faixa de T como normalmente se espera de materiais diamagnéticos. A separação entre as curvas ZFC-FC em T mais baixas explica o fato das curvas de $M \times H$ não serem totalmente coincidentes. Este comportamento pode ser atribuído aos defeitos pontuais existentes nos materiais ou impurezas. A ocorrência dos defeitos geram portadores de carga no material e esses portadores de carga sofrem mesmos que fracamente a influência do campo magnético H aplicado.

As curvas ZFC-FC apresentam leve acréscimo no valor de M com a dopagem e são coincidentes ao longo de toda a faixa de T , exceto para a amostra dopada com Nd que apresenta uma pequena separação das curvas com a redução da temperatura. A coincidência das curvas é típica de materiais com ordenamento paramagnético predominante (CULLITY, 2008).

Os dados de magnetização FC foram usados para determinar a susceptibilidade magnética dc (χ_{dc}). Os gráficos de χ_{dc} vs. $1/T$ mostram que a dependência linear de χ_{dc} com $1/T$ são típicas de materiais paramagnéticos e os dados foram ajustados pela lei de Curie-Weiss: $\chi_{dc} = C/(T - \theta_{CW})$.

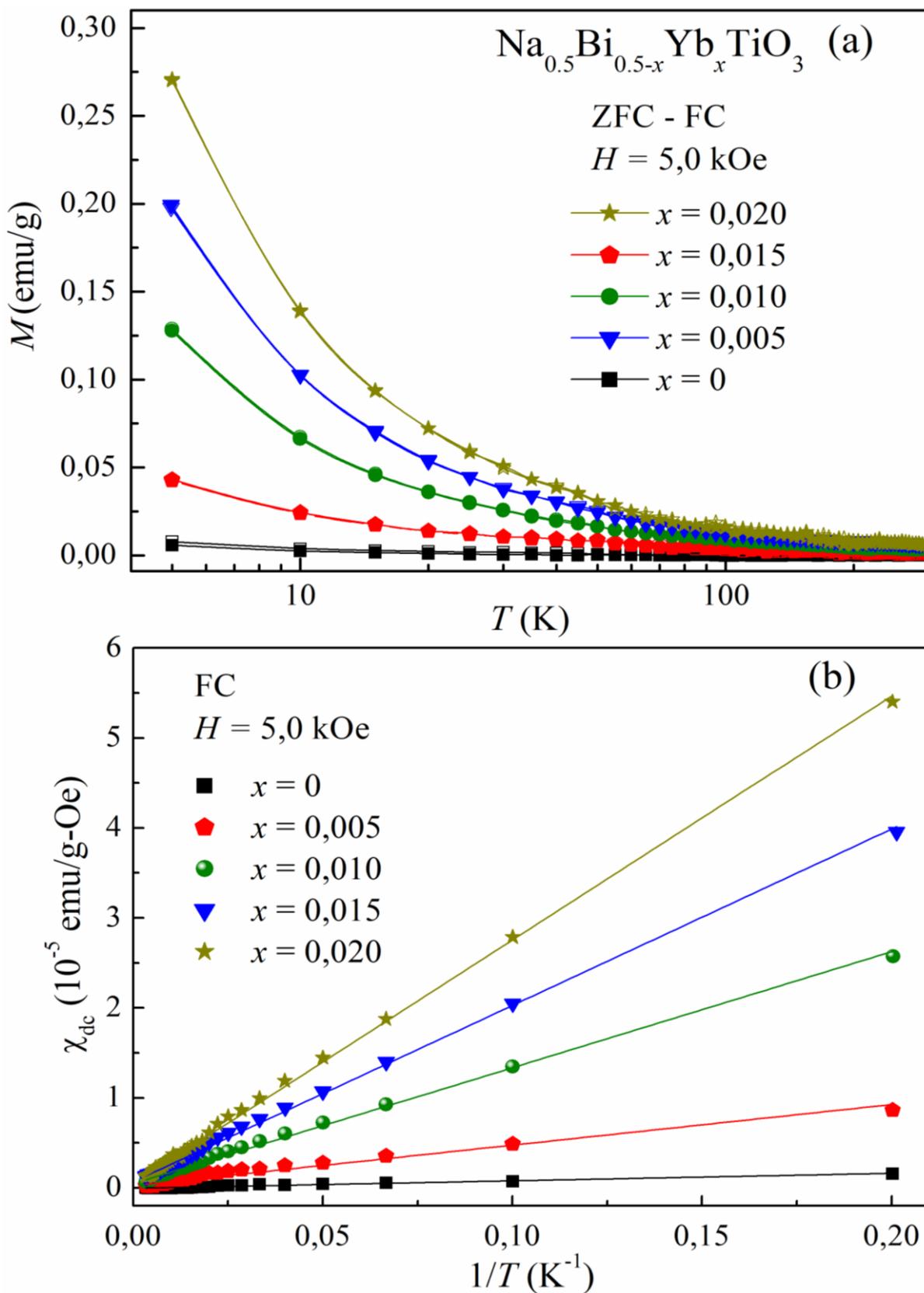
Os parâmetros de ajuste para todas as amostras estão listados na Tabela 7. O valor médio para o momento magnético efetivo ($p_{eff}\mu_B$) para o Yb^{3+} ($3,72 \mu_B$) obtido a partir dos valores de C ($=Np_{eff}^2\mu_B^2/3k_B$) é muito próximo ao dos íons livres Yb^{3+} ($3.62 \mu_B$), o que, novamente, é uma boa indicação da ausência de fortes interações entre os íons magnéticos, agrupamento e fases magnéticas espúrias. Os valores não evanescentes e negativos de θ_{CW} indicam a presença de interações antiferromagnéticas fracas entre alguns dos Yb^{3+} .

Figura 28 - (a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 5$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.



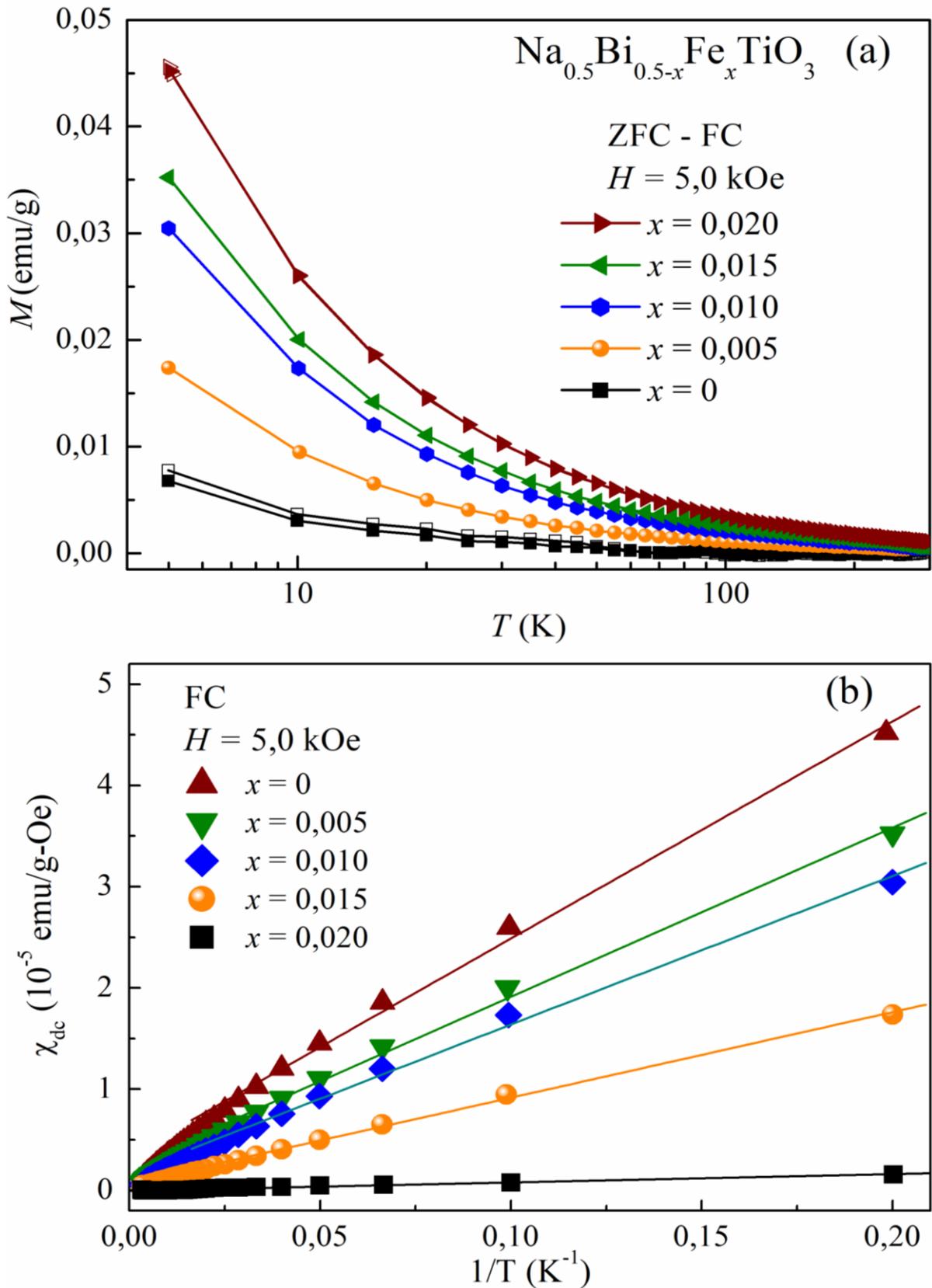
Fonte: O autor, 2021.

Figura 29 - (a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 5$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.



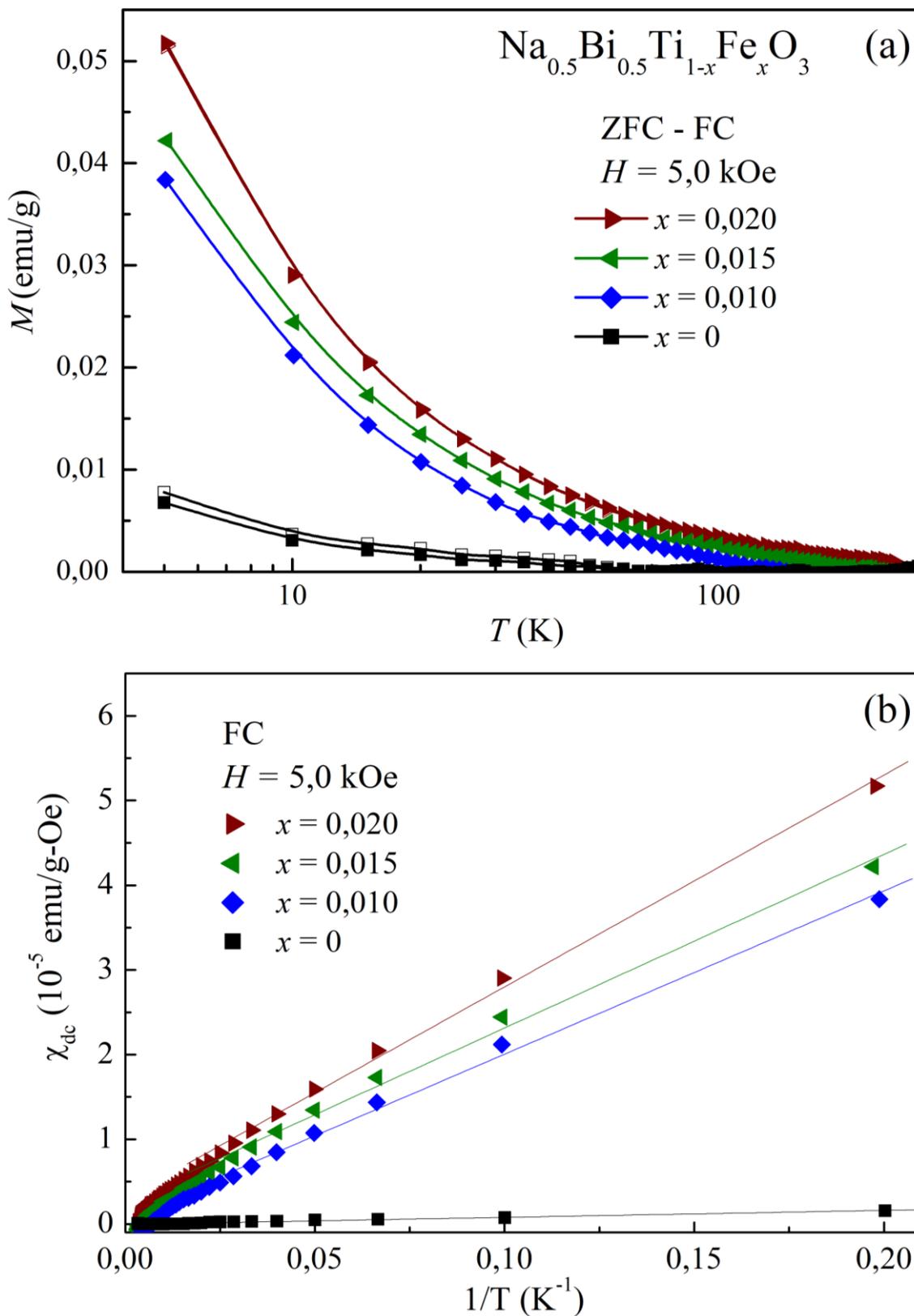
Fonte: O autor, 2021.

