



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BiFeO₃

HUGO YUKIO SUGIMOTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccilo

**São Paulo
2020**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BiFeO₃

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

HUGO YUKIO SUGIMOTO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos
Muccilo**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: Fapesp

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SUGIMOTO, H. Y. *Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BiFeO₃*. 2020. 77 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sugimoto, Hugo Yukio
Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BiFeO₃ / Hugo Yukio Sugimoto; orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo. -- São Paulo, 2020.
77 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. BiFeO₃. 2. Bi_{1-x}CaxFeO₃. 3. caracterização térmica. 4. caracterização elétrica. 5. sinterização híbrida por micro-ondas. I. Navarro dos Santos Muccillo, Eliana, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha família que é a minha base, minha segurança e minha inspiração.

À Prof^a. Dr^a. Eliana N. S. Muccillo pela orientação, paciência e compreensão, que me ensinaram muito durante esse período e pelo qual sou eternamente grato.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo por me receber e possibilitar que eu fosse orientado pela Dra. Eliana.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), por possibilitar a realização desse trabalho.

Aos meus colegas de laboratório pelas sugestões, ajudas, conversas e risadas. Em especial para a Dr^a. Shirley Reis que me acompanhou durante toda essa jornada.

Ao Dr. Valter Ussui pelos ensinamentos e pela sua ajuda em disponibilizar o uso do forno de sinterização híbrida de microondas, junto com o Luis Carlos Elias da Silva.

À Adriana, uma pessoa especial que tenho em minha vida, que sempre consegue me fazer sorrir. Observando seus esforços e sacrifícios, me serviu como motivação e inspiração para a conclusão deste trabalho.

*“North is to south what the clock is to time
There's east and there's west and there's everywhere life
I know I was born and I know that I'll die
The in between is mine”*

Eddie Vedder

RESUMO

SUGIMOTO, H. Y. **Influência da adição de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BiFeO₃**. 2020. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foi investigado o efeito da adição de cálcio no BiFeO₃, especificamente na sua microestrutura e nas propriedades térmicas e elétricas. Outro objetivo foi obter um roteiro otimizado para a obtenção do BiFeO₃ pelo método convencional de reação em alta temperatura. O BiFeO₃ foi preparado por meio de mistura dos óxidos reagentes seguido de reação a altas temperaturas, assim como as amostras de Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ com 0 ≤ x ≤ 0,5. A sinterização convencional dos compactos foi realizada em condições determinadas de temperatura e tempo de patamar visando maximizar sua densidade. Também se fez uso da técnica de sinterização híbrida com micro-ondas, com o objetivo de determinar sua influência na densificação e na microestrutura do composto. A difração de raios X foi utilizada para o estudo das estruturas cristalinas dos materiais obtidos. A observação da microestrutura foi feita em microscópio eletrônico de varredura. A análise térmica permitiu identificar eventos térmicos relacionados com a temperatura de Curie e de Néel. Medidas elétricas foram obtidas por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos permitiram delinear um roteiro otimizado do BiFeO₃ pelo método convencional, além de possibilitar melhor entendimento do efeito do Ca nas características térmicas, estruturais, elétricas e dielétricas do composto.

Palavras-chave: BiFeO₃, Bi_{1-x}Ca_xFeO₃, caracterização térmica, caracterização elétrica, sinterização híbrida por micro-ondas.

ABSTRACT

SUGIMOTO, H. Y. **Influence of Ca doping on thermal and electrical properties of BiFeO₃**. 2020. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP.São Paulo.

In this work, the effect of Ca doped BiFeO₃ was investigated focusing on its microstructure, thermal and electrical properties. The compound BiFeO₃ was prepared by solid state reaction at high temperatures. Samples of Ca-doped BiFeO₃, Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ with 0 ≤ x ≤ 0,5, were obtained by the same method of synthesis. Conventional sintering of compacts was carried out under specific conditions of temperature and holding time in order to maximize their density. The hybrid microwave sintering technique was also used to determine its influence on densification and on its microstructure. X-ray diffraction was used to study the crystalline structure of the obtained materials. The microstructure was observed using a scanning electron microscope. Thermal analyses allowed for identifying thermal events related to the Curie and Néel temperatures. Electrical measurements were carried out by impedance spectroscopy. The obtained results allowed to obtain an optimized route for preparing BiFeO₃ with good density by the conventional method. In addition, they allowed for a better understanding of the influence of Ca on thermal, structural, electrical and dielectric properties of the compound.

Keywords: BiFeO₃, Bi_{1-x}Ca_xFeO₃, thermal characterization, electrical characterization, hybrid microwave sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina da α - Fe_2O_3	14
Figura 2: Estrutura cristalina da bismita (α - Bi_2O_3) em temperatura ambiente..	16
Figura3: Relação entre as propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e magnoelétricas em materiais multiferróicos	17
Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina do BiFeO_3	19
Figura 5: Fluxograma das etapas de preparação do BFO	31
Figura 6: Fluxograma das etapas de preparação do BCFO.....	33
Figura 7: Difratogramas de raios X das pastilhas de BFO sinterizadas variando a temperatura de sinterização com patamar fixo de 20 minutos e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	41
Figura 8: Difratogramas de raios X das pastilhas de BFO sinterizadas a 900°C por 30 minutos variando a taxa de aquecimento. * $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	42
Figura 9: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da mistura 1:1 dos óxidos de bismuto e ferro. A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA	43
Figura 10: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da mistura 1:1 dos óxidos de bismuto e ferro, durante o aquecimento.....	44
Figura 11: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de BFO sinterizada a 865°C . A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA.....	45
Figura 12: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de BFO sinterizada a 865°C , durante o aquecimento.....	46
Figura 13: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras de BFO sinterizadas a: a) 865°C e b) 900°C	47
Figura 14: Variação da condutividade elétrica intragranular do BFO com o inverso da temperatura.....	48
Figura 15: Difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$). $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ *.	50
Figura 16: Difratogramas de raios X na faixa angular de $30,5^\circ$ a $33,5^\circ$ das amostras de BFO e BCFO	50
Figura 17: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,3$ sinterizada a 970°C . A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA.....	52

Figura 18: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,3$, sinterizada a 970°C , durante o aquecimento.....	53
Figura 19: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C e fraturadas, a ($x = 0,1$), b ($x = 0,3$), c ($x = 0,5$).....	54
Figura 20: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C , polidas e atacadas termicamente: a , b ($x = 0,1$), c ($x = 0,3$), d ($x = 0,5$).....	55
Figura 21: Diagramas de impedância das amostras de BCFO sinterizadas pelo método convencional a 970°C . Figura interna: amplificação da faixa de altas frequências	56
Figura 22: Variação da condutividade elétrica do BCFO com o inverso da temperatura. a) $x=0,1$; b) $x=0,3$ e c) $x=0,5$	57
Figura 23: Variação da permissividade elétrica e da tangente de perdas com a frequência das pastilhas de BCFO com $x = 0,1$; $0,3$ e $0,5$. Medidas realizadas entre temperatura ambiente e 120°C	59
Figura 24: Difractogramas de raios X das pastilhas de BCFO sinterizadas pela técnica híbrida de micro-ondas. * $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	62
Figura 25: Difractogramas de raios X na faixa angular de $30,5^\circ$ a $33,5^\circ$ das amostras de BCFO obtidas por sinterização híbrida de micro-ondas	63
Figura 26: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas de BFO a 900°C : a) barra de aumento de $500\ \mu\text{m}$ e b) $50\ \mu\text{m}$	64
Figura 27: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C e fraturadas, a ($x = 0,1$), b ($x = 0,3$), c ($x = 0,5$).....	65
Figura 28: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas por micro-ondas, polidas e atacadas termicamente: a ($x=0$), b ($x = 0,1$), c ($x = 0,3$), d ($x = 0,5$)	66
Figura 29: Diagramas de impedância registrados a 96°C das amostras de BCFO sinterizadas pelo método híbrido por micro-ondas a 970°C	67
Figura 30: Variação da condutividade elétrica do BCFO com o inverso da temperatura. a) $x=0,1$ e b) $x=0,5$	68
Figura 31: Variação da permissividade elétrica e da tangente de perdas com a frequência das pastilhas de BCFO com $x = 0,1$ e $0,5$ sinterizadas por micro-ondas. Medidas realizadas entre temperatura ambiente e 130°C	69

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Materiais de partida utilizados para a preparação do BFO e BCFO 30
- Tabela 2: Valores de densidade relativa obtidos pelo método geométrico (dg), para sinterizações realizadas variando a temperatura de patamar. Tempo de patamar = 20 min e taxa de aquecimento = 10°C/min ... 39
- Tabela 3: Valores de densidade relativa obtidos pelo método hidrostático (dh) para sinterizações variando a taxa de aquecimento. Temperatura de patamar = 900°C e tempo de patamar = 30 minutos..... 39
- Tabela 4: Valores de densidade relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) determinados pelo método geométrico, após sinterização a 950°C/60 min..... 49
- Tabela 5: Valores de densidade relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) determinados pelo método geométrico, após sinterização a 970°C/60 min..... 49
- Tabela 6: Densidade aparente relativa das pastilhas de BiFeO_3 sinterizadas em micro-ondas 60
- Tabela 7: Densidade aparente relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5$) sinterizadas em micro-ondas 61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
2.1 Fe ₂ O ₃	14
2.2 Bi ₂ O ₃	15
2.3 Materiais Multiferróicos	17
2.4 BiFeO ₃ - Revisão Bibliográfica	18
2.5 Sinterização	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	30
3.2 Elaboração das amostras	30
3.3 Métodos de Caracterização	34
3.4 Determinação da Permissividade Elétrica (ϵ') e do Fator de Dissipação ($\tan \delta$) por Espectroscopia de Impedância	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Obtenção de Roteiro Otimizado	38
<i>Densidade aparente</i>	38
<i>Difração de raios X</i>	40
<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	46
<i>Espectroscopia de impedância</i>	47
4.2 Influência da Concentração de Ca nas Propriedades do BFO	48
<i>Análise térmica</i>	51
<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	53
<i>Espectroscopia de impedância</i>	56
4.3 Caracterização das Amostras Obtidas por Sinterização Híbrida por Micro-ondas	60
<i>Densidade aparente</i>	60
<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	63
<i>Espectroscopia de impedância</i>	67
5. CONCLUSÕES	71
Referências Bibliográficas	72

1. INTRODUÇÃO

O BiFeO_3 (BFO) é um óxido misto policristalino, que despertou grande interesse por apresentar a coexistência das propriedades ferroelétrica e antiferromagnética em temperatura ambiente. A existência simultânea destas propriedades o classifica como um material multiferróico. Outra característica relevante deste óxido misto está relacionada com as temperaturas de transição de fases, que são comparativamente elevadas: $T_N = 370^\circ\text{C}$ e $T_C = 830^\circ\text{C}$ [1, 2], onde T_N , conhecida como temperatura de Néel, é a temperatura de transição acima da qual um material antiferromagnético se transforma em paramagnético, T_C a temperatura de transição paraelétrica para ferroelétrica, ou temperatura de Curie. Esta característica o torna um dos únicos materiais multiferróicos que mantém suas propriedades antiferromagnética e ferroelétrica na temperatura ambiente [1, 3]. Além disso, o BFO é considerado um óxido não agressivo ao meio ambiente, devido sua baixa toxicidade [2, 4], podendo substituir os dispositivos ferroelétricos atuais que possuem elementos como o Pb [2, 3] e Co [5, 6]. Esse conjunto de características e propriedades tornam o BFO candidato para diferentes aplicações, e justificando os diversos estudos a seu respeito. Alguns destes mostram que o BFO pode ser utilizado como sensor para gases [7, 8], em dispositivos fotovoltaicos [9, 10] ou como cátodos em células a combustível de óxido sólido, SOFC [5, 6]. Entretanto, o maior destaque é para aplicações magnoelétricas e na spintrônica [11, 12].