Figura 30 - (a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 1$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 31 - (a) Curvas de magnetização dc ZFC-FC em função da temperatura, medido com campo $H = 1$ kOe, em (b) suscetibilidade dc (M/H) calculado das curvas FC em função do inverso da temperatura $1/T$, medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As linhas em (b) são ajustes lineares.



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 7 - Parâmetros magnéticos determinados pelo ajuste da lei de Curie-Weiss.

Amostra	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$		
X	θ_{CW} (K)	C (emu.K/mol.Oe)	p_{eff} (μ_B)
0.005	-3,1	$4,7 \times 10^{-24}$	4,80
0.010	-4,9	$4,5 \times 10^{-24}$	4,66
0.015	-5,1	$4,6 \times 10^{-24}$	4,70
0.020	-0,4	$5,0 \times 10^{-24}$	4,95
Amostra	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$		
X	θ_{CW} (K)	C (emu.K/mol.Oe)	p_{eff} (μ_B)
0.005	-0,4	$3,0 \times 10^{-24}$	3,80
0.010	-1,7	$2,9 \times 10^{-24}$	3,76
0.015	-0,3	$2,6 \times 10^{-24}$	3,51
0.020	-1,3	$3,0 \times 10^{-24}$	3,80

Fonte: O autor, 2021.

5.4.3 Medidas de suscetibilidade ac

A fim de confirmarmos o comportamento magnético das amostras foram realizadas medidas de suscetibilidade magnéticas (χ_{ac}), esse tipo de medida induz momentos na amostra que são dependentes do tempo e nos dá informações sobre a dinâmica de magnetização que não são possíveis de serem obtidas por meio de medidas magnéticas dc (CULLITY, 2008).

As medidas de χ_{ac} foram realizadas com campo alternado de amplitude $h_{ac} = 10$ Oe e frequência de 1000 Hz no intervalo de 5 K a 300 K. Foram obtidos dois sinais, em fase (parte real, χ') e em fora de fase (parte imaginária, χ''). As Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35 mostram os resultados obtidos para as amostras dopadas com Nd, Yb, Fe substituindo o bismuto e Fe substituindo o titânio. Na parte (a) de cada um das imagens é mostrado a parte em fase e em (b) a fora de fase. Para todas as composições em estudo não apresentam picos em nenhuma faixa de temperatura, o que indica não haver transição magnética e corrobora com o caráter diamagnético para a amostra com $x = 0$ e a mudança de comportamento para um comportamento paramagnético sistemático com o aumento da concentração de dopante.

Figura 32 – χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac}=10$ Oe, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.

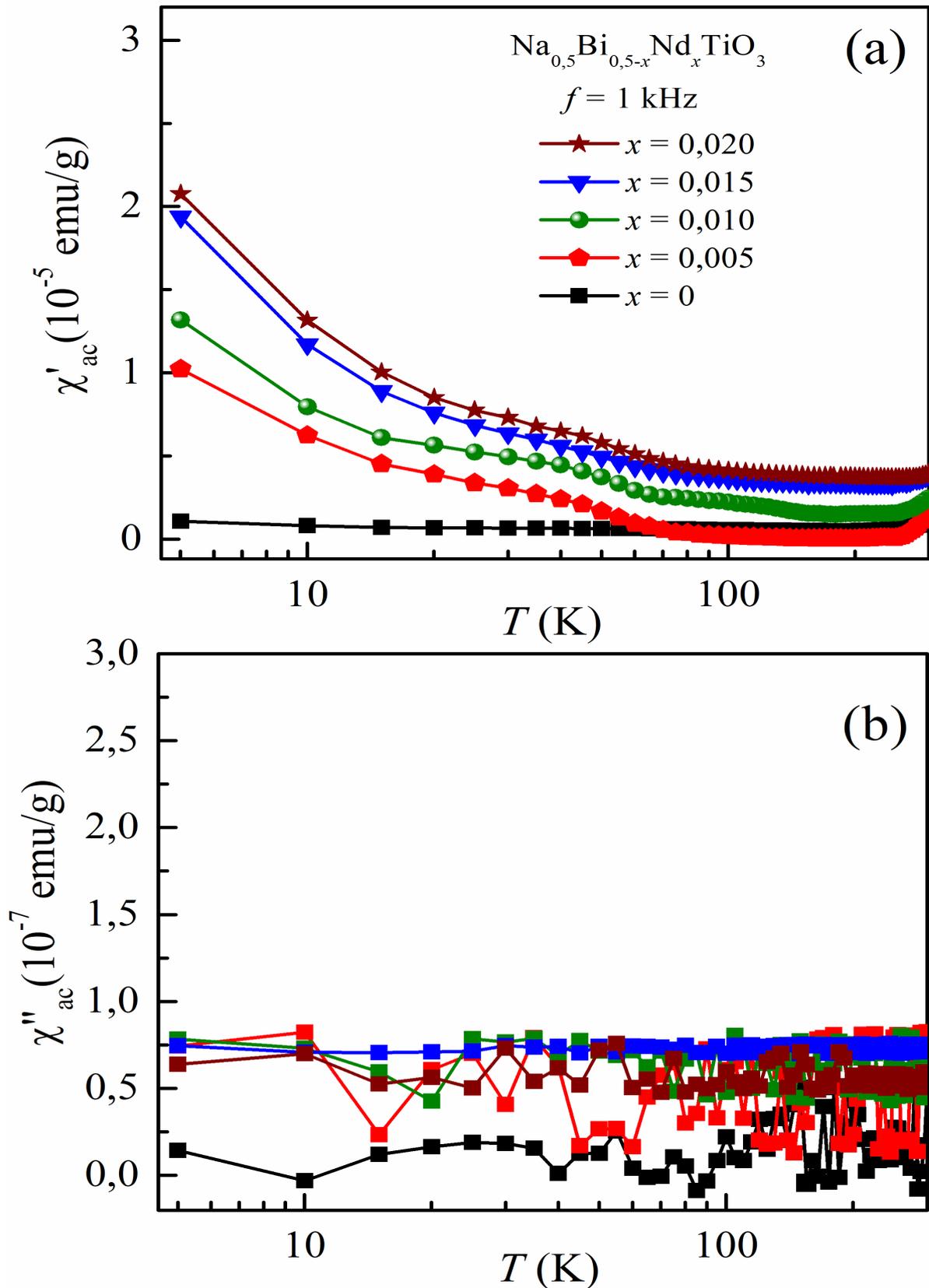
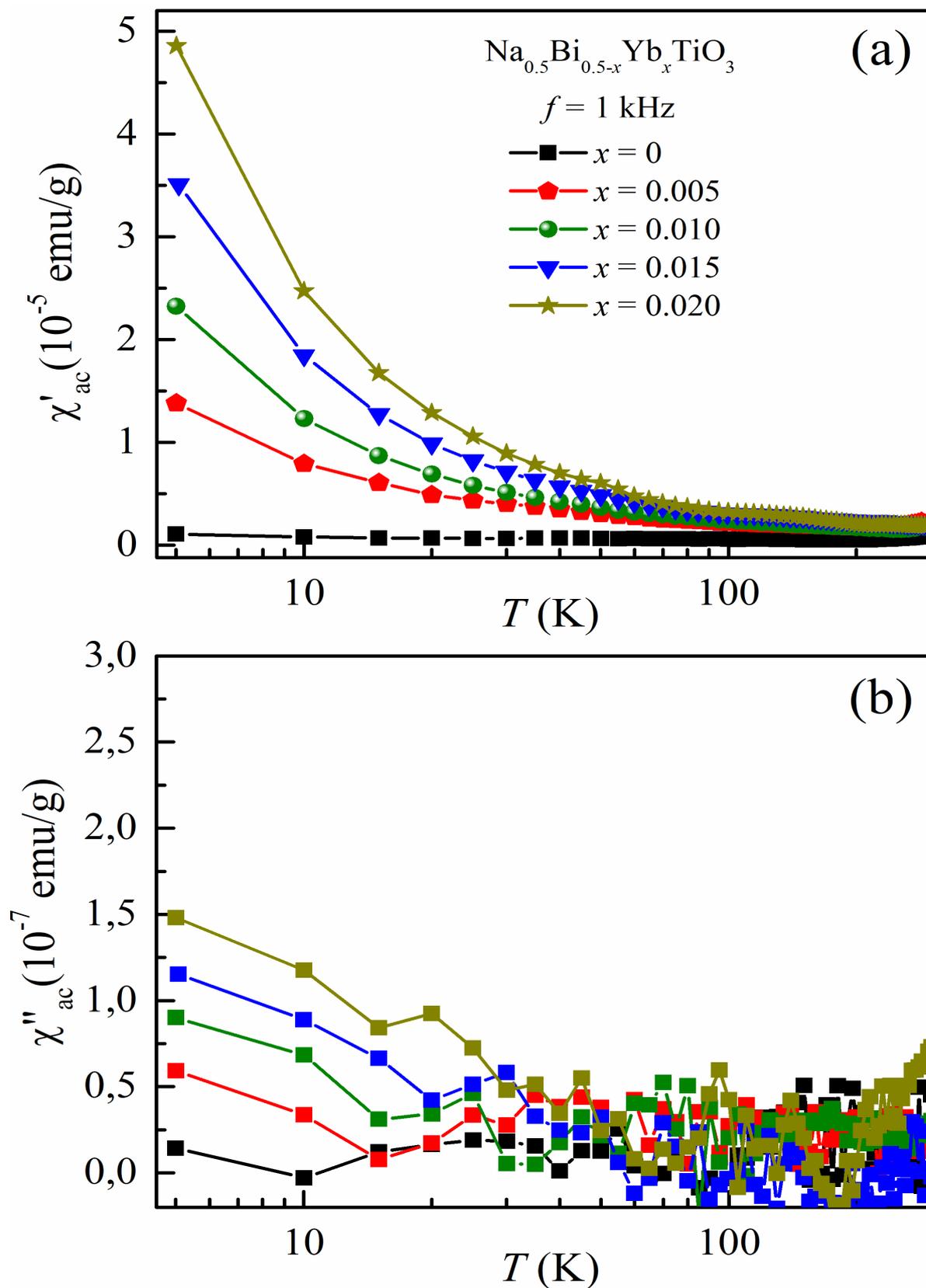
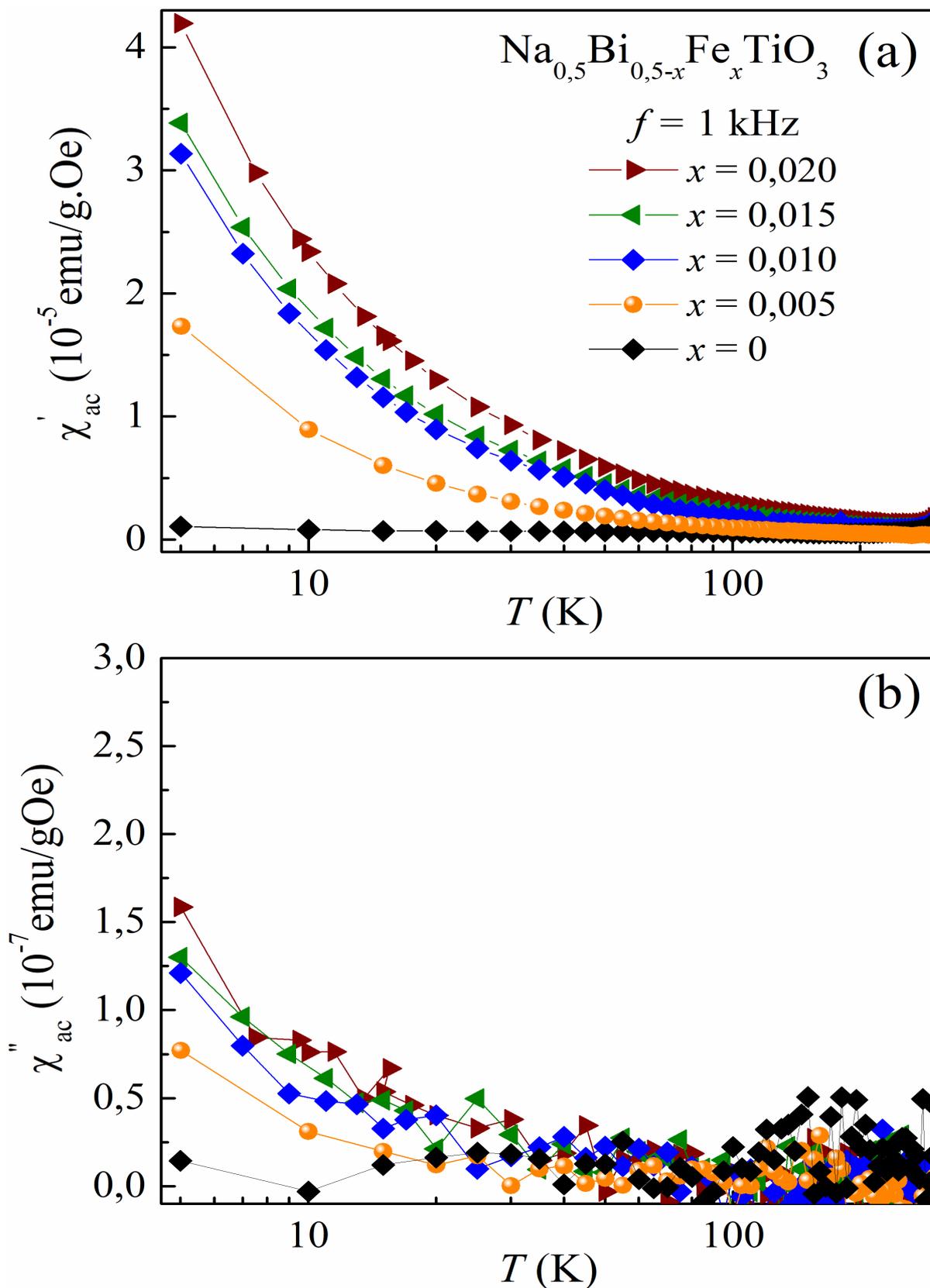