O BFO é uma cerâmica multiferróica de estrutura Perovskita distorcida romboédricamente, com grupo espacial de simetria $R3c$ (fase α -BFO) [1]. Como mencionado anteriormente um dos principais atrativos nas pesquisas sobre o BFO se deve a sua possível aplicação na spintrônica podendo fazer parte em uma nova geração de dispositivos, como por exemplo, o MERAM (“Magneto-Electric Random Access Memory”, ou memória magneto-elétrica de acesso randômico), que gera uma maior eficiência de energia, velocidade muito mais rápida com maior armazenamento de dados em uma área menor. As vantagens em relação a outro material que vem sendo estudado para a mesma finalidade, o YMnO_3 é que o BFO pode ser utilizado em temperatura ambiente e apresenta alta polarização, de $\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, enquanto o YMnO_3 apresenta polarização de $\sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [13].

As grandes dificuldades ao se trabalhar com o BFO são principalmente sua instabilidade termodinâmica [14] e sensibilidade às impurezas. Estas características podem levar à formação de fases indesejáveis gerando dificuldades na obtenção de amostras de fase única e de densidades elevadas ($\geq 85\%$ da densidade teórica) [15], principalmente quando é utilizado o método convencional de reação em estado sólido.

Para contornar essas dificuldades, os estudos se concentraram em diferentes métodos de obtenção ou síntese, sendo os mais utilizados atualmente o sol-gel, a co-precipitação e o método hidrotermal [9]. Os métodos químicos mais utilizados para a obtenção do BFO, porém, são processos complexos e que geram maior custo, devido ao tempo utilizado e as etapas envolvidas, quando comparadas com o método convencional de reação em estado sólido. Além disso, este último pode ser facilmente adaptado para produção em larga escala.

Outra abordagem consiste no uso de aditivos, que em geral melhoram as suas propriedades estruturais e podem também otimizar suas propriedades magnética e ferroelétrica. Isto foi particularmente observado com a introdução de elementos alcalino-terrosos e com elementos de terras raras [16].

OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi exposto acima, este trabalho teve como principais objetivos: i) determinar um roteiro otimizado para a obtenção do BFO por metodologia simples e de baixo custo; ii) avaliar a influência da concentração de Ca nas propriedades térmicas e elétricas do BFO, e iii) verificar a influência do método de sinterização na densificação e na microestrutura dos compostos obtidos. Para cumprir este último objetivo foram escolhidos os métodos convencional e híbrido por micro-ondas. Este último por possibilitar um rápido e homogêneo aquecimento e, o primeiro para fins comparativos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

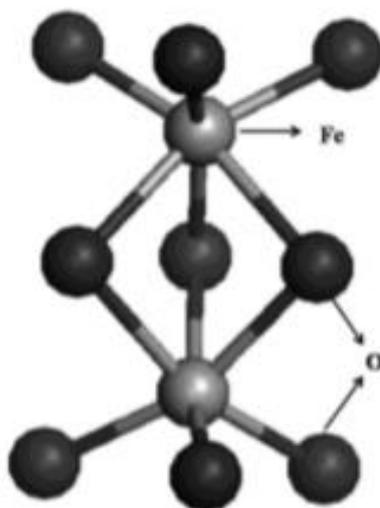
Neste capítulo serão inicialmente descritas algumas das principais características dos óxidos precursores, de materiais multiferróicos, e do BiFeO_3 . Na sequência será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o BFO puro e contendo aditivos. Por fim, será feita uma descrição sucinta dos métodos de sinterização utilizados neste trabalho.

2.1 Fe_2O_3

Óxidos de ferro podem ser encontrados em diferentes estequiometrias e estruturas cristalinas, como por exemplo: a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Entre estes, o mais estável em condições normais de temperatura e pressão, é a hematita [17].

A hematita apresenta estrutura cristalina hexagonal composta por átomos de ferro rodeados por seis átomos de oxigênio. Os átomos de Fe e O estão arranjados em uma estrutura cristalina do tipo corundum, de grupo espacial $R\bar{3}c$ com simetria trigonal. A sua estrutura está representada de forma esquemática na figura 1.

Figura 1: Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: Mishra et al., 2015 [18]

Os parâmetros de rede desta estrutura cristalina são: $a = 5,0356$ nm e $c = 13,7489$ nm. Os íons óxidos (O^{2-}) estão dispostos ao longo do eixo (001) do plano hexagonal, enquanto $2/3$ dos interstícios octaédricos são ocupados pelos cátions (Fe^{3+}) no plano basal (001) [18]. Este óxido de ferro apresenta cor vermelho acastanhado, densidade de $5,25$ g/cm³, massa molecular de $159,69$ g/mol, ponto de fusão de 1565 °C, e é insolúvel em água [19].

Por ser extremamente estável, na maioria das vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro. Como citado em [20] a maghemita, que é metaestável, em geral se transforma em hematita em ~ 350 °C. A goethita, estável em temperatura ambiente, se aquecida a temperaturas maiores que 200 °C, sofre desidroxilação resultando na formação de hematita [17].

A principal forma de utilização do óxido de ferro na indústria é como pigmento. Por apresentar propriedades semicondutoras do tipo n ($E_g = 2,1$ eV, E_g é a energia do gap) tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações como em baterias de lítio, sensor de gás, em reações fotocatalíticas e como material adsorvente [18].

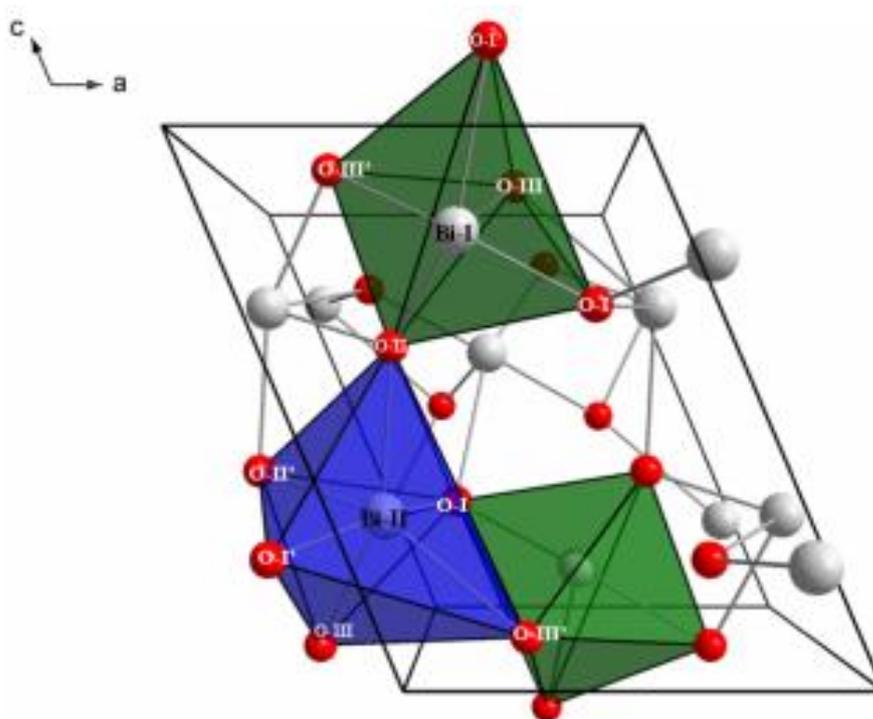
2.2 Bi₂O₃

O Bi₂O₃ é o mais importante composto de bismuto industrialmente, sendo comumente utilizado como material de partida. Suas aplicações vão desde seu uso em fogos de artifício, sensores de gás, baterias e como fármaco [21]. Devido ao fato de possuir propriedades similares ao óxido de chumbo (PbO), o interesse neste óxido aumentou significativamente, por ser uma alternativa ecologicamente viável ao PbO [21].

O Bi₂O₃ em sua forma comercial tem a coloração amarelada, possui massa molecular de $465,959$ g/mol, com densidade teórica de $8,9$ g/cm³, ponto de fusão de 820 °C, e é insolúvel em água [22, 23].

O seu polimorfo mais comum é a bismita (α -Bi₂O₃), que apresenta estrutura monoclinica, com grupo espacial de simetria $P2_1/c$. Nesta fase a cela unitária contém dois átomos de Bi (Bi-I e Bi-II), localizados no sítio (notação de Wyckoff) 4e e três átomos de O (O-I, O-II, O-III) localizados nos sítios 4e, como representado na figura 2.

Figura 2: Estrutura cristalina da bismita (α - Bi_2O_3) em temperatura ambiente.



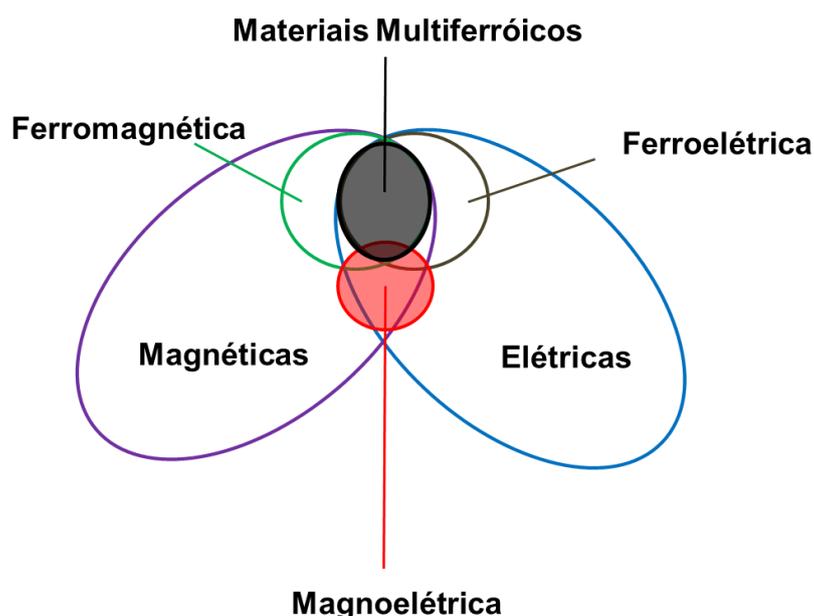
Fonte: Pereira et al., 2013 [21].

Os átomos de Bi tem coordenação diferentes dos átomos de O: Bi-I tem coordenação quártupla (dois O-I, dois O-II, e uma O-III), Bi-II possui coordenação sêxtupla (dois O-I, dois O-II, e dois O-III). Dependendo do seu aquecimento e, ou resfriamento o Bi_2O_3 pode apresentar diferenças estruturais [21]. Com o aquecimento acima de 730°C a α - Bi_2O_3 se transforma na fase δ - Bi_2O_3 , de grupo espacial $\text{Fm-}3\text{m}$ com estrutura cristalina cúbica tipo fluorita. Durante o seu resfriamento esta fase pode dar origem a duas fases intermediárias metaestáveis em temperatura ambiente: a fase β tetragonal de grupo espacial $\text{P-}421\text{c}$ em $\sim 650^\circ\text{C}$, e outra cúbica de face centrada correspondente a fase γ de grupo espacial $\text{I}23$, em $\sim 640^\circ\text{C}$ [21].

2.3 Materiais Multiferróicos

Multiferróicos constituem uma classe de materiais funcionais que possuem coexistência de duas ou mais propriedades ferróicas gerando, assim, um grande interesse e estímulo em pesquisas envolvendo a procura de materiais com estas características para aplicações tecnológicas. A figura 3 representa, de forma esquemática, as possíveis propriedades encontradas em materiais multiferróicos. O grande atrativo destes materiais é em aplicações como em dispositivos da spintrônica, resistor, dispositivos fotovoltaicos e outros [5, 6, 16, 24].

Figura 3: Relação entre as propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e magnoelétricas em materiais multiferróicos



Fonte: Adaptado de Erenstein et al., 2006 [25].

Essa classe de materiais funcionais pode ser subdividida em dois grupos: os multiferróicos de fase única e os compósitos ou multiferróicos de fase dupla. Os primeiros possuem ao menos duas propriedades ferróicas numa mesma fase, enquanto os segundos constituem um sistema de múltiplas fases, onde cada uma destas representa uma de suas propriedades ferróicas. Os

multiferróicos de fase única com acoplamento ferroelétrico e ferromagnético permitem controle mais fácil da sua natureza magnética por meio de campos elétricos [1].

Os materiais multiferróicos estudados, essencialmente, são aqueles que possuem estrutura do tipo perovskita, que são óxidos estequiométricos compostos por cátions de dois tipos, A e B, na forma de ABO_3 , onde A é o cátion de maior tamanho divalente ou trivalente, e B representa o cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico comparativamente menor. Alguns destes materiais são o $BiFeO_3$, $BaTiO_3$, $BiMnO_3$, $FeTiO_3$, $PbNiO_3$ e $MnTiO_3$ [1-16].

Temperatura de Curie e temperatura de Néel

A temperatura de Curie (T_c) é aquela acima da qual certos materiais perdem suas propriedades magnéticas permanentes [26]. Em analogia aos materiais magnéticos, a temperatura de Curie também pode ser usada para descrever a transição de fase entre ferroeletricidade e paraeletricidade [26].

2.4 $BiFeO_3$ - Revisão Bibliográfica

O óxido misto de bismuto e ferro, $BiFeO_3$ (BFO), foi sintetizado pela primeira vez no final dos anos 50. Mas as suas propriedades físicas e estruturais foram motivos de controvérsias durante os anos 60 e 70, embora já fosse conhecida sua coexistência entre o acoplamento antiferromagnético e ferroelétrico [1]. Contudo, a sua ferroeletricidade era incerta até o começo dos anos 70. O interesse neste material foi retomado devido as pesquisas realizadas por Wang e colaboradores em 2003 [27], que descobriram que o BFO na forma de filme apresentava uma alta polarização elétrica espontânea ($\sim 60 \mu C/cm^2$) em temperatura ambiente, o que se mostrou compatível com os resultados posteriores. Este trabalho estimulou os estudos sobre o BFO, tanto por suas características físicas, quanto por possíveis aplicações em dispositivos. Interesse este que continua até os dias atuais [1, 2].

A sua maior importância se deve ao fato de ser um dos únicos materiais multiferróicos de fase única, que é ferroelétrico em temperatura ambiente [28, 29]. Isto faz com que este material possua grande potencial para aplicações

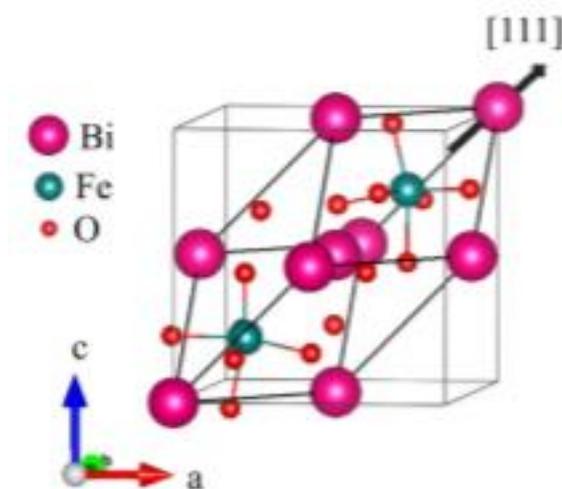
tecnológicas, com maior destaque para a spintrônica e na magnoeletrônica, por exemplo, em cabeçotes de leitura de disco rígido, em sistemas de computação mais eficientes e memórias com maior capacidade.

Em trabalho publicado recentemente por Yun Ji e colaboradores [30] a sua primeira aplicação é na forma de um dispositivo fotovoltaico, que pode ser utilizado em relógios eletrônicos, onde após ser foto-carregado por 240 s, carregará um capacitor de 3.300 μF , que poderá sustentar continuamente a operação de um relógio eletrônico por 1785 s. Outro fator que merece destaque é por ser considerado um óxido não agressivo ao meio ambiente [8], ou seja, por apresentar baixa toxicidade se mostrou como uma alternativa a substituir os dispositivos ferroelétricos atuais que possuem elementos como o Pb [2, 3] e Co [5, 6].

O BFO possui estrutura cristalina tipo perovskita. A estrutura ideal da perovskita é cúbica, na qual o cátion B ocupa o centro de cada cubo, os cátions A ocupam 8 vértices e os oxigênios situam-se na metade de cada uma das 12 arestas do cubo.

A estrutura cristalina do BFO é romboédrica distorcida, figura 4, de grupo espacial $R3c$ (fase α -BFO). Os parâmetros característicos da cela unitária são: $a = 5,58 \text{ \AA}$, $c = 13,9 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, e $\gamma = 120^\circ$ [14]. Estes parâmetros são característicos da fase α , estável à temperatura ambiente.

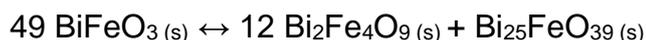
Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina do BiFeO_3



Fonte: H'Mök et al, 2019 [31].

O BFO apresenta polarização remanescente de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [14], com gap de energia, E_g , igual a 2,67 eV [30]. Além disso, este material possui coexistência de ferroeletricidade e antiferromagnetismo: apresenta ferroeletricidade à temperatura de Curie, T_c , que é relativamente elevada ($\sim 830^\circ\text{C}$), e apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel, T_N ($\sim 370^\circ\text{C}$) [1, 2, 32]. A sua ferroeletricidade tem origem na distorção induzida pelo par de elétrons isolados $6s^2$ do Bi^{3+} ao longo do eixo [111] da cela unitária romboédrica, enquanto o seu antiferromagnetismo se deve a estrutura de rotação de spin formada pelo Fe^{3+} [2, 15].

A obtenção do óxido de fase única é particularmente difícil, especialmente na forma de compactos, por ser extremamente sensível a impurezas e devido sua instabilidade térmica entre $447\text{-}767^\circ\text{C}$ [14]. Esta região onde é metaestável, pode levar a formação de fases indesejáveis junto com a volatilização do Bi_2O_3 . Durante a sinterização, duas fases indesejáveis podem ser formadas, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (tipo mulita), que pode ser formada devido à alta volatilização do Bi_2O_3 , onde há uma competição entre os processos de difusão da formação do BFO e a cristalização do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (tipo selenita) que pode ser formada por excesso de Bi no sistema [33]. A equação abaixo representa a reação onde o BFO é metaestável e leva a formação de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$:



Outro evento que ocorre durante a volatilização do Bi_2O_3 , é a diminuição da conversão do Fe^{3+} para Fe^{2+} provocada pela perda de estequiometria. Como consequência, vacâncias de oxigênio são formadas resultando em altas correntes de fuga [34-36]. A sua faixa relativamente estreita de temperatura na qual o composto é estável (aqui também denominada de janela de trabalho ou faixa ideal de sinterização) é outro grande obstáculo. Se a temperatura de sinterização for baixa ($\leq 850^\circ\text{C}$) levará a uma reação incompleta, e se for alta ($\geq 890^\circ\text{C}$) dará origem a um material multifásico [1]. Outro fator que se destaca é o tamanho de partícula dos óxidos precursores. Neste caso, é recomendável a utilização de partículas de tamanho $> 1 \mu\text{m}$, para que ocorra a reação por completa e a diminuição da fração das fases indesejáveis [1]. Esses fatores

influenciam diretamente no controle microestrutural dificultando a obtenção de amostras com densidade elevada, maior que 85% da densidade teórica [33].

As dificuldades de trabalho mencionadas, junto com a sua baixa magnetização e acoplamento magnoelétrico são os fatores que acabam limitando o seu uso em aplicações tecnológicas.

As pesquisas, então, se voltaram para estudar diferentes métodos de síntese e sinterização, além de investigar os efeitos da introdução de aditivos em suas propriedades.

Até o momento, os métodos de síntese mais utilizados para o BFO são por reação em estado sólido em altas temperaturas, sol-gel, co-precipitação, combustão, sais fundidos e hidrotermal [9, 37]. Com o emprego destes métodos de solução é possível a obtenção de partículas em escala nanométrica e elevado grau de pureza. Porém, os processos por via úmida são mais complexos e com custo elevado, principalmente pelo tempo empregado em cada etapa do processo, de forma geral, quando comparados ao método de reação em estado sólido.

A maior parte dos trabalhos da literatura cita como principal método de sinterização o convencional em fornos resistivos tipo mufla. Poucos são os trabalhos em que métodos como sinterização por centelha de plasma (“spark plasma sintering”) e por micro-ondas foram utilizados [14, 38].

Em trabalho publicado por Wei Cai e colaboradores [38] o método de sinterização por micro-ondas com diferentes potências foi utilizado. Este método tem como diferencial aumentar a taxa de densificação com melhora em sua microestrutura devido ao rápido aquecimento, o que se deve ao fato da conversão da energia de micro-ondas ser transformada em calor no interior do material, resultando em um perfil de aquecimento invertido em relação ao aquecimento convencional. Os autores obtiveram o BFO com fase única, e determinaram a potência de 3,4 kW como ideal. A densidade obtida foi de 95,2%, e de modo geral obtiveram valores para o tamanho médio de grãos inferiores aos obtidos quando o material é sinterizado pelo método convencional. Os compactos também apresentaram caráter típico antiferromagnético e a polarização remanescente e campo magnético coercivo aumentaram com o uso de potências mais elevadas.