Figura 33 - χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10$ Oe, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.



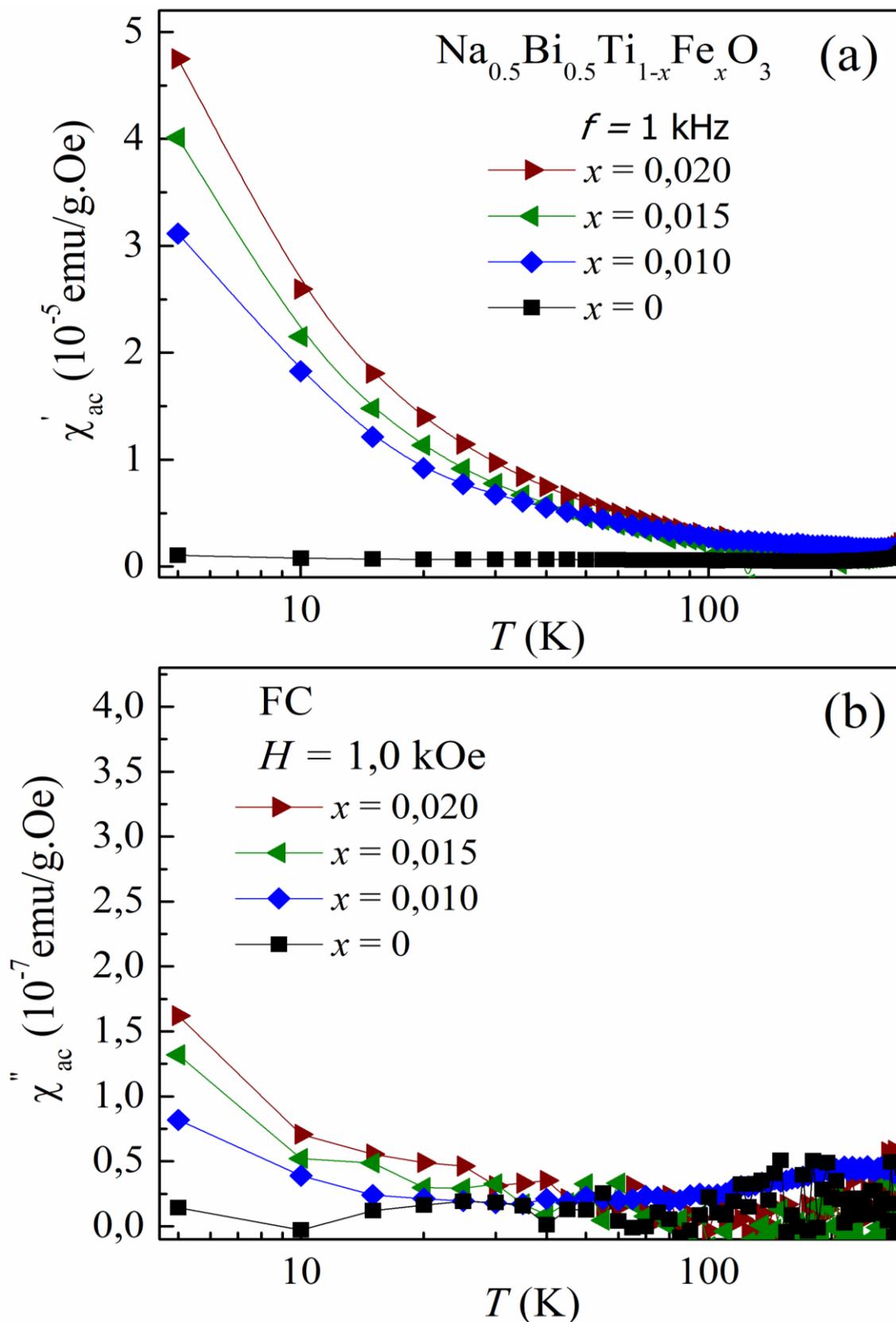
Fonte: O autor, 2021.

Figura 34 - χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10$ Oe, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 35 - χ_{ac} medidos para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, (a) Parte real (em fase) das suscetibilidade ac em função da temperatura, medido com campo $h_{ac} = 10$ Oe, em (b) Parte imaginária (fora de fase) da suscetibilidade ac.



Fonte: O autor, 2021.

5.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

5.5.1 Espectroscopia de Impedância

Os processos de relaxação podem ser compreendidos através dos espectros de impedância onde são analisadas as variações da parte real da impedância (Z') e da parte imaginária (Z'') em função da frequência (f). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em uma ampla faixa de frequências (20 Hz - 2 GHz) para NBT e suas variações com dopagem com Yb, Fe e Fe substituindo o Ti. Infelizmente por diversos problemas não foi possível medir as amostras dopadas com Nd.

As Figura 37, Figura 38, Figura 39 apresentam as medidas de impedância medidos para NBT dopados com Yb, Fe e Fe substituindo o Ti. Os dados de impedância para Z' são mostrados em (a), enquanto os dados correspondentes para Z'' são mostrados em (b). As linhas sólidas são ajustes teóricos ao circuito equivalente mostrado na Figura 36 representada por uma resistência geral (R) em série com um elemento de fase constante (CPE) (DIAZ *et al.*, 2020). Neste modelo de circuito, a dependência f da capacitância das placas paralelas é combinada com a dos dielétricos que preenchem os capacitores, resultando em uma impedância efetiva para o CPE que é dada por $Z_{CPE} = [(i\omega)^\beta C_p]^{-1}$ (β e C_p são parâmetros de ajuste e $\omega = 2\pi f$). Assim, para o circuito R em série com CPE, a dependência geral f para Z' e Z'' é dada por:

$$Z'_p = \frac{\omega^\beta C_p R + \sin(\pi\beta)}{\omega^\beta C_p} \quad (22)$$

$$Z''_p = \frac{\cos \pi\beta}{\omega^\beta C_p} \quad (23)$$

Figura 36 – Circuito R-CPE utilizado para o ajuste teórico nas medidas de impedância.

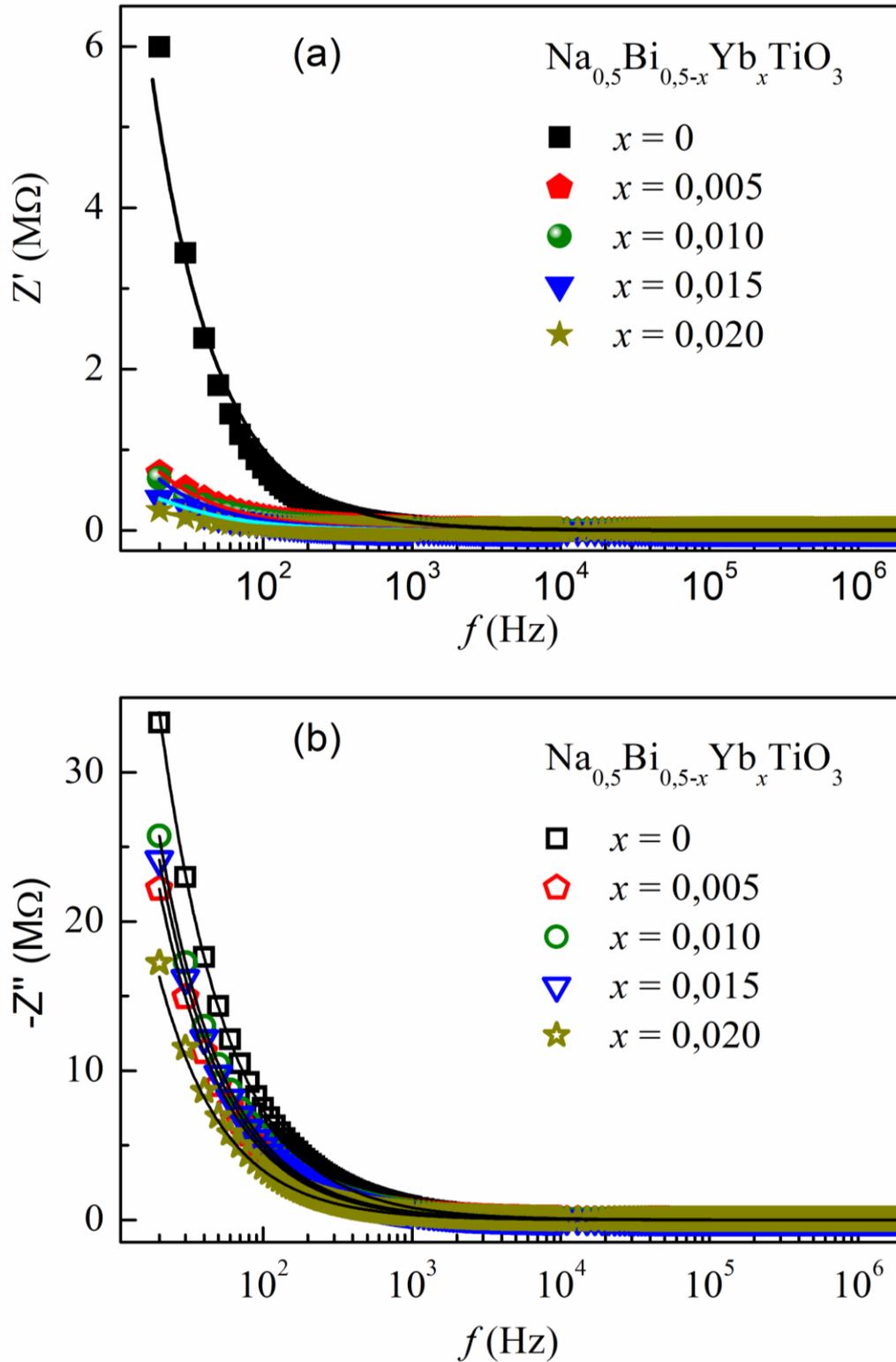


Fonte: O autor, 2021.

Um circuito elétrico é uma integração de elementos elétricos interligados de maneira específica. Para que se tenha um circuito são necessárias fontes que forneçam energia ao sistema, por meio de uma tensão (V), e elementos passivos, como: resistor (R), capacitor (C), e (CPE).

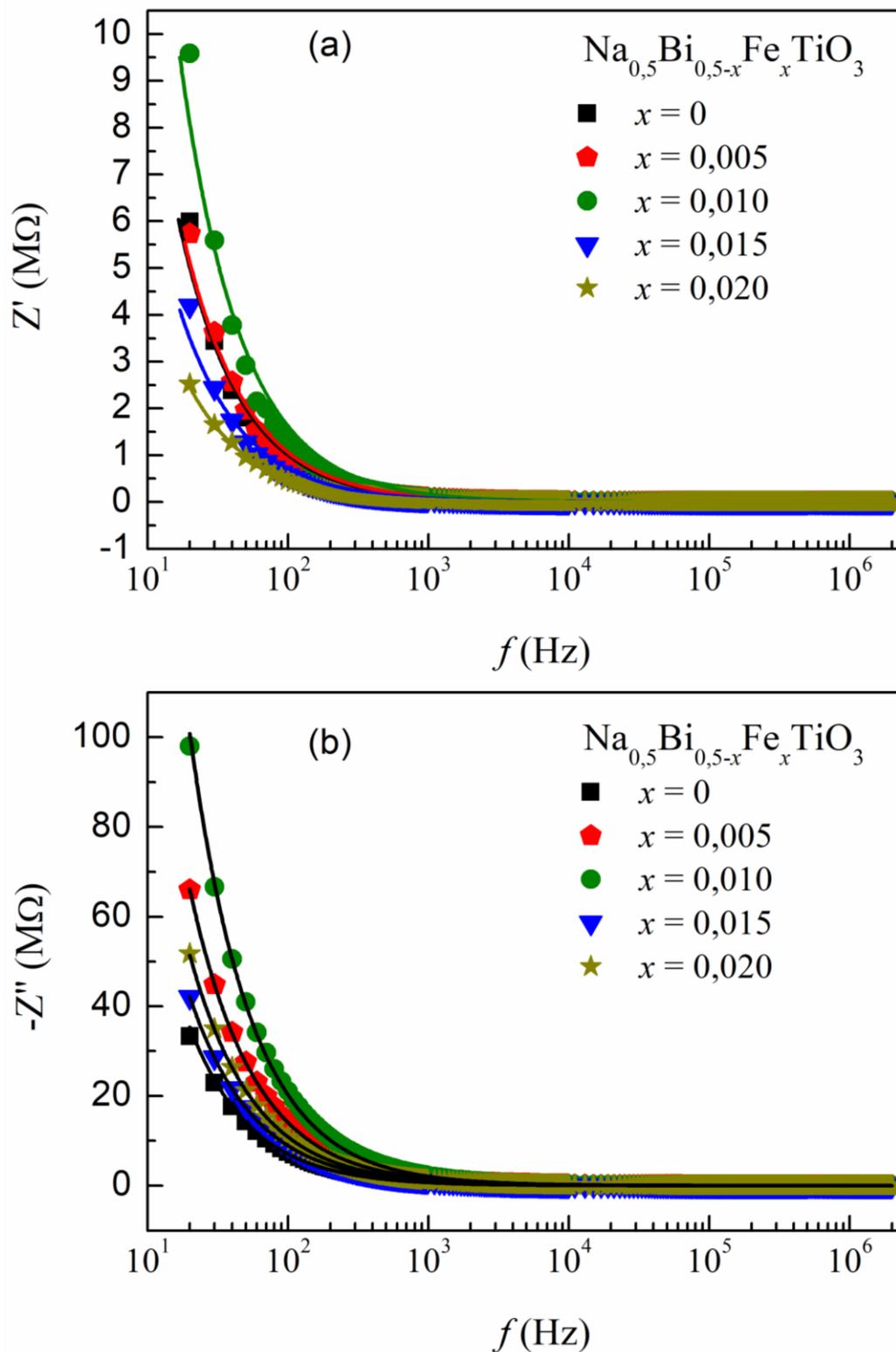
Os valores dos parâmetros de ajuste β , Cp e R estão listados nas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10 e estão próximos aos valores obtidos para materiais condutores iônicos em massa (WANG; LI; LIU, 2017). É visto que ocorre uma diminuição nos valores de impedância com o aumento da frequência para todas as amostras. Um fator que proporciona a redução da impedância é que a condutividade σ aumenta com o aumento da frequência promovido pelo campo elétrico.

Figura 37 - Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$. As linhas são ajustes teóricos.



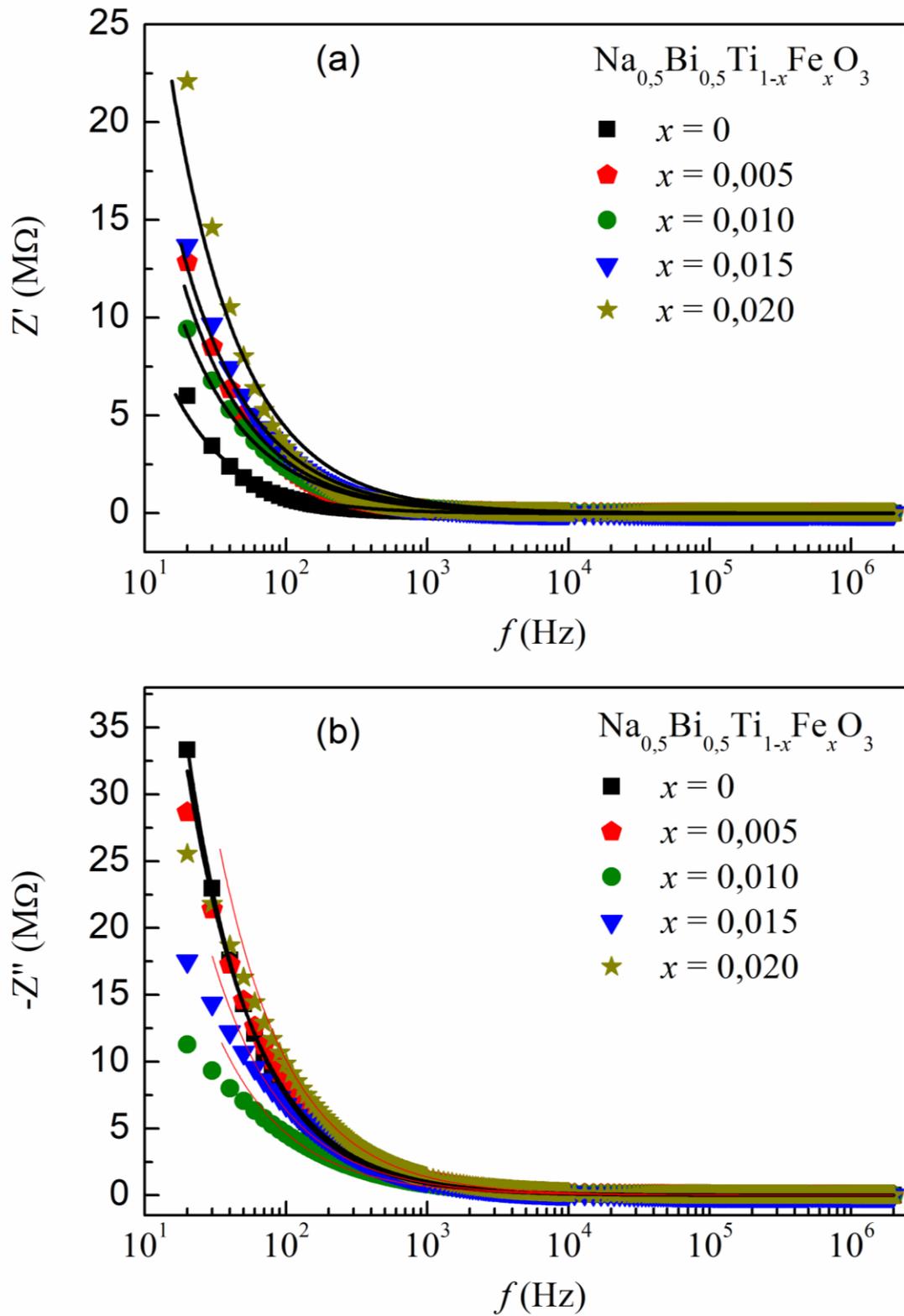
Fonte: O autor, 2021.

Figura 38 - Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$. As linhas são ajustes teóricos.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 39 - Curvas de impedância (a) em fase e (b) fora de fase medidos em função da frequência para $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. As linhas são ajustes teóricos.



Fonte: O autor, 2021.

5.5.2 Permissividade Dielétrica

As dependências da permissividade dielétrica da matriz cerâmica NBT pura e dopada foram investigadas em temperatura ambiente e na faixa de frequência de 20 Hz - 2 GHz. A Figura 40 mostra as curvas do comportamento dielétrico de todas as amostras dopadas com Yb. A partir delas pode-se notar que a permissividade dielétrica, componentes em fase (ϵ_r') para amostras dopadas mostram boa estabilidade em toda a faixa de frequência. A permissividade dielétrica da amostra NBT puro também apresenta relativa estabilidade, mas diminui mais rapidamente com o aumento da frequência, pois os dipolos elétricos não conseguem acompanhar o campo elétrico AC a medida que aumentamos a frequência aplicada, resultando em uma perda dielétrica maior (SILVA; BANERJEE; FRANCO JÚNIOR, 2019).

Outro detalhe interessante é que a magnitude aumenta com quantidades crescentes de Yb. Para ϵ_r'' , ao contrário do que acontece com ϵ_r' , Figura 41(b), a magnitude diminui com o aumento da quantidade de Yb.

O aumento em ϵ_r'' com x tem sido associado ao processo de sinterização onde vacâncias de oxigênio e defeitos intersticiais e interfaciais são criados atuando como barreiras para as cargas elétricas dificultando a reversão da polarização, especialmente no regime de alta frequência (BAUER *et al.*, 2015; LUO, Bingcheng *et al.*, 2014; PESSONI; BANERJEE; FRANCO, 2018; YU *et al.*, 2013).

Para as amostras dopadas com Fe acontecem fenômenos de certa forma inesperados, a Figura 41 mostra os resultados obtidos para NBT dopado com Fe considerando a substituição no sítio do Bi, em (a) está representado o resultado para a parte em fase ϵ_r' e em (b) para a fora de fase ϵ_r'' . Tanto em ϵ_r' quando em ϵ_r'' os resultados apresentados para $x = 0$, $x = 0,005$ e $x = 0,015$ são muito parecidos, com um leve aumento da constante dielétrica com o aumento de x , no entanto para $x = 0,020$ e mais ainda em $x = 0,010$ a constante dielétrica reduz em comparação com as outras composições. Essa redução possivelmente se deve ao fato de que os íons Fe estejam substituindo também o titânio, fazendo com que a constante dielétrica apresente um comportamento diferente já que os dados de difração de raios-X e Raman não apresentaram nenhum indicativo de fase espúria aparente.

Para as amostras dopadas com Fe considerando a substituição no sítio do Ti, Figura 42, ocorre um aumento de constante dielétrica de forma não linear, essa não linearidade pode ter ocorrido devido ao Ferro ter substituindo também no sítio do bismuto, além do titânio, fazendo com que a mudança na constante dielétrica ocorra de uma forma não linear.

Nesse sistema de amostras observamos também que os maiores valores da constante dielétrica são para a amostra com $x = 0,010$, mas como foi observado na análise de Raman uma parte dos íons ferro não entrou na estrutura e por isso a constante dielétrica para $x = 0,010$ apresentam os maiores valores.

Os dados permissividade dielétrica podem ser analisados usando modelos matemáticos, diversos modelos são apresentados na literatura como o de Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami. Para as amostras aqui estudadas foi utilizada para o ajuste o modelo Cole-Davidson da parte em fase, como descrito na equação (44) (DAVIDSON; COLE, 1951).