Branković e colaboradores [14] fizeram uma comparação entre o método convencional e o método de sinterização por centelha de plasma ou spark plasma sintering (SPS), visando a obtenção de compactos de fase única e de elevada densidade, com melhorias em suas propriedades dielétrica, ferroelétrica e magnética. Porém como este era um estudo inicial não obtiveram os resultados esperados, sendo necessário um melhor cuidado nas etapas de preparação para a criação de um roteiro otimizado. Concluíram que devido a interação com a grafita do molde, os compactos obtidos por SPS apresentaram maior teor de fases indesejáveis, e densidades menores em comparação com o método convencional. Com o aumento da temperatura obtiveram melhoras na densidade, mas acompanhada de perda de estequiometria do BFO, provocada pela interação com a grafita. Apesar disso, obtiveram melhor polarização elétrica e melhor valores de campo coercivo.

BFO com aditivos

Outra abordagem para melhorar as características estruturais consiste no uso de aditivos que, de modo geral, tendem a provocar a estabilização da fase de alta simetria, melhorando a síntese do BFO de fase única e seu manuseio, com conseqüente melhoras em suas propriedades estruturais e em sua densidade. Esta abordagem foi inicialmente utilizada com a finalidade de diminuir a taxa de volatilização do Bi_2O_3 , aumentar a faixa de temperatura de trabalho para a sinterização e, como resultado, inibir da formação das fases indesejáveis $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Outra finalidade do uso de aditivos é obter melhor controle do crescimento de grãos, e otimização de suas propriedades magnética e elétrica.

Os aditivos podem ser introduzidos em substituições parciais nos sítios do Bi, como os elementos alcalino terrosos (Ca, Sr, Ba) e por elementos de terras raras (La, Nd, Sm, Gd, Er). Nos sítios do Fe a substituição é por elementos de metais de transição (Mn, Ni, Cu) e Sc, que visam melhoras nas propriedades mencionadas anteriormente [9].

Vanishist e colaboradores [36] compararam algumas propriedades do BFO puro e com adição do Gd, $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ com $x = 0,05; 0,10$ e $0,15$. Concluíram que pelos difratogramas de raios X, o aditivo ajudou na inibição da

formação de fases indesejáveis. As micrografias obtidas pelo MEV mostraram que o tamanho médio dos grãos diminuiu conforme o aumento da concentração do Gd, de 5 μm para $x = 0,05$ e 2 μm para $x = 0,10$ e $0,15$. Como consequência obtiveram melhora na densidade.

Apostolov e colaboradores [39] concluíram que a adição de Sm, em substituição parcial no sítio do Bi, gerou momento ferromagnético em temperatura ambiente. Notaram também que com o aumento da concentração de Sm ($x = 0; 0,1; 0,2$ e $0,3$) a T_C diminuiu consideravelmente de 830 a $\sim 627^\circ\text{C}$ enquanto a T_N aumentou levemente de 370 a $\sim 373^\circ\text{C}$.

Sunil Kumar e colaboradores [40] sintetizaram nanopartículas de BFO puro e dopado com Er, nas concentrações de $x = 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$ por meio do método de sol-gel. Conseguiram obter tamanho médio de partículas de 41,3 nm para o BFO puro e de 39,7; 36,2; 33,4 e 31,6 para as respectivas concentrações de Er: $x = 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$. Com isto, concluíram que com o aumento da concentração de Er produz diminuição do tamanho médio dos grãos. Com a introdução de Er a estrutura passou de romboédrica (R3c) para ortorrômbica (Ibmm). Com relação à morfologia, todas apresentaram formato esférico e observaram maior aglomeração com o aumento da concentração de Er. Notaram também que as amostras dopadas apresentaram resultados melhores de magnetização, fotoluminescência e largura de banda quando comparadas com o BFO puro.

BFO com adições de Ca (BCFO)

A utilização de Ca como aditivo, foi proposta inicialmente para auxiliar na redução da volatilidade do Bi no BiFeO_3 , além de melhorar as suas propriedades magnetoelétricas. Outro atrativo se deve aos elementos utilizados (Bi, Fe, Ca) serem abundantes e de baixo custo. Com o prosseguimento das pesquisas outras características foram estudadas, onde se notou também melhoras em relação ao BFO puro, na sua condutividade [6], largura de banda [16] e maior absorção de microondas [41].

Segundo alguns autores [42], a adição de Ca auxilia na densificação devido ao fato do ponto de fusão do $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1449°C) ser superior ao do BFO (934°C). Assim, é esperado que adições de Ca aumentem a faixa de

temperatura de sinterização sem perda de estequiometria. Kozakov e colaboradores [42] realizaram a sinterização do BCFO na faixa de temperatura de 1100°C com compactos obtidos por reação em estado sólido, com a obtenção de densidades relativas entre 80-85% da densidade teórica.

É importante ressaltar que, devido aos problemas mencionados anteriormente relacionados com a densificação, é necessário um critério rigoroso para a seleção dos óxidos precursores, cujo grau de pureza e tamanho de partícula pode gerar resultados distintos, tanto na forma de BFO puro, quanto com aditivos. No estudo realizado por Schiemer e colaboradores [3] foi observado que na preparação do BCFO, foram obtidos valores de densidades inadequados para o prosseguimento do trabalho, segundo os autores, sem mencionar os valores encontrados. Devido a esses resultados, os autores substituíram um dos óxidos, o Fe_2O_3 com tamanho de partícula $< 5 \mu\text{m}$. Esse novo reagente permitiu a obtenção de novas amostras com densidades relativas de até 93%, um valor muito bom para as propriedades de volume e para o seguimento das análises propostas por este estudo.

Além de melhorar os resultados da densidade o Ca pode inibir a formação de fases indesejáveis. No estudo de Quan e colaboradores [43], as fases indesejáveis foram completamente inibidas. Isso foi atribuído ao fato do Ca, em adição de 10%, suprimir o crescimento de grãos resultando em uma microestrutura mais densa. Tanto a obtenção do BCFO de fase única, quanto a diminuição do crescimento de grãos são fatores que coincidem com os resultados reportados anteriormente na literatura, porém a diminuição do crescimento de grãos não é proporcional ao aumento da concentração de Ca.

Gonçalves e colaboradores [11] fizeram um estudo da influência da adição de Ca^{2+} ($x = 0; 0,1; 0,2$ e $0,3$) na estrutura cristalina e nas propriedades físicas de BFO. Esses autores confirmaram a substituição de íons de Bi por Ca na estrutura romboédrica do BFO. Essa substituição causou uma distorção estrutural, que aumentou com a adição de Ca. Pelos estudos de morfologia essa adição tendeu a suprimir o crescimento dos grãos e a uma superfície mais homogênea para $x = 0,3$. Porém para outras concentrações a superfície apresentou-se mais heterogênea, devido as distorções relacionadas à adição de Ca.

A substituição parcial de Bi por Ca pode alterar o espaço modulador da estrutura de spin aumentando o alcance de ordem antiferromagnética, que é atribuído a uma transição da estrutura cristalina de fase única romboédrica (R3c) para a coexistência de fases estruturais [16]. Além disso, a diminuição do tamanho das partículas pode resultar em melhores propriedades magnéticas [16]. Xian e colaboradores [16] fizeram um estudo sobre as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de BCFO preparadas por sol-gel. De acordo com os resultados obtidos verificaram que o aumento na concentração (x) de Ca provocou uma transição estrutural. Para $x < 0,10$ a estrutura predominantemente foi romboédrica do tipo R3c e para $x = 0,25$, concentração máxima nesse estudo, uma estrutura cúbica do tipo Pm3m foi reportada. Com a introdução de concentrações maiores de Ca, observaram aumento na concentração das vacâncias de oxigênio e estreitamento da faixa óptica do BCFO. A magnetização remanescente do BCFO alcançou um valor máximo em $x = 0,1$ e diminuiu com o aumento de x. O aumento da magnetização em valores de concentração mais baixa do Ca foi atribuído à magnetização polar ligada às impurezas. A mudança estrutural provocada pelo Ca também foi motivo de estudos por Kozakov e colaboradores [42], porém com um intervalo maior na concentração de Ca com $0 \leq x \leq 1$. No intervalo estudado de $0,1 < x < 0,2$ identificaram a mesma transição R3c para Pm3m. Já para $0,8 < x < 0,9$ observaram uma transição da fase Pm3m para uma fase ortorrômbica correspondente ao $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CaFe_2O_4 , provocada pelo excesso de Ca no sistema. Esse assunto tem gerado muitas controvérsias. Diversos autores diferem de opinião em relação às mudanças na estrutura cristalina, o que provavelmente se deve ao fato dos diferentes tipos de síntese e do material final estudado, podendo ser eles na forma de pós, compactos ou filmes.

Afzal e colaboradores [6] citaram a possibilidade de utilização do BFO como catodo em SOFC e catalisador para SOFCs (células a combustível de óxido sólido). A adição de elementos alcalino terrosos possibilitou melhorar sua performance eletroquímica. De forma geral, o tamanho médio dos grãos do BFO puro é maior em relação aos das amostras com aditivo, e a formação de poros e seu diâmetro também aumentaram com a adição de aditivos. O Ca se destacou entre os aditivos devido a pequena diferença do seu raio iônico ($\text{Ca}^{2+} = 1,14 \text{ \AA}$) em relação ao do Bi ($\text{Bi}^{3+} = 1,17 \text{ \AA}$), que promoveu estabilidade estrutural. Bons

resultados em suas atividades catalíticas foram obtidos, devido à melhora na sua taxa de transferência de carga, e estabilidade, e a sua condutividade elétrica DC, foi de 2 a 3 ordem de magnitude superior àquela do BFO em 500-700°C para SOFCs. O aumento da condutividade foi atribuído ao aumento na concentração das vacâncias de oxigênio, causadas pelo Ca, sendo proporcionais à sua concentração no sistema. Com os resultados obtidos os autores concluíram que o BCFO é um candidato viável para uso em SOFCs.

A introdução de Ca no BFO, pode modificar a sua largura de banda, como citado por Gao e colaboradores [24], que obtiveram 2,71 eV para o BFO e 1,42 eV para o BCFO. Este valor obtido para o BCFO o qualifica para uso em dispositivos fotovoltaicos, onde como reportado por Chen e colaboradores [10] o valor ideal é de ~1,4 eV.

Recentemente Ma e colaboradores [43] reportaram os resultados de performance eletroquímica do BFCO. Amostras contendo 5, 10 e 20% Ca foram preparadas pelo método sol-gel. Os autores concluíram que a adição de 10% Ca é ideal para melhorar a capacidade de armazenamento de energia, e que Fe^{2+} e Fe^{3+} coexistem nas amostras contendo Ca.

2.5 Sinterização

O processo de sinterização exerce função essencial na fabricação de materiais e componentes cerâmicos. A maior parte das cerâmicas policristalinas devem ser tratadas termicamente em altas temperaturas, para produzir uma microestrutura com as propriedades desejadas [44].

Sinterização pode ser definida como um tratamento térmico de um compacto cerâmico, no qual um ou mais processos de transporte de massa pode ocorrer contribuindo, em boa parte dos casos, para sua densificação [44]. A força motora da sinterização é a diminuição da energia livre superficial de um conjunto de partículas. Esta se deve à substituição da interface material/poro pela interface material/material resultando na eliminação (parcial ou total) da porosidade [45]. O processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos básicos: a sinterização por fase sólida, na qual todos os constituintes permanecem sólidos durante todo o processo, ou na presença de fase líquida, onde pelo menos um dos constituintes dá origem a uma fase líquida durante a

sinterização. Com a sinterização é possível analisar as mudanças em suas propriedades mecânicas, magnética e elétrica que podem ocorrer durante o processo [45].