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{(1 + i\omega\tau)^{\alpha}} \quad (43)$$

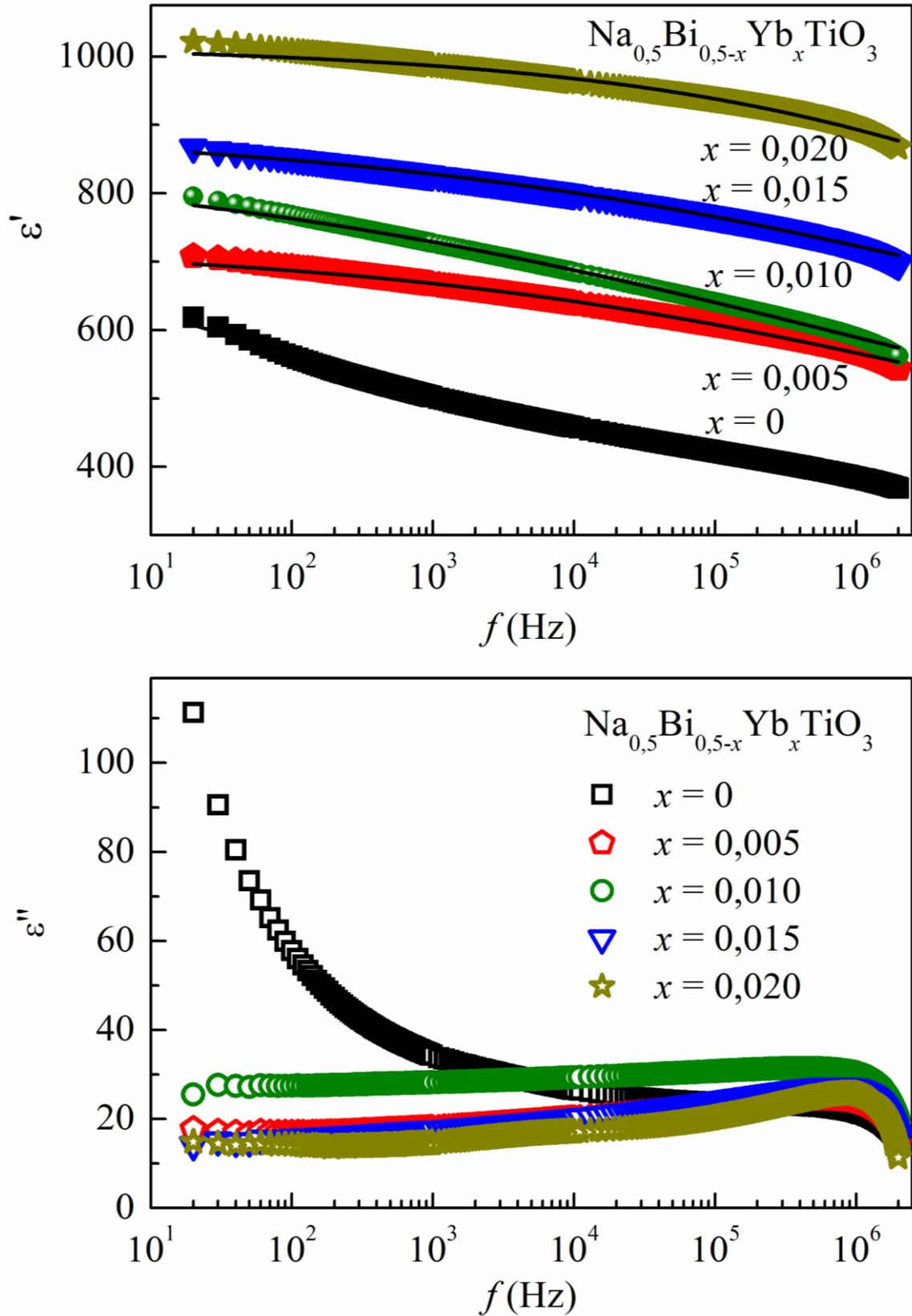
$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\cos(\omega\tau)^{\alpha}\cos(\beta\omega\tau) \quad (44)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\cos(\omega\tau)^{\alpha}\sin(\beta\omega\tau) \quad (45)$$

A resposta dielétrica do material. A ε_s e ε_{∞} são os valores de permissividade em $f = 0$ Hz e $f = \infty$ Hz respectivamente, ω é a frequência angular, τ é o tempo de relaxação e α pode assumir quaisquer valores que variam entre 0 e 1.

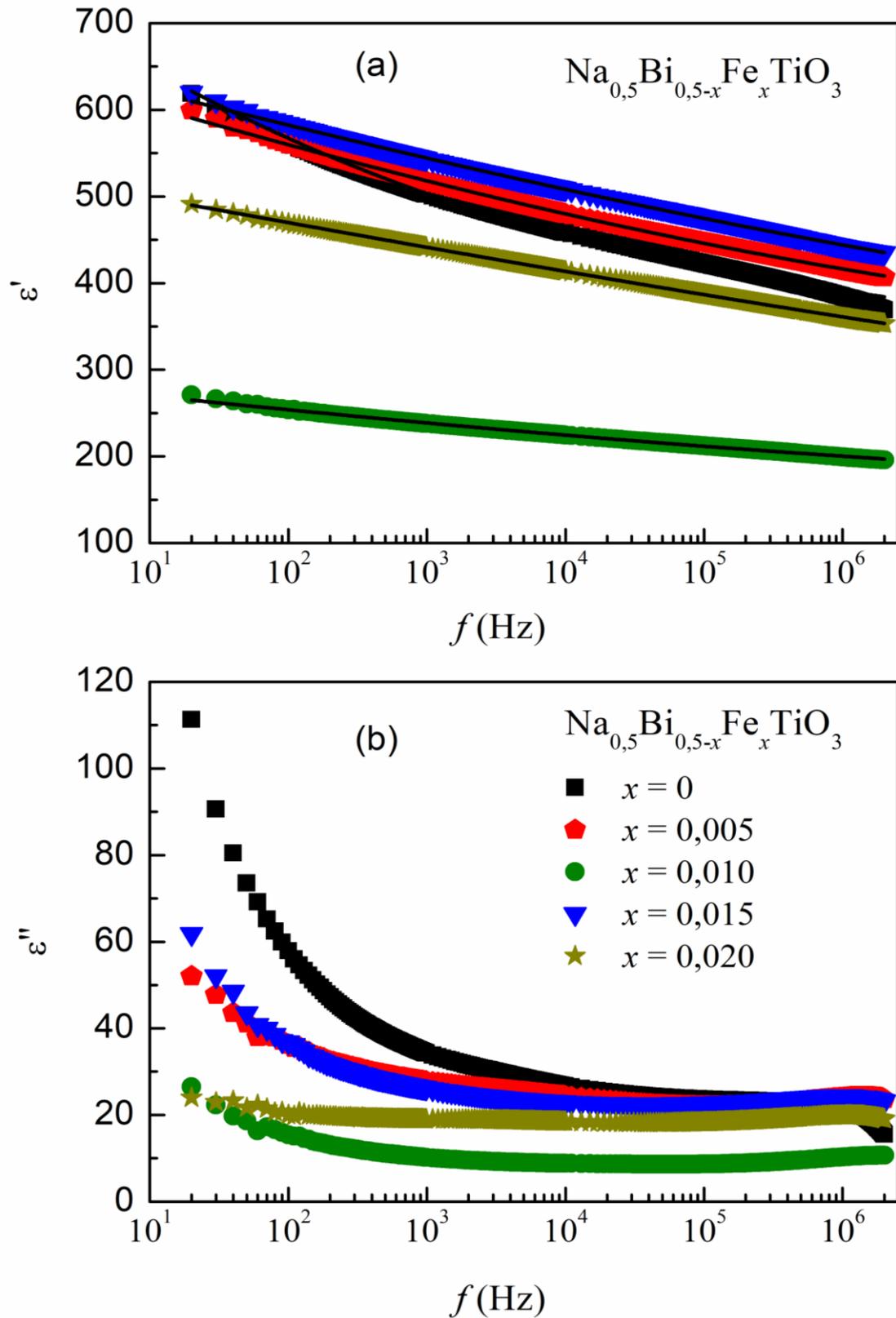
Os parâmetros de ajuste para NBT dopado com Yb, Fe no sítio do Bi e Fe no sítio do Ti estão listados na Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10 respectivamente.

Figura 40 – (a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada para amostras de NBT puro e dopado com Yb.



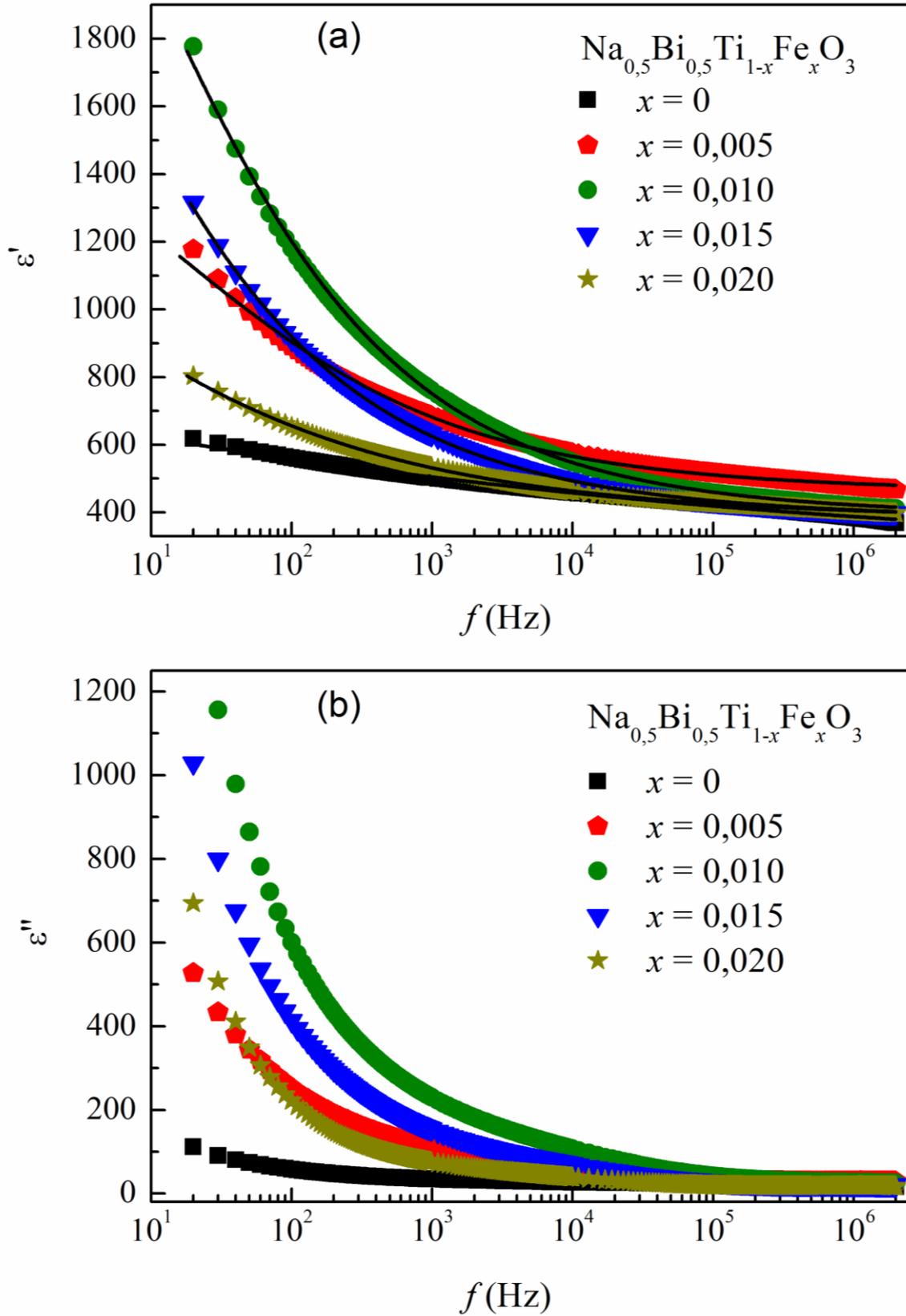
Fonte: O autor, 2021

Figura 41 - (a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada para amostras de NBT puro e dopado com Fe substituindo o Bi.