Parâmetros que Influenciam a Sinterização

Os principais parâmetros que exercem influência na sinterização são: temperatura e tempo de patamar, taxas de aquecimento e resfriamento, e atmosfera. Outros parâmetros que também podem exercer influência nesse processo são: o tamanho inicial das partículas, a pureza do material, introdução de aditivos, forma e distribuição de tamanho das partículas e existência de aglomerados, dentre outros [46]. Não existe até o momento um modelo teórico que leve em conta todos estes parâmetros. Por isso, na maior parte dos casos, os parâmetros otimizados são obtidos por meio de experimentos.

De forma geral, pode-se dizer que durante a sinterização dois processos fundamentais são competitivos: densificação e crescimento de grãos [46]. Sabe-se também, que a densificação é predominante nos primeiros estágios, e que o crescimento dos grãos prevalece no estágio final de sinterização, tanto para materiais que sinterizam por reação em estado sólido, quanto para aqueles em que se verifica a presença de fase líquida [46].

Métodos de Sinterização

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para a sinterização de compactos cerâmicos, tais como o convencional em fornos resistivos ou indutivos, em uma ou mais etapas, e sinterização rápida (“fast firing”). Além disso, existem também métodos que utilizam pressão simultânea a temperatura, como: prensagem a quente, prensagem isostática a quente, e sinterização por centelha de plasma (“spark plasma sintering”). Outros métodos aplicam campo elétrico, como a sinterização flash ou ainda outras formas de aquecimento como a sinterização com feixe de laser e por micro-ondas.

Na sequência serão apresentados os conceitos básicos dos métodos utilizados: convencional e híbrida de micro-ondas.

Sinterização convencional (forno resistivo)

Este é o método mais comumente utilizado, tanto em escala industrial quanto em laboratório. O compacto cerâmico é aquecido com uma taxa específica até a chamada temperatura de patamar, na qual permanece por tempo específico (tempo de patamar). Em seguida, o compacto é resfriado com taxa específica, ou naturalmente com o desligamento do forno. A temperatura e o tempo de patamar, bem como as taxas de aquecimento e resfriamento, são escolhidas de acordo com as características do compacto, mas devem permitir que ocorra a sinterização e a densificação do mesmo [47]. No caso de materiais não óxidos, a atmosfera deve ser considerada também.

Sinterização híbrida por micro-ondas (sinterização assistida)

O método de sinterização por micro-ondas vem sendo estudado desde a década de 60 para o processamento de materiais cerâmicos [45]. Este método surgiu como uma alternativa ao convencional, devido a algumas limitações da sinterização rápida convencional, e também pelo aspecto econômico uma vez que utiliza menores tempos de processamento. Neste método a energia fornecida pelas micro-ondas se transforma em calor no interior do material, promovendo o seu aquecimento interno e volumétrico, o que possibilita a aplicação de altas taxas de aquecimento. Disto resulta um aquecimento de forma rápida e homogênea, onde se inibe a geração de elevadas tensões térmicas, intensificação da densidade com a melhora em sua microestrutura e homogeneidade [14, 38]. Isto tudo se deve ao “efeito micro-ondas”, ou “efeito não-térmico provocado pelo campo magnético” que é observado nas áreas de aplicação das micro-ondas. Esse efeito aumenta as taxas de reação e/ou cinética das reações em comparação às que se observam no processamento convencional [45, 48].

Contudo, grande parte das cerâmicas é transparente às micro-ondas em temperaturas baixas, sendo necessária a utilização de frequências baixas no seu processamento. Com isso, são necessários tempos maiores para o aquecimento, ocasionando o surgimento de gradientes de temperaturas na

amostra, que levam ao crescimento exagerado de grãos e microestrutura heterogênea, o que acaba anulando as vantagens deste método [45].

De forma a contornar as dificuldades mencionadas, foi desenvolvida a sinterização híbrida por micro-ondas, também conhecida como sinterização assistida, onde se torna possível o processamento dos materiais transparentes à energia de micro-ondas em temperaturas baixas. Nessa técnica ocorre um aquecimento indireto do material em temperaturas baixas, com o auxílio de um sistema convencional de aquecimento. Inicialmente a sinterização ocorrerá pelo aquecimento térmico. Conforme ocorre o aumento da temperatura do compacto, o mesmo passará a absorver a energia de micro-ondas de forma mais eficaz. Devido ao aquecimento térmico mais homogêneo durante a sinterização, ocorre a diminuição da influência de perdas térmicas na superfície do material que poderiam resultar em uma microestrutura heterogênea como também no surgimento de aquecimento excessivo localizado (“hot spots”) e aquecimento térmico descontrolado (“thermal runaway”) [45, 48].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente serão apresentadas as características dos materiais de partida utilizados, e será detalhado o procedimento experimental empregado para a elaboração do roteiro otimizado. Tanto o BFO (BiFeO_3) quanto o BCFO ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,1; 0,3$ e $0,5$) foram preparados pelo método de mistura dos reagentes de partida seguido de reação em altas temperaturas. Na sequência serão apresentadas as condições experimentais das técnicas de caracterização. Por fim, será sucintamente descrita a metodologia utilizada para determinar as propriedades dielétricas por medidas de espectroscopia de impedância.

3.1 Materiais

A tabela 1 apresenta algumas características dos materiais precursores.

Tabela 1: Materiais de partida utilizados para a preparação do BFO e BCFO

Material	Fórmula	Fabricante	Pureza
Óxido de Bismuto (III)	Bi_2O_3	Alfa Aesar	99,99%
Óxido de Ferro (III)	Fe_2O_3	Alfa Aesar	99,998%
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Alfa Aesar	99,95%

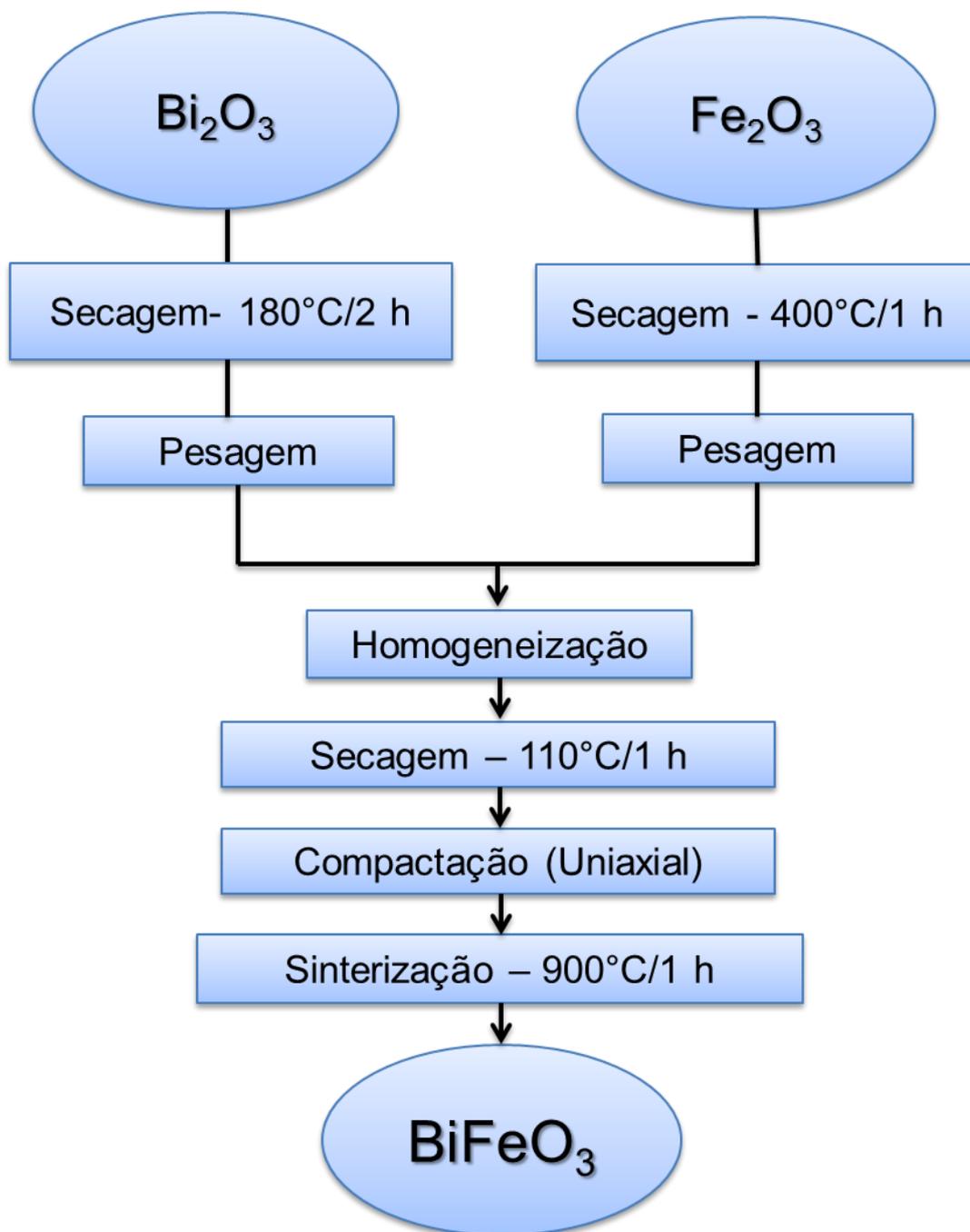
Fonte: Autor da dissertação.

3.2 Elaboração das Amostras

Para a obtenção do BFO e BCFO foi utilizado o método por reação em estado sólido. Como os sólidos não irão interagir entre si em temperatura ambiente numa escala de tempo que permita sua observação, a reação em altas temperaturas fornecerá a energia necessária para acelerar o processo de difusão atômica originando a composição desejada. Este método tem como característica ser um procedimento simples e de baixo custo.

As etapas da sequência experimental empregada são ilustradas no fluxograma da figura 5 para o BFO.

Figura 5: Fluxograma das etapas de preparação do BFO



Fonte: Autor da dissertação.

Inicialmente os materiais de partida foram submetidos a tratamento térmico de secagem com o intuito de assegurar as massas necessárias nas condições estequiométricas $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$. O Bi_2O_3 foi submetido a

tratamento térmico de 180°C por 2 h e o Fe₂O₃ a 400°C por 1 h. O primeiro tratamento térmico se deve a eliminação de H₂O ligada fisicamente, enquanto o segundo a eliminação de H₂O que está ligada quimicamente [50]. Em seguida, os materiais foram pesados e homogeneizados com pistilo em almofariz de ágata por 30 min, em meio de acetona. A secagem foi realizada em estufa a 110°C por 1 h. Estas condições foram as mesmas que as utilizadas em trabalhos anteriores [49, 50].

As misturas obtidas foram compactadas em matriz de aço inoxidável de 8 mm de diâmetro por prensagem uniaxial (Z2T, Kratos) com pressão de 450 kgf/cm² (~45 MPa).

As amostras compactadas foram sinterizadas de forma convencional em forno tubular (Lindberg, BlueM) e forno tipo mufla (EDG), em diversas temperaturas (850 a 900°C), tempo de patamar (20 min a 1 h) e taxas de aquecimento (2 a 10°C/min). O principal objetivo desta etapa foi a obtenção de um roteiro otimizado para a produção de amostras sinterizadas, como mencionado anteriormente.

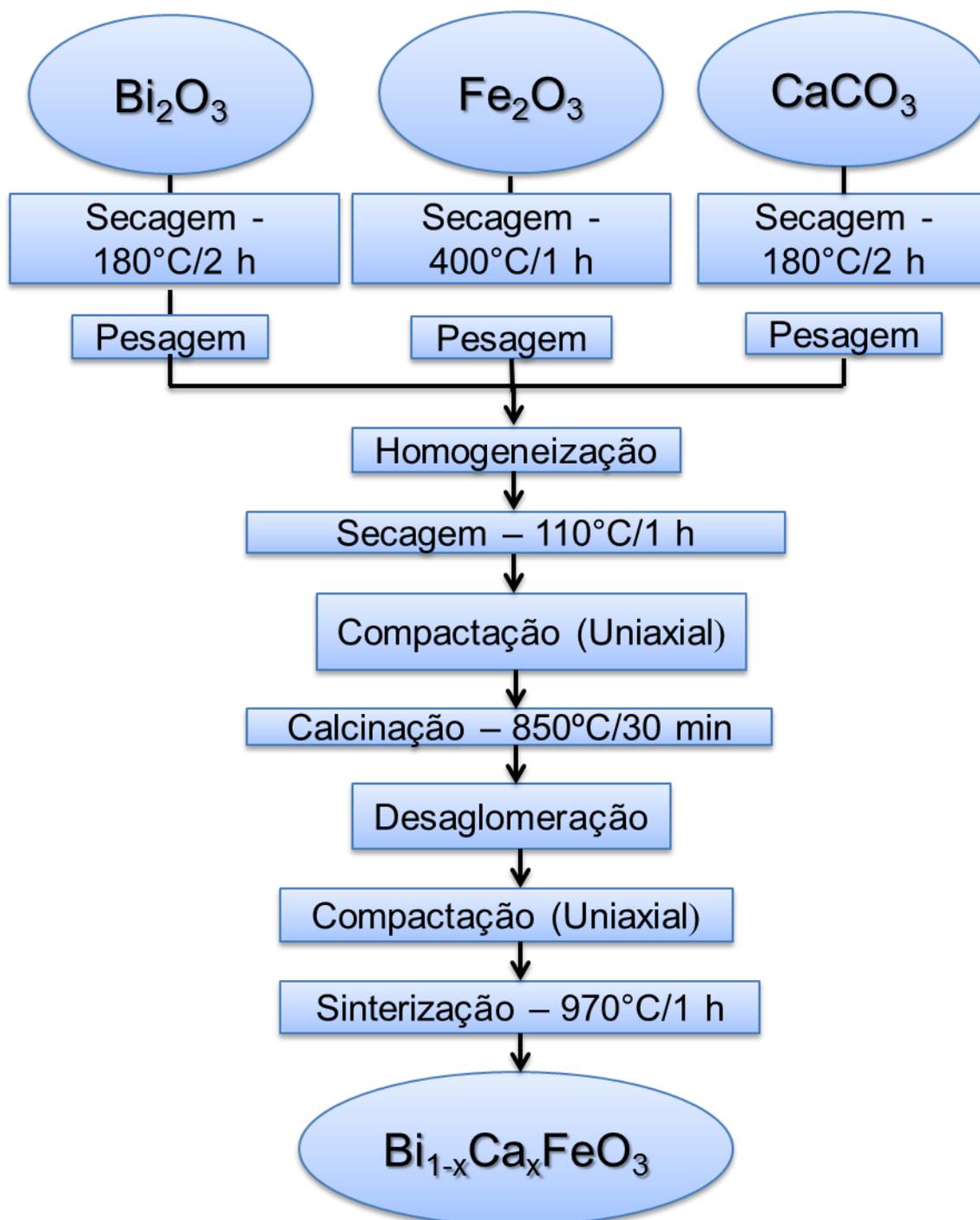
Para a preparação das amostras de BCFO, o CaCO₃ foi submetido a tratamento térmico de 180°C por 2 h para secagem, condição similar àquela empregada para a secagem do Bi₂O₃. As composições de interesse encontram-se na faixa de Bi_{1-x}Ca_xFeO₃ com $0 \leq x \leq 0,5$. O procedimento de homogeneização foi similar ao do BFO.

Após a compactação, as amostras de BCFO foram então submetidas a uma etapa de calcinação (EDG) de 850°C por 30 min. Esta etapa é necessária para assegurar a decomposição térmica do carbonato com consequente eliminação do CO₂ garantindo maior homogeneização e, com isso, uma sinterização sem causar defeitos no compacto [49].

Em seguida, as amostras foram maceradas e novamente compactadas em matriz de 8 mm de diâmetro por prensagem uniaxial e pressão de 350 kgf/cm² (~35 MPa). A sinterização foi feita em forno tipo mufla (EDG) em diversas condições de temperatura (920 a 970°C) e tempo de patamar (15 a 60 min). A taxa de aquecimento já havia sido estabelecida (10°C/min) com o roteiro da fabricação do BFO.

A figura 6 apresenta o fluxograma das etapas de preparação das amostras de BCFO.

Figura 6: Fluxograma das etapas de preparação do BCFO



Fonte: Autor da dissertação.

Por fim, foram realizados testes com as amostras de BFO e BCFO utilizando a sinterização híbrida por micro-ondas, como descrito no capítulo

anterior. As amostras foram preparadas de forma similar as pastilhas de BFO e BCFO sinterizadas em forno convencional, e as condições de sinterização (temperatura e tempo de patamar) também foram as mesmas. Neste caso, a taxa de aquecimento é estimada em 25°C/min.

3.3 Métodos de Caracterização

A caracterização das amostras, tanto na forma de pós quanto de pastilhas, foi feita utilizando diversas técnicas: análise termogravimétrica (TG), termodiferencial (DTA), difração de raios X (DRX), determinação da densidade aparente geométrica (d_g) e de Arquimedes (d_h), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia de impedância.

Medidas simultâneas de análises termogravimétrica e termodiferencial (STA 409E, Netzsch) foram feitas em suporte de alumina, desde a temperatura ambiente até 900°C com a utilização da alumina- α como material de referência. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético (5 mL/min), com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

A densidade das pastilhas sinterizadas foi determinada pelos métodos geométrico e de Arquimedes. Neste caso, foram feitas determinações de massa em balança analítica (H315, Mettler) e medições de diâmetro e espessura em micrômetro (CH1020, Tesa). Para cada dimensão foram feitas 20 medidas. A densidade pelo método de Arquimedes foi obtida por meio de medidas de massas seca, úmida e imersa. A densidade relativa foi calculada a partir da densidade teórica, igual a 8,311g/cm³ do BFO de acordo com a ficha PDF 71-2494.

As medidas de difração de raios X (Bruker - AXS, D8 Advance) foram realizadas no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s, utilizando radiação K_α do Cu, com $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ e filtro de Ni. A identificação das fases foi feita com a comparação do perfil de difração em relação à ficha PDF 71-2494 por meio do programa computacional Search-Match.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (Inspect F50, FEI) foi utilizada para observação de alguns aspectos da

microestrutura em amostras sinterizadas e fraturadas ou polidas e atacadas termicamente, 100°C abaixo da temperatura de sinterização.

Medidas de propriedades elétricas foram feitas por espectroscopia de impedância (4192A, Hewlett Packard), com 200 mV de tensão aplicada, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. As amostras sinterizadas tiveram suas faces maiores recobertas com pasta de prata, seguida de cura da resina a 400°C. As medidas foram feitas ao ar, entre temperatura ambiente (~20°C) e 200°C. Antes das medições, as amostras permaneceram em estufa para garantir a ausência de umidade e possível influência nos resultados.

3.4 Determinação da Permissividade Elétrica (ϵ') e do Fator de Dissipação ($\tan \delta$) por Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica AC de medida, que é bastante utilizada para a determinação da condutividade (ou de seu inverso, a resistividade) elétrica em cerâmicas policristalinas. Esta técnica permite obter a condutividade elétrica de materiais em função da temperatura e da frequência. A espectroscopia de impedância consiste em aplicar um sinal AC de baixa amplitude, medir a corrente correspondente e determinar a impedância do sistema em função da temperatura e da frequência [51].

Os materiais cerâmicos policristalinos, em geral, apresentam diagramas de impedância consistindo de semicírculos, quando representados no plano complexo. Esses semicírculos representam os efeitos resistivos e capacitivos da cerâmica [52]. Numa cerâmica dielétrica o diagrama de impedância ideal apresenta um semicírculo em altas frequências ($\geq 10^5$ Hz), devido aos grãos da cerâmica; um semicírculo em frequências intermediárias (de 10^3 a 10^5 Hz), atribuído aos contornos de grão e interfaces, e um semicírculo em baixas frequências ($\leq 10^3$ Hz) resultante da interação do material com os eletrodos de medida [52].

O diâmetro dos semicírculos corresponde à resistência (R) dos grãos, ou contornos de grão ou das reações no eletrodo, enquanto o ponto de máxima amplitude em cada semicírculo corresponde à uma capacitância associada aos

grãos, contornos de grão ou eletrodo. Assim, pode-se calcular a condutividade (σ) por:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (1)$$

sendo l e S a espessura e a área seccional da amostra, respectivamente.

A condutividade elétrica também pode ser escrita, trabalhando no plano complexo, como:

$$\sigma = \left[\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right] \cdot \left(\frac{l}{S} \right) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2)$$

na qual Z' e Z'' são, respectivamente, os componentes real e imaginário da impedância (Z), ω é a pulsação ($\omega = 2\pi f$, f = frequência de solitação), e ε_0 e ε'' são a permissividade do vácuo ($\varepsilon_0 = C_0 l / S$), e a parte imaginária da permissividade elétrica, respectivamente. A capacitância do vácuo, C_0 , é igual a $8,854 \times 10^{-14}$ F/cm.

No plano complexo a permissividade elétrica é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad (3)$$

onde $Z = Z' + iZ''$ e $i = \sqrt{-1}$.

A tangente de perdas, ou fator de dissipação é dada por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

A permissividade elétrica é dada por:

$$\varepsilon' = \frac{C'l}{\varepsilon_0 S} \quad (5)$$

onde a parte real da capacitância, C' , é calculada por:

$$C' = \frac{Z''}{\omega|Z|} \quad (6)$$

sendo $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$.

Dessa forma, a partir de uma única medida os diversos parâmetros elétricos e dielétricos podem ser calculados.

O comportamento da condutividade elétrica pode também ser representado em função da temperatura, em geral, do seu inverso e em grande parte dos casos apresenta um comportamento que segue a lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

na qual σ_0 , E , k e T são, respectivamente, o fator pré-exponencial, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão a seguir descritos e discutidos os resultados obtidos para a obtenção do roteiro otimizado para o BFO e BCFO, seguido de avaliação da influência da concentração de Ca nas suas propriedades estruturais, elétricas e térmicas. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando a sinterização híbrida por micro-ondas.