Fonte: O autor, 2021

Figura 42 - (a) Permissividade dielétrica, parte real, (b) parte imaginária em função da frequência aplicada. Para amostras de NBT puro e dopado com Fe substituindo o Ti.



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 8 - Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ε_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$.

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$					
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
R (Ω)	24,3	11,1	8,9	6,5	2,7
C_p (F)	$2,0 \times 10^{-11}$	$3,6 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-10}$
p	0,996	0,926	0,985	0,922	0,997
ε_0	829,80	727,1	823,5	918,3	1060,7
ε_∞	341,74	327,33	468,17	410,71	623,26
α	0,86	0,88	0,85	0,91	0,91
τ (s)	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-9}$

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ε_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$.

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$					
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
R (Ω)	24,3	56,91	75,01	32,18	38,98
C_p (F)	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$
p	0,996	0,974	0,996	0,977	0,987
ε_0	829,80	1033,64	439,77	1060,98	898,60
ε_∞	341,74	274,64	136,82	247,05	112,72
α	0,86	0,94	0,95	0,95	0,97
τ (s)	$5,0 \times 10^{-4}$	0,195	0,215	0,113	0,028

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 10 - Parâmetros de ajuste para a dependência f para Z e ε_r $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

	$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$				
x	0	0,005	0,010	0,015	0,020
R (Ω)	24,3	56,9	8,9	6,5	2,7
C_p (F)	$2,0 \times 10^{-11}$	$4,5 \times 10^{-10}$	$7,9 \times 10^{-10}$	$5,7 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$
p	0,996	0,998	0,853	0,853	0,871
ε_0	829,80	2267,62	3704,80	4009,30	2584,15
ε_∞	341,74	459,96	397,71	380,10	374,28
α	0,86	0,72	0,65	0,68	0,80
τ (s)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,02	0,11	0,88

Fonte: O autor, 2021.

6 CONCLUSÕES

A rota de síntese via reação no estado sólido se mostrou eficiente para produção das cerâmicas com valores de densidade relativa identificadas pelo método de Arquimedes na faixa de 89,9 – 96,7%, confirmando que a rota de síntese com a prensagem de conformação e densificação são eficientes para preparar cerâmicas densas. Os resultados de DRX comprovaram a existência da fase cristalina trigonal (R3c) em todas as amostras, sem formação de fases espúrias. O Refinamento Rietveld indicou variações nos valores dos parâmetros de rede da célula unitária com a dopagem que confirma a substituição dos íons. Os parâmetros de confiança do refinamento Rwp e Rp abaixo de 10% e o G.O.F. abaixo de 2 confirmam o bom ajuste teórico. Os espectros Raman permitiram a observação dos modos vibracionais característicos do NBT trigonal (R3c). No entanto para a amostra com $x = 0,010$ na série com Fe substituindo Ti apareceu uma banda entre 200 – 300 cm^{-1} indicando que nem todo o ferro entrou na estrutura.

As caracterizações magnéticas via medidas de histereses magnéticas, ZFC – FC e suscetibilidade ac possibilitaram a identificação o diamagnetismo na amostra pura e o ordenamento paramagnético nas amostras dopadas.

O ordenamento magnético geral das amostras foi realizado através do tratamento teórico com a equação de Curie-Weiss, permitindo obter os valores de μ_{eff} de cerca de $4,75\mu_B$ e $3,78\mu_B$ próximos dos valores teóricos de $4,54\mu_B$ e $3,62\mu_B$ para Nd e Yb respectivamente. Nenhum agrupamento magnético ou fases magnéticas espúrias foram observados nos dados magnéticos e a adição dos íons dopantes, permitindo assim o ajuste das propriedades magnéticas. A adição de dopantes também influenciou as propriedades elétricas. Um circuito simples feito de um resistor em série com um elemento de fase constante foi usado para explicar a dependência da impedância elétrica com a frequência. A permissividade calculada usando a impedância elétrica produziu valores que aumentaram para valores crescentes de x . A dependência f correspondente para ϵ_r foi ajustada usando o modelo de Cole-Davidson. Foram observadas perdas dielétricas associadas a vacâncias de oxigênio e defeitos intersticiais introduzidos nas técnicas de preparação das amostras cerâmicas.

Em resumo, amostras de cerâmica de NBT puras e dopadas com íons magnéticos foram preparadas pela técnica de reação em estado sólido e alguns de seus aspectos estruturais, ópticos, magnéticos e elétricos foram investigados. A adição de impurezas magnéticas influencia as propriedades físicas gerais da cerâmica e pode ser usada para ajustar essas

propriedades. As baixas perdas dielétricas observadas nas cerâmicas NBT dopadas podem ser úteis em algumas aplicações tecnológicas.

7 PERSPECTIVAS

Com a finalidade de dar continuidade a este trabalho, propõe-se a realização dos seguintes estudos complementares:

Os estudos por difração de raios-X com temperatura, para um melhor entendimento das diversas transições de fase reportadas na literatura.

Realizar caracterização elétrica em diferentes temperaturas, para avaliar a estabilidade dielétrica das amostras com variações de temperatura.

Realizar um estudo da influência de outros elementos dopantes, buscando aprimorar suas propriedades elétricas.

Preparar amostras com concentrações maiores de dopantes de modo a obter cerâmicas com propriedades ferroelétricas.

Após obter cerâmicas com propriedades ferroelétricas, estudar o acoplamento magnétoelétrico em diferentes temperaturas.

Por último, um artigo sobre as amostras dopadas com Yb foi escrito e será submetido em breve. Outros artigos científicos serão também escritos, baseados nos resultados obtidos até então, e submetidos para publicação nos próximos meses.

REFERÊNCIAS

- AKSEL, ELENA; FORRESTER, JENNIFER S.; KOWALSKI, BENJAMIN; DELUCA, MARCO; DAMJANOVIC, DRAGAN; JONES, JACOB L. Structure and properties of Fe-modified Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ at ambient and elevated temperature. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 85, n. 2, p. 21–24, 2012. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024121>.
- AMIROV, A. A.; RODIONOV, V. V.; STARKOV, I. A.; STARKOV, A. S.; ALIEV, A. M. Magneto-electric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-PZT multiferroic composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 470, p. 77–80, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.064>.
- ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S. l.]: Cengage Learning, 1976.
- BARICK, B. K.; CHOUDHARY, R. N.P.; PRADHAN, Dillip K. Phase transition and electrical properties of lanthanum-modified sodium bismuth titanate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 1007–1014, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.050>.
- BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey: Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- BAUER, Th; MICHL, M.; LUNKENHEIMER, P.; LOIDL, A. Nonlinear dielectric response of Debye, α , and β relaxation in 1-propanol. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 407, p. 66–71, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.024>.
- BEHARA, Santosh; GHATTI, Lalitha; KANTHAMANI, Sivani; DUMPALA, Malathi; THOMAS, Tiju. Structural, optical, and Raman studies of Gd doped sodium bismuth titanate. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12118–12124, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.233>.
- BENGISU, Murat. **Engineering Ceramics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. v. 53, (Engineering Materials). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04350-9>.
- CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. [S. l.: s. n.], 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. ed. New York: [s. n.], 2013.

CHEN, Qi; DE MARCO, Nicholas; YANG, Yang (Michael); SONG, Tze-Bin; CHEN, Chun-Chao; ZHAO, Hongxiang; HONG, Ziruo; ZHOU, Huanping; YANG, Yang. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, v. 10, n. 3, p. 355–396, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>.

COHN, Gunther. Reactions in the Solid State. **Chemical Reviews**, v. 42, n. 3, p. 527–579, 1948. <https://doi.org/10.1021/cr60133a002>.

CULLITY, G. **Magnetic Materials**. 2. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2008.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1951. <https://doi.org/10.1063/1.1748105>.

DIAZ, Julio Cesar Camilo Albornoz; M'PEKO, Jean Claude; VENET, Michel; DA SILVA, Paulo Sergio. Unveiling the high-temperature dielectric response of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020. DOI 10.1038/s41598-020-75859-z. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75859-z>.

DUNG, D. D.; DOAN, N. B.; DUNG, N. Q.; BAC, L. H.; LINH, N. H.; THANH, L. T.H.; THIET, D. V.; TRUNG, N. N.; KHANG, N. C.; TRUNG, T. V.; DUC, N. V. Role of Co dopants on the structural, optical and magnetic properties of lead-free ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ materials. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 4, n. 4, p. 584–590, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.007>.

DUNG, D. D.; HUE, M. M.; DUNG, N. Q.; PHUONG, L. T.K.; BAC, L. H.; DUONG, N. X.; LUONG, P. D.; DUC, N. A.; TRUNG, N. N.; THOAN, N. H.; ODKHUU, D. Influenced of Bi(Ti_{1/2}Ni_{1/2})O₃ concentration on the structural, optical and magnetic properties of lead-free Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ materials. **Vacuum**, v. 177, n. March, p. 109306, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109306>.

EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759–765, 2006. <https://doi.org/10.1038/nature05023>.

FIEBIG, Manfred. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8, 2005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>.

FRANCO JR, A; BANERJEE, P; ROMANHOLO, P L. Effect of composition induced transition in the optical band-gap , dielectric and magnetic properties of Gd doped Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ complex perovskite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 122–127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.007>.

HALIM, N. A.; VELAYUTHAM, T. S.; ABD. MAJID, W. H. Pyroelectric, ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramic prepared by sol-gel method. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15664–15670, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.022>.

HUANG, T.; ZHANG, P.; XU, L. P.; CHEN, C.; ZHANG, J. Z.; HU, Z. G.; LUO, H. S.; CHU, J. H. Electronic structures and abnormal phonon behaviors of cobalt-modified Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-6%BaTiO₃ single crystals. **AIP Advances**, v. 6, n. 10, 1 out. 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4966910>.

HUND, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. II. **Zeitschrift für Physik**, v. 34, n. 1, p. 296–308, dez. 1925. <https://doi.org/10.1007/BF01328476>.

JAIN, Aditya; WANG, N.; WANG, Y. G.; LI, Y.; WANG, F. L. Improvement in magnetic and dielectric properties of 0.6BiFeO₃-0.4 K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by modulating oxygen vacancy concentration. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 514, n. June, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167165>.

JONES, G. O.; THOMAS, P. A.; IUCR. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 58, n. 2, p. 168–178, 1 abr. 2002. <https://doi.org/10.1107/S0108768101020845>.

JONES, G O; THOMAS, P a. The tetragonal phase of Na_{0.5} Bi_{0.5}TiO₃ – a new variant of the perovskite structure. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 56, n. 3, p. 426–430, 2000. <https://doi.org/10.1107/S0108768100001166>.

JONES, G O; THOMAS, P A. Structural Science Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO₃.

168±178 Acta Crystallographica Section B, v. 58, 2002. .

JU, L.; XU, T.; ZHANG, Y.; SHI, C.; SUN, L. Ferromagnetism of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (1 0 0) surface with O₂ adsorption. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 77–84, 2017. DOI 10.1016/j.apsusc.2017.03.225. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.225>.

JULPHUNTHONG, PHONGTHORN; BONGKARN, THEERACHAI; MAENSIRI, Santi. The effect of firing temperatures on phase formation, microstructure and via the combustion route. **Ceramics International**, v.41, n.2015, p.S143–S151, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.229>.

KANG, SUK-JOONG L. **Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.

KANURU, SRINADHA RAO; BASKAR, K.; DHANASEKARAN, R. Synthesis, structural, morphological and electrical properties of NBT-BT ceramics for piezoelectric applications. **Ceramics International**, v.42, n.5, p.6054–6064, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.162>.

KREISEL, J.; GLAZER, A. M.; BOUVIER, P.; LUCAZEAU, G. High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v.63, n.17, p.1741061–17410610, 2001. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.174106>.

LI, CHONGHE; SOH, KITTY CHI KWAN; WU, PING. Formability of ABO₃ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.372, n.1–2, p.40–48, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.017>.

LI, HAIJUAN; ZHUANG, JIAN; BOKOV, ALEXEI A.; ZHANG, NAN; ZHANG, JIE; ZHAO, JINYAN; REN, WEI; YE, ZUO GUANG. Evolution of Relaxor Behavior in Multiferroic Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-BiFeO₃ Solid Solution of Complex Perovskite Structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 310–318, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.068>.