Os resultados serão apresentados de acordo com a técnica de caracterização utilizada.

4.1 Obtenção de Roteiro Otimizado

Diversos trabalhos encontrados na literatura relatam que a obtenção de pastilhas de BFO com densidade elevada (superior a 80% da densidade teórica) usando o método convencional, é um dos grandes problemas e obstáculos encontrados quando se trabalha com este material [2, 9, 11, 15]. Sendo assim, o primeiro objetivo deste trabalho foi a obtenção de um roteiro otimizado para o BFO com densidades elevadas. Para isto, foram variados os parâmetros de sinterização: temperatura e tempo de patamar e taxa de aquecimento.

Densidade aparente

Os primeiros experimentos foram realizados variando a temperatura de sinterização, desde 850 até 880°C, com tempo de patamar fixo em 20 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os valores de densidade relativa para as amostras mencionadas acima ficaram muito baixos, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de densidade relativa obtidos pelo método geométrico (d_g), para sinterizações realizadas variando a temperatura de patamar. Tempo de patamar = 20 min e taxa de aquecimento = 10°C/min

Temperatura de patamar (°C)	d_g (%)
850	52,4
860	55,1
865	56,3
870	52,5
880	50,7

Fonte: Autor da dissertação.

Em seguida, foram fixadas a temperatura de patamar em 900°C e a taxa de aquecimento em 10°C/min, e foi variado o tempo de patamar em 30 e 60 minutos. Esta última condição, com tempo de 60 minutos, revelou ser muito severa, pois promoveu a fusão parcial dos compactos. Entretanto, após 30 minutos a 900°C a amostra atingiu valor de densidade aceitável (~ 88%).

Por fim, a taxa de aquecimento também foi variada (2, 5 e 10°C/min) a fim de verificar sua possível influência na densidade das amostras. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de densidade relativa obtidos pelo método hidrostático (d_h) para sinterizações variando a taxa de aquecimento. Temperatura de patamar = 900°C e tempo de patamar = 30 minutos

Taxa de Aquecimento (°C/min)	d_h (%)
2	86,6
5	87,5
10	88,6

Fonte: Autor da dissertação.

Apesar dos valores de densidade relativa serem próximos, pode ser notado que a densidade tende a aumentar com o aumento da taxa de aquecimento.

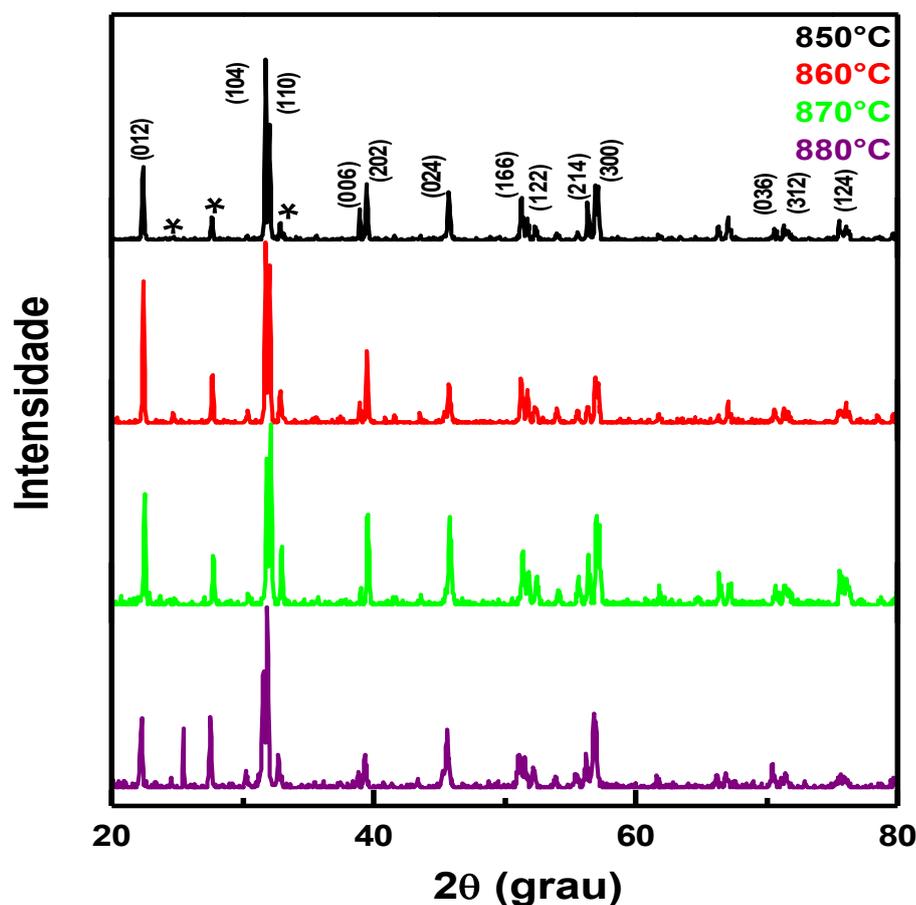
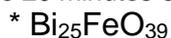
Os valores de densidade aparente obtidos são relativamente elevados quando comparados com os reportados na literatura, principalmente considerando que nenhum aditivo de densificação foi utilizado durante o processamento das amostras.

Difração de raios X

A figura 7 apresenta difratogramas de raios X das pastilhas de BFO sinterizadas em diversas temperaturas com patamar fixo de 20 minutos. Estas condições correspondem aos primeiros ensaios realizados.

Apesar dos valores de densidade obtidos para estas amostras serem relativamente baixos, os resultados de DRX mostram que os picos são estreitos indicando boa cristalinidade, e correspondem ao BFO de grupo espacial R3c (ficha PDF 71-2494). São também observados picos de uma fase indesejada indicada por (*), que corresponde ao $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (ficha PDF 78-1543), que foi detectada em trabalhos anteriores [28, 53]. Esta fase cristalina, segundo alguns autores, resulta da decomposição do BFO devido a altas temperaturas (superiores a 700°C) de sinterização [54] ou, ainda, que é o resultado da elevada instabilidade do BFO [12].

Figura 7: Difratogramas de raios X das pastilhas de BFO sinterizadas variando a temperatura de sinterização com patamar fixo de 20 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min.



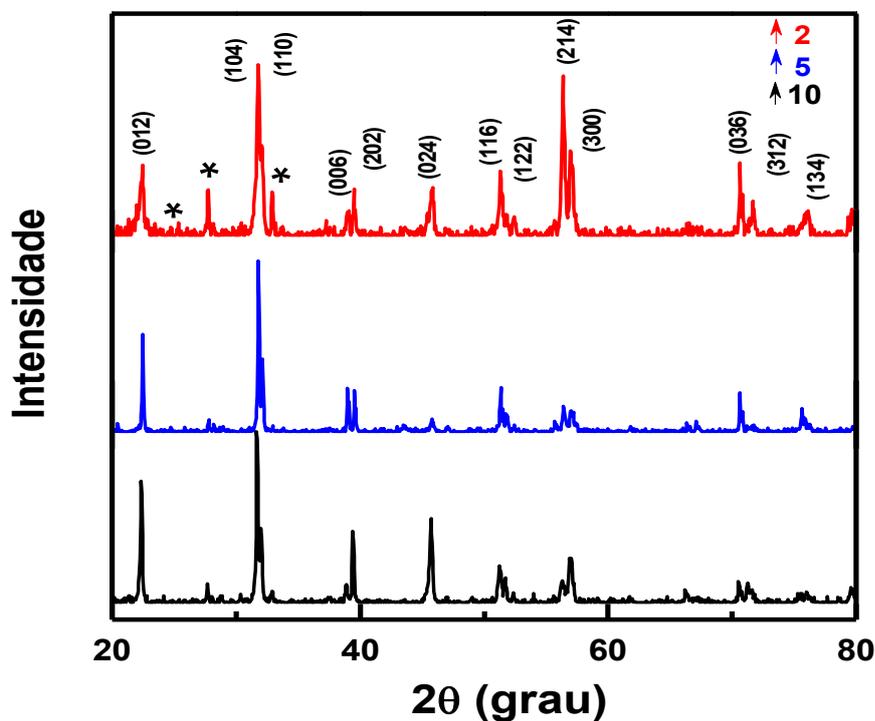
Fonte: Autor da dissertação.

Estes resultados foram importantes para assegurar que o BFO é obtido como fase majoritária, apesar dos valores de densidade obtidos (tabela 2).

A figura 8 mostra os difratogramas de raios X das amostras de BFO sinterizadas na temperatura de patamar de 900°C e com tempo fixo de 30 min variando a taxa de aquecimento. É importante lembrar que a sinterização por 60 minutos nesta temperatura causou a fusão do composto. Com isso, atingimos a temperatura máxima e o tempo mais longo a serem utilizados para a densificação.

Todos os difratogramas apresentam como fase majoritária aquela do BFO (fase indexada) e picos de difração da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (indicados por *). Contudo, o aumento da taxa de aquecimento favoreceu a diminuição da intensidade relativa dos picos correspondentes à fase indesejada.

Figura 8: Difratogramas de raios X das pastilhas de BFO sinterizadas a 900°C por 30 minutos variando a taxa de aquecimento. * Bi₂FeO₃



Fonte: Autor da dissertação.

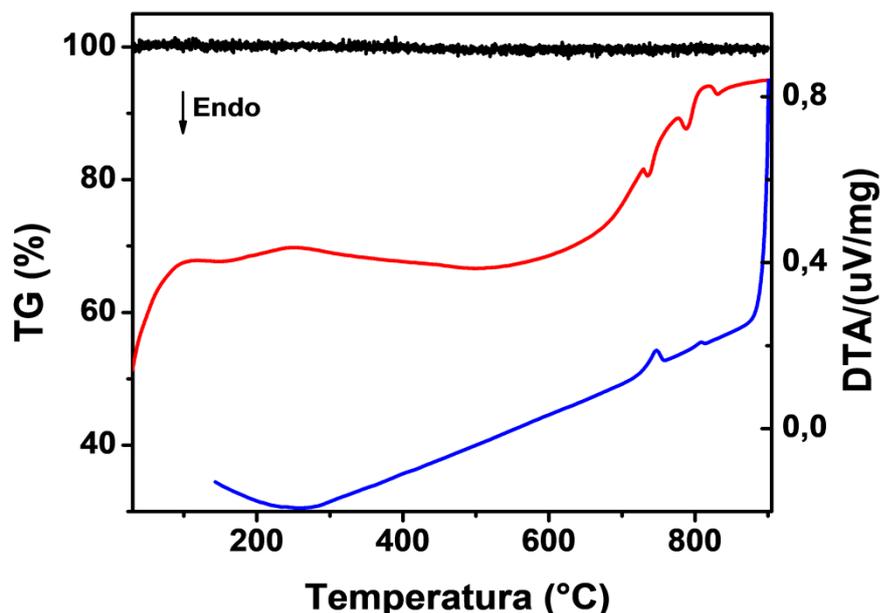
Com base nesses resultados, as condições de sinterização selecionadas para o BFO preparado pelo método de reação em estado sólido foram estabelecidas. Entretanto, para finalizar esta etapa foram realizadas algumas caracterizações adicionais visando entender melhor o comportamento térmico do BFO e a evolução da microestrutura após sinterização.