LI, YING; GUO, YONGQUAN; ZHENG, QIAOJI; LAM, KWOK HO; ZHOU, WEI; WAN, YANG; LIN, Dunmin. Enhancement in multiferroic and piezoelectric properties of BiFeO₃-BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics with MnO₂ addition by optimizing sintering

temperature and dwell time. **Materials Research Bulletin**, v.68, p.92–99, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.03.052>.

LIANG, CEN; HAO, JIGONG; LI, WEI; FU, PENG; DU, JUAN; LI, PENG; BAI, WANGFENG. Multifunctional bismuth sodium titanate-based ferroelectric ceramics with bright red emission and large strain response. **Materials Chemistry and Physics**, v.244, p. 122706, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122706>.

LIU, WEI; CAO, YU; WANG, JIANHONG; WANG, YANZHONG; XI, XIAOQIN; YANG, JINLONG. Piezoelectric properties of 3-1 type porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v.263 March 2020, p. 114847, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114847>.

LONG, DEREK A. **The Raman Effect**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. v. 8 DOI 10.1002/0470845767.

LUO, BINGCHENG; WANG, XIAOHUI; WANG, YUEPING; LI, LONGTU. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 2, p. 510–519, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ta14107a>.

LUO, LIANG; GE, WENWEI; LI, JIEFANG; VIEHLAND, D.; FARLEY, CHARLES; BODNAR, ROBERT; ZHANG, QINHUI; LUO, HAOSU. Raman spectroscopic study of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ single crystals as a function of temperature and composition. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 11, p. 1–7, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3587236>.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**. 2. ed. Southern Gate, Chichester: [s. n.], 2003.

MUSHAK, PAUL. Introduction. **Trace Metals and other Contaminants in the Environment**, v. 10, n. 1, p. 3–21, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51554-4.00001-8>.

REVELO-CASTRO, MARCELA; GAONA-JURADO, SONIA; VILLAQUIRÁN-RAIGOZA, CLAUDIA FERNANDA; Structural and Microstructural Properties of Systems Propiedades Estructurales y Microestructurales de Sistemas Propiedades estruturais e microestruturais de sistemas baseados. v. 57, n. 18, p. 1–8, 2021. .

NAGATA, Hajime; HIRUMA, Yuji; TAKENAKA, Tadashi. Electric-field-induced strain for (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based lead-free multilayer actuator. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 1380, p. 726–730, 2010. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.726>.

NAGATA, HAJIME; TAKENAKA, TADASHI. Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10–11, p. 1299–1302, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00005-X).

PECHARSKY, VITALIJ; ZAVALIJ, PETER. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2. ed. Boston: Springer, 2009.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.

PESSONI, H. V.S.; BANERJEE, P.; FRANCO, A. Colossal dielectric permittivity in Co-doped ZnO ceramics prepared by a pressure-less sintering method. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 45, p. 28712–28719, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8cp04215b>.

PETZELT, J.; KAMBA, S.; FÁBRY, J.; NOUJNI, D.; POROKHONSKYY, V.; PASHKIN, A.; FRANKE, I.; ROLEDER, K.; SUCHANICZ, J.; KLEIN, R.; KUGEL, G. E. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 15, p. 2719–2731, 2004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/15/022>.

PUHAN, A.; NAYAK, A. K.; BHUSHAN, B.; PRAHARAJ, S.; MEENA, S. S.; ROUT, D. Enhanced electrical, magnetic and optical behaviour of Cr doped Bi_{0.98}Ho_{0.02}FeO₃ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 796, p. 229–236, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.025>.

RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 1161–1172, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1004881825710>.

RAMADASS, N. ABO₃-type oxides-Their structure and properties-A bird's eye view. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 231–239, 1978. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(78\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90076-9).

RAZAK, KHAIRUNISAK ABDUL; YIP, CHIAH JUN; SREEKANTAN, SRIMALA. Synthesis of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) and Pr doped BNT using the soft combustion technique and its properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2936–2941, 10 fev. 2011. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.11.163>.

RÖDEL, JÜRGEN; JO, WOOK; SEIFERT, KLAUS T.P.; ANTON, EVA MARIA; GRANZOW, TORSTEN; DAMJANOVIC, Dragan. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>.

SAÏD, SENDA; MARCHET, PASCAL; MERLE-MÉJEAN, THÉRÈSE; MERCURIO, JEAN PIERRE. Raman spectroscopy study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 system. **Materials Letters**, v. 58, n. 9, p. 1405–1409, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.09.036>.

SAMAL, S. L.; GREEN, W.; LOFLAND, S. E.; RAMANUJACHARY, K. V.; DAS, D.; GANGULI, A. K. Study on the solid solution of $\text{YMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$: Structural, magnetic and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 1, p. 61–66, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.032>.

SCHÜTZ, DENIS; REICHMANN, KLAUS. Complex bonding in perovskite ferroelectrics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, n. 1424, p. 231–236, 2014. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.231>.

SEGAL, DAVID. **Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials**. [S. l.]: Cambridge University Press, 1989. DOI 10.1017/CBO9780511565014. Available at: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9780511565014/type/book>.

SHROUT, THOMAS R.; ZHANG, SHUJUN J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 1, p. 111–124, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>.

SILVA, RAPHAEL LUCAS DE SOUSA E.; BANERJEE, PRASUN; FRANCO JÚNIOR, ADOLFO. Functional properties of donor- and acceptor-co-doped high dielectric constant zinc oxide ceramics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 18, p. 9456–9464, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9cp01140d>.

SINY, I. G.; HUSSON, E.; BENY, J. M.; LUSHNIKOV, S. G.; ROGACHEVA, E. A.;

SYRNIKOV, P. P. Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. **Ferroelectrics**, v. 248, n. 1, p. 57–78, 2000. <https://doi.org/10.1080/00150190008223669>.

SPALDIN, NICOLA A.; CHEONG, SANG WOOK; RAMESH, Ramamoorthy. Multiferroics: Past, present, and future. **Physics Today**, v. 63, n. 10, p. 38–43, 2010. <https://doi.org/10.1063/1.3502547>.

SUCHANICZ, J.; KWAPULINSKI, J. X-ray diffraction study of the phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Ferroelectrics**, v. 165, n. 1, p. 249–253, 1995. <https://doi.org/10.1080/00150199508228304>.

SUNDARI, S. SHANMUGA; KUMAR, BINAY; DHANASEKARAN, R. Structural, Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Characterization of NBT-BT Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 43, n. 1–11, p. 012010, 24 maio 2013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/43/1/012010>.

SWAIN, SRIDEVI; KUMAR, PAWAN; AGRAWAL, DINESH K.; SONIA. Dielectric and ferroelectric study of KNN modified NBT ceramics synthesized by microwave processing technique. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 3205–3210, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.005>.

THANH, L. T.H.; DOAN, N. B.; DUNG, N. Q.; CUONG, L. V.; BAC, L. H.; DUC, N. A.; BAO, P. Q.; DUNG, D. D. Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Cr-Doped Lead-Free Ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 6, p. 3367–3372, jun. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5248-0>.

THOMAS, P. A.; TRUJILLO, S.; BOUDARD, M.; GORFMAN, S.; KREISEL, J. Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ and Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 3, p. 311–317, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.06.008>.

TILLEY, RICHARD J. D. **Perovskites : structure-property relationships**. Pondicherry: Wiley, 2016.

TOBY, BRIAN H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.

TUAN, NGUYEN HOANG; BAC, LUONG HUU; CUONG, LE VIET; VAN THIET, DUONG; VAN TAM, TRAN; DUNG, DANG DUC. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Lead-Free Ferroelectric Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Solid Solution with BiFeO₃ Materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 6, p. 3472–3478, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5328-9>.

WANG, W. G.; LI, X. Y.; LIU, T. Mechanical and impedance spectroscopy studies on the fast oxide ion conductor Na_{0.54}Bi_{0.5}Ti_{0.94}Mg_{0.06}O_{2.94}. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15263–15269, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7406-4>.

WARTEWIG, S. Basic Principles of Vibrational Spectroscopy. **IR and Raman Spectroscopy**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 27–33. DOI 10.1002/3527601635.ch4. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527601635.ch4>.

WESSEL, J. K. **Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs**. [*S. l.: s. n.*], 2004. <https://doi.org/10.1002/0471465186>.

YIN, L. H.; YANG, J.; ZHANG, R. R.; DAI, J. M.; SONG, W. H.; SUN, Y. P. Multiferroicity and magnetoelectric coupling enhanced large magnetocaloric effect in DyFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 3, p. 1–6, 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4862665>.

YOUNG, RA. The Rietveld Method. by RA Young, **Oxford University Press, Oxford**, , p. 312, 1993. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

YU, KE; WANG, HONG; ZHOU, YONGCUN; BAI, YUANYUAN; NIU, YUJUAN. Enhanced dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for energy storage applications. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 3, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4776740>.

ZANNEN, M.; DIETZE, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A.; ES-SOUNI, M. The erbium's amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13461–13469, 1 set. 2014. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.05.069>.

ZANNEN, M.; KHEMAKHEM, H.; KABADOU, A.; ES-SOUNI, M. Structural, Raman and electrical studies of 2 at.% Dy-doped NBT. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 56–

61, 5 abr. 2013. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2012.12.002>.

ZHANG, HAIBO; JIANG, SHENGLIN; KAJIYOSHI, KOJI. Preparation and characterization of sol-gel derived sodium-potassium bismuth titanate powders and thick films deposited by screen printing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 173–180, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.114>.

ZHAO, HONGYANG; WANG, HUAN; CHENG, ZHENXIANG; FU, QIUMING; TAO, HONG; MA, ZHIBIN; JIA, TINGTING; KIMURA, HIDEO; LI, HUADONG. Electric and magnetic properties of Aurivillius-phase compounds: Bi₅Ti₃XO₁₅ (X = Cu, Mn, Ni, V). **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 13226–13231, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.148>.

APÊNDICE A - TRABALHOS PUBLICADOS

Journal of Alloys and Compounds 873 (2021) 159845



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



Enhancing the electrical properties of NBT ceramics by the addition of small amounts of Yb



E.L.T. França^a, P.V.V. Romanholo^b, S.S. Simões^c, E.H.L. Falcão^c, A. Franco Jr^b, F.L.A. Machado^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil

^b Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900, Goiânia, Goiás, Brazil

^c Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 February 2021

Received in revised form 31 March 2021

Accepted 4 April 2021

Available online 8 April 2021

Keywords:

NBT

Magnetic properties

Electrical properties

ABSTRACT

In the present work, the magnetic and electrical properties of ceramic samples of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$ with $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 prepared by a solid-state reaction were investigated. X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that the addition of Yb^{3+} ions led to distortions in the rhombohedral perovskite structure. The microstructure morphology investigated by scanning electron microscopy revealed the presence of micro-pores, diminishing the overall mass density of the ceramics for increasing values of x . This behaviour is opposite to the one observed for the mass density determined by using the XRD data. Despite of the contraction in the lattice parameter, the $\langle\text{Ti}-\text{O}\rangle$ bond length was found to increase for increasing values of x , shifting the corresponding Raman modes towards lower values of energy. The magnetization and the ac and dc magnetic susceptibilities were measured from 300 K down to 5 K. The magnetic moment associated to the Yb^{3+} ions added a paramagnetic behavior to the NBT samples that increases for increasing values of x . The electrical permittivity was measured at room temperature by impedance spectroscopy for frequencies (f) in the range 20 Hz–2.0 GHz. The f -dependence for the permittivity was accounted for by using the Cole-Davidson model. It was observed that the addition of the Yb^{3+} ions enhances the values of the dielectric constants, yielding an increase of about 70% for $x = 0.020$, while the overall dielectric losses are significantly reduced.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Multi-functional materials are characterized for combining optical, electrical, magnetic and mechanical properties. These materials are among the widely investigated ones due to their potential in developing new technologies [1,2]. Multi-functional materials are largely used in applications such as actuators, transducers, accelerators, sensors, filters, oscillators, micro-positioners, piezoelectric motors and non-volatile memories [3]. Their chemical and physical properties are also strongly influenced by the technique used in their preparation and they have been prepared by microwave processing [4], combustion reaction [5] and solid state reaction [6].

Among the multi-functional materials, the sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT) has drawn the attention of the scientific community for being a lead-free ferroelectric and for crystallizing in an ABX_3 perovskite structure with a rhombohedral $R3c$ symmetry below about 533 K [7–9]. In this representation, the sites A are

occupied by Na^+ and Bi^{3+} , the sites B are occupied by Ti^{4+} , and X is O^{2-} . Above this temperature, the structure of NBT is tetragonal, and it undergoes a second structural phase transition to a cubic structure above 783 K [10–12].

Even though NBT ceramics have been widely investigated along the years, there are only few reports in the literature in which the influence of the addition of rare earth ions was investigated [2,5,13–15]. The addition of rare earth ions in the A-site of a NBT sample modifies the number of cation vacancies which, in turn, induces a polarization in the electrical charge distribution and increases the oxygen vacancies in the ceramic matrix [2]. For instance, it was found that by adding small amounts of La one may modify the dielectric properties of NBT [14,15].

In the present work, pure and Yb-doped NBT ceramic samples were prepared and their electrical and magnetic properties were investigated. Changes in the dielectric properties are expected in the present case because the radius of Yb^{3+} (0.87 Å) is smaller than the one of Bi^{3+} (1.03 Å), which decreases the unit cell volume. This, in turn, increases the activation energy barrier and reduces the mobility of the oxygen vacancies [16–18]. Moreover, NBT is diamagnetic

* Corresponding author.

E-mail address: fernando.machado@ufpe.br (F.L.A. Machado).

On the correlation of the magnetic properties with the structural parameters in Fe-doped europium chromite

Cite as: AIP Advances 11, 035205 (2021); doi: 10.1063/9.0000010

Presented: 4 November 2020 • Submitted: 29 September 2020 •

Accepted: 29 January 2021 • Published Online: 3 March 2021



D. R. Ratkovski,¹ J. M. Marín Ramírez,² E. L. T. França,¹ A. Franco Jr.,³ and F. L. A. Machado^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, Pernambuco, Brasil

²Instituto de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, AA 1226 Medellín, Colombia

³Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia Goiás, Brazil

Note: This paper was presented at the 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials.

a) Author to whom correspondence should be addressed: fernando.machado@ufpe.br

ABSTRACT

In the present work, the dynamics of the spins and the structural parameters of thermal treated samples of $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0.1$ and 0.2) were investigated. The ac-magnetic susceptibility (χ_{ac}) was measured near T_N for frequencies (f) in the range $10 - 10^4$ Hz, magnitude of the ac magnetic field of 10 Oe and for $5 \leq T \leq 300$ K. X-ray diffraction data were used for determining the lattice parameters and the bonding angle θ_B (Cr–O(2)–Cr) for $100 \leq T \leq 300$ K. The maximum in χ_{ac} was found to shift to higher values of T for increasing values of f . The Vogel-Fulcher law was used for analyzing χ_{ac} yielding values for the characteristic relaxation time τ_0 , activation energy E_a/k_B and glassy temperature T_G , respectively, in the ranges 2.10 - 3.96 ps, 46.5 - 47.2 K and 169.9 -176.1 K. The super-exchange parameter $J \sim \cos^4[(180 - \theta_B)/2]/d^7$, where d is the length of the bond Cr-O(2), was also obtained yielding a good correlation with the corresponding values of T_N .

© 2021 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/9.0000010>

I. INTRODUCTION

Multifunctional rare-earth (RE) orthochromites $[\text{RE}]\text{CrO}_3$ materials gained a lot of attention lately due to their potential in developing new technologies.¹⁻⁵ The orthochromites crystallize in a distorted perovskite structure with a space group Pbnm. The distortion of the ideal cubic perovskite structure actually occurs in the dodecahedral A-sites occupied by the RE-ions. The octahedron occupied by the transition metal ions (B-sites) is less distorted due to a slightly rotation.^{1,6} It is also known that the magnetic properties of $[\text{RE}]\text{CrO}_3$ are mainly due to the antiferromagnetic (AF) interactions among the Cr^{3+} ions. The magnetic moments of the Cr^{3+} ions order in a canted antiferromagnetic (CAFM) phase showing a permanent ferromagnetic (FM) component below the Néel temperature (T_N).⁷ The overall magnetic ordering is actually complex due to the presence of an isotropic super-exchange interaction and of an antisymmetric-exchange Dzyaloshinskii–Moriya (DM) coupling leading to the coexistence of CAFM with a collinear

antiferromagnetic (AFM) phase.⁸⁻¹⁷ Moreover, the occurrence of time-dependent spin-glass-like phenomena has also been reported in some perovskites.^{2,3,18} Furthermore, the magnetic interactions in $[\text{RE}]\text{CrO}_3$ can be tuned by modifying the bond angle (θ_B) and bond length (d) associated to the Cr-O(2)-Cr interaction by replacing chromium by other transition metals.^{2,3,18}

Eu^{3+} is known for having no net magnetic moment in opposite to transition metals ions. On the other hand, the large difference among their ionic radii varies the length and the angle of the bonds in the chromite EuCrO_3 .^{1,2} Thus, the influence of the addition of Fe^{3+} ions in the structure, magnetic properties and the spin dynamics of nanopowders of $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CrO}_3$, for $x=0.0, 0.1$ and 0.2 , are investigated. The slopes of the temperature dependence of the lattice parameters were found to vary for temperatures below T_N . Additionally, the spin-dynamics yielded spin-glass-like properties that were analyzed by using the Vogel-Fulcher law. The super-exchange parameter J obtained by measuring θ_B and d was found to have a good correlation with the experimental values of T_N .

Magnetic properties of the double perovskites $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.12$ and 0.26)

S Araujo-Barbosa¹, O J B J Marques¹, E L T França¹,
F L A Machado¹ and J C Mantilla^{2,3}

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil

² Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-900, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

E-mail: suzanaarauj@gmail.com

Received 29 June 2019, revised 26 September 2019

Accepted for publication 20 November 2019

Published 9 December 2019



CrossMark

Abstract

The magnetic properties of the double perovskites $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.12$ and 0.26) were investigated. It was found that the Curie temperature, the lattice parameters and the net magnetic moments increased for increasing amounts of Co. An irreversible behavior was observed by measuring the magnetization after cooling the sample with and without applied magnetic fields (H). The temperature below which the irreversibility was observed is H dependent and the data were nicely fit to de Almeida–Thouless lines. The ac magnetic susceptibility was measured for frequencies f in the range 0.03–10 kHz yielding $X \simeq 0.003$ for the shifting in the freezing temperature per decade of f . The spin-dynamics were found to follow a power-law with a product of the critical exponents $z\nu$ of about 4.99. The overall results are understood within a framework where the variation in the bonding angle associated to the super-exchange interactions are taken into consideration.

Keywords: perovskite, magnetic properties, spin-glass-like, A–T line

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The magnetic properties of double perovskite compounds have attracted considerable attention lately. The increasing interest is in part due to the capability of tuning the magnetism in these materials by combining transition metals with rare-earth (RE) elements [1, 2]. $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ is among the most investigated compounds but there are only few studies on $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) perovskites [3]. Compounds that show varied responses to external stimuli such as $\text{RE}_2\text{MnCoO}_6$ are of particular interest because they enable the development of novel devices for applications in spintronics, magnetic recording, electrode materials, among others [4–7].

$\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ presents a rhombohedral structure ($R\bar{3}$ or $R\bar{3}m$) above 400 K, undergoing a phase transition at lower temperatures to a monoclinic ($P2_1/n$) or to an orthorhombic phase, coexisting with each other in a wide range of temperatures [8]. The structure depends actually on the arrangement of the Co/Mn atoms in the sub-lattice formed by the B -sites as observed for the $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ compound [9]. The rhombohedral structural phase is actually disordered with the Co^{3+} and Mn^{3+} ions randomly arranged in the B -sites [10]. The monoclinic/orthorhombic phases, however, show the ions arranged as CoO_6 and MnO_6 octahedra alternating regularly in a rock-salt lattice yielding super-exchange nearest neighbors magnetic interactions with opposite sign for Co and Mn ions [11].

The calculated effective number of Bohr magneton (μ_B) associated to the Sm^{3+} is about $0.85\mu_B$ while La^{3+} has no net magnetic moment. Besides, the Sm^{3+} atomic radius (=180 pm) is smaller than the one for La^{3+} (=187 pm). Thus,

³ Present address: Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 78060-900, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brazil.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Low temperature magnetic properties of the quasicrystalline $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{X}_4$ (X = Cr, Y, Sm and Nd) alloys

O.J.B.J. Marques, E.L.T. França, S. Araujo-Barbosa¹, F.L.A. Machado*

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 50670-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Quasicrystals
Melt-spinning
Alloys
Magnetic properties

2020 MSC:
00-01
99-00

ABSTRACT

Quasicrystalline $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{12}\text{Si}_4\text{X}_4$ (X = Cr, Y, Sm and Nd) alloys were produced and their magnetic properties were investigated. X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealed the presence of atomic arrangements with pentagonal symmetry. The nature of the coupling of the magnetic moments was investigated for temperatures (T) varying from 2.0 to 300.0 K and for applied magnetic fields in the range ± 85.0 kOe. The dc magnetic susceptibility indicated that the net magnetic interactions are antiferromagnetic for the samples with Cr and Y. However, the samples with Sm and Nd showed to be ferromagnetic at low- T . The coercivity and the remanence determined from hysteresis loops at 5 K for the sample with Sm (Nd) was, respectively, 0.54 kOe (0.40 kOe) and 0.047 emu/g (0.19 emu/g). A spin-glass-like phase was observed for the AlMnSiNd (AlMnSiSm) sample below 2.7 K (2.4 K). The results are accounted for by taking into consideration the coupling among the rare earth magnetic moments.

1. Introduction

Quasicrystals form a class of materials discovered in 1984 by Dan Shechtman et al. [1] which called the interest of many researchers working in physics, chemistry, materials science and crystallography [2]. The X-ray diffraction (XRD) patterns of quasicrystalline alloys are characterized by somewhat sharp diffraction peaks indicative of long range order. However, the observed symmetries, e.g., icosahedral, decagonal and dodecagonal symmetries, are incompatible with the translational symmetries observed in crystalline structures [3]. The sharpness of the XRD peaks and the forbidden symmetries were identified as being due to long range orientational order instead [4]. The unconventional structural properties yielded unique mechanical, thermal, electrical and magnetic properties to the quasicrystalline materials [5,6].

Quasicrystalline phases were first found to be present in metallic systems composed of 3d-transition metals and with high contents of aluminum. The quasicrystalline phases are metastable, competing kinetically with the crystalline phases present in complex compositional phase-diagrams. Thus, rapidly solidification processes, such as melt-spinning, was widely used for producing materials like quasicrystalline AlMn alloys in the aluminum rich region in a narrow range of Mn concentration [7]. Moreover, the addition of small amounts of Si was

found to help in stabilizing the metastable quasicrystalline phases [8–10].

Currently, there have been a considerable effort in finding new quasicrystalline alloys with three and four atoms in their composition [11], in determining the compositional phase diagrams [12] associated to them and in investigating the thermodynamic stability of these compounds [13]. From the theoretical point of view, it was recently proposed the use of multiple unit cells as an alternative model for describing the crystallographic properties of icosahedral quasicrystals [14].

The magnetic properties in transition metal-aluminum based quasicrystalline alloys draw the attention of the scientific community shortly after being discovered. For instance, magnetization, ac magnetic susceptibility and specific heat measurements performed in AlMn quasicrystalline materials revealed the existence of spin-glass-like behavior at low temperatures [15–17]. The magnetism in these alloys were accounted for by taking into consideration the interactions among the magnetic moment of the Mn ions mediated by the spins of the conduction electrons. The magnetic properties of the quasicrystalline alloys were also found to be very sensitive to the local atomic structure while the atomic aperiodicity responsible for geometrical frustrations in quasicrystals suggested that long range ferromagnetic order could not take place in these materials [18–21]. For antiferromagnetism,

* Corresponding author.

¹ Current address: Departamento de Física Teórica e Experimental, UFRN, 59078-900, RN, Brazil.E-mail address: flam@df.ufpe.br (F.L.A. Machado).<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120296>

Received 25 April 2020; Received in revised form 9 July 2020; Accepted 12 July 2020

Available online 16 July 2020

0022-3093/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.