Análise térmica

A figura 9 representa os resultados de TG e DTA obtidos com a mistura 1:1 dos óxidos de bismuto e ferro.

A curva TG não apresenta variação significativa de massa até a temperatura final do ensaio (900°C). Este resultado é bastante significativo porque mostra que a sinterização pode ser efetuada até esta temperatura sem perda significativa de estequiometria. A partir deste resultado decidiu-se aumentar a temperatura de sinterização para 900°C.

Figura 9: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da mistura 1:1 dos óxidos de bismuto e ferro. A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA

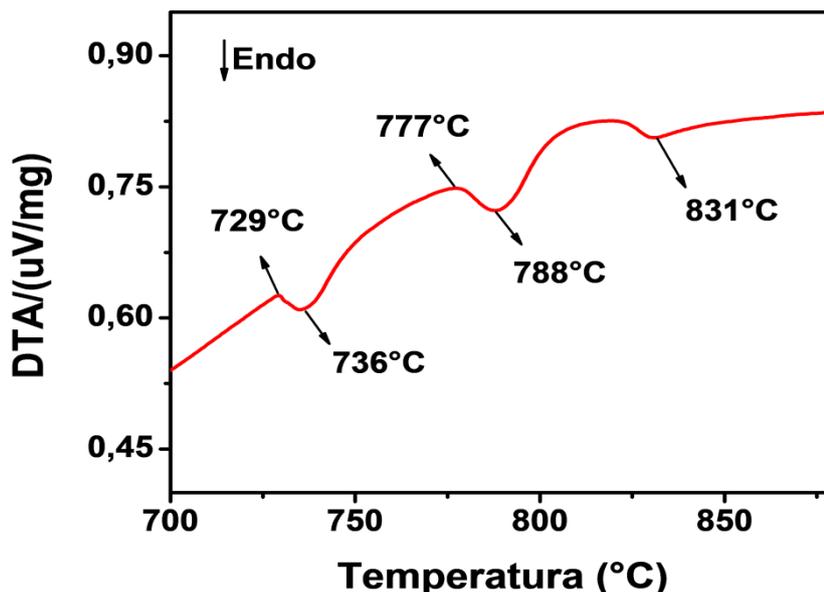


Fonte: Autor da dissertação.

Os resultados de análise termodiferencial mostram eventos endo- e exotérmicos (aquecimento e resfriamento, respectivamente) definindo aqueles que são reversíveis e irreversíveis. Entre ~ 200 e $\sim 400^\circ\text{C}$ há um evento com pequena variação de energia (baixa intensidade) relacionado com a temperatura de Néel (T_N), que se apresenta como uma alteração na linha base, por ser uma transição de fase de segunda ordem e de baixa energia. Analisando o gráfico, com as informações obtidas na literatura ($T_N \sim 365^\circ\text{C}$) [32] pode-se confirmar esse evento como a T_N . As curvas de DTA ainda mostram 3 eventos endotérmicos durante o aquecimento na região de alta temperatura (acima de 650°C).

Ampliação da região de altas temperaturas da curva DTA durante aquecimento é mostrada na figura 10.

Figura 10: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da mistura 1:1 dos óxidos de bismuto e ferro, durante o aquecimento



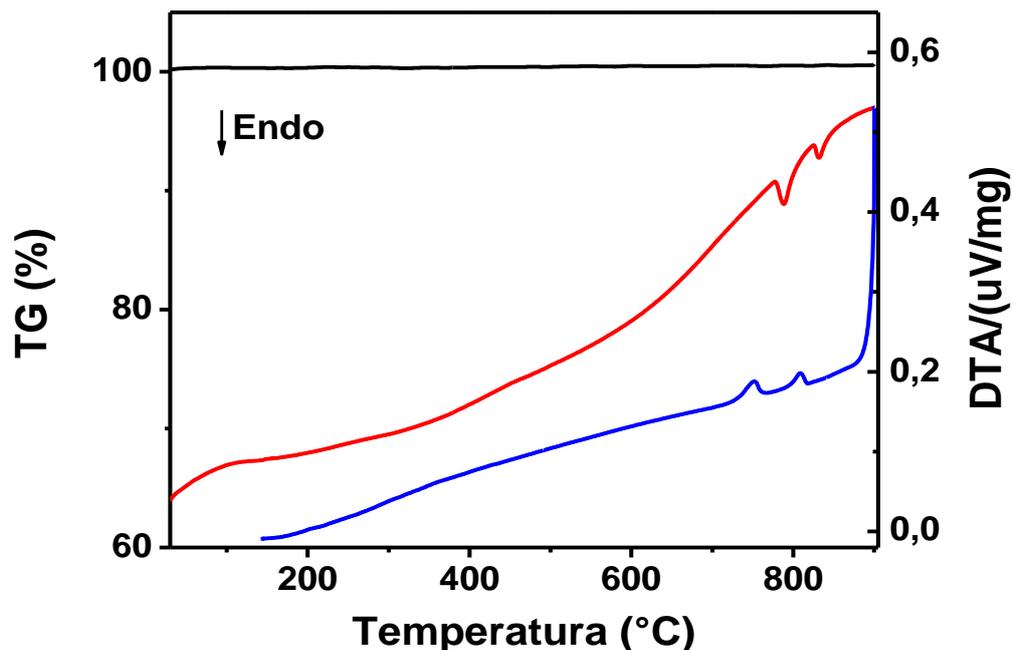
Fonte: Autor da dissertação.

Na figura 10 são observados três eventos térmicos nas temperaturas de pico de aproximadamente 736, 788 e 831°C. O evento endotérmico irreversível a 736°C está relacionado com a transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ do Bi_2O_3 [28]. Este evento mostra que nesta temperatura o BFO ainda não está completamente formado. O evento endotérmico reversível em 788°C corresponde a uma transição de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) intermediária do BFO que, em geral, acontece 25-35°C abaixo da temperatura de Curie (T_C). Alguns autores acreditam ser uma fase monoclinica (fase α), enquanto outros acreditam ser a coexistência entre as fases romboédrica e ortorrômbica [12, 32]. De qualquer forma, este evento térmico mostra que próximo a 800°C o BFO já foi formado, o que concorda com os resultados de difração de raios X da figura 7. O evento a 831°C corresponde à T_C , que por ser uma transição de fase de primeira ordem, seu comportamento é de uma reação endotérmica reversível. O valor de T_C determinado é similar àqueles reportados na literatura, $\sim 825^\circ\text{C}$ [12, 28, 32].

Com base nesses estudos foi possível a identificação da T_C ($\sim 830^\circ\text{C}$) e T_N ($\sim 370^\circ\text{C}$) durante o aquecimento das misturas 1:1 dos óxidos reagentes.

A figura 11 mostra as curvas termogravimétrica e térmica diferencial para a pastilha sinterizada a 865°C. Esta análise foi realizada visando confirmar os eventos térmicos detectados na mistura 1:1 entre $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Figura 11: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de BFO sinterizada a 865°C. A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA

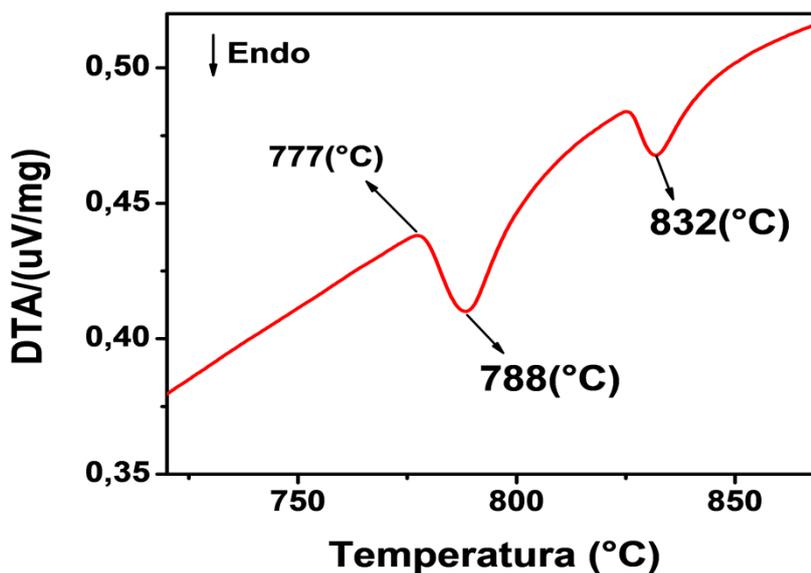


Fonte: Autor da dissertação.

A curva TG da figura 11 não apresenta variação significativa de massa até 900°C. A curva DTA apresenta uma leve alteração na linha base, entre ~200 e ~400°C, correspondente à T_N . Comparando os resultados obtidos na figura 11, em relação aos da figura 9, não se observa na amostra sinterizada o evento endotérmico relacionado com a formação da fase intermediária anterior à formação do BFO, como esperado. Os eventos reversíveis correspondentes ao BFO ocorrem em 788 e 832°C, respectivamente, de mesmo comportamento ao obtido pela mistura de óxidos, sendo o primeiro corresponde a transição de fase intermediária e o segundo à T_C .

A figura 12 apresenta uma ampliação da região de altas temperaturas da curva DTA obtida durante o aquecimento do BFO sinterizado permitindo uma melhor visualização dos eventos térmicos nesta região de temperatura.

Figura 12: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de BFO sinterizada a 865°C, durante o aquecimento



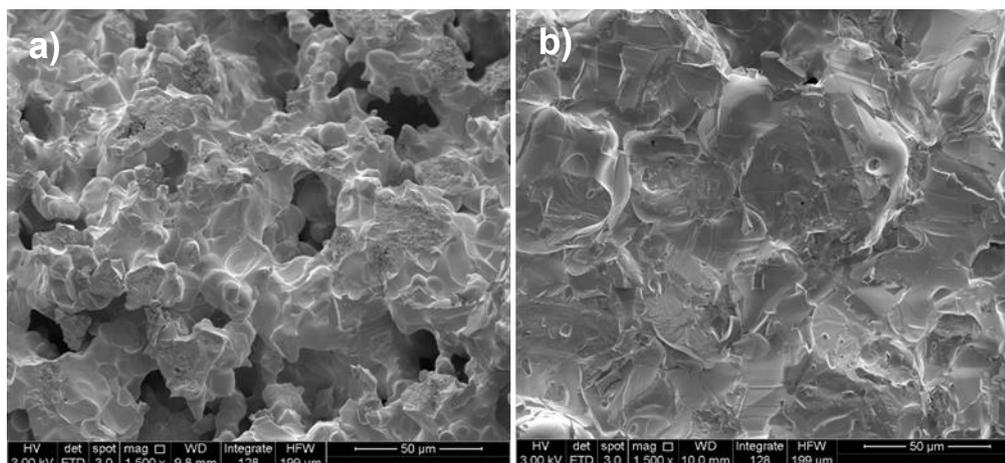
Fonte: Autor da dissertação.

A partir dos resultados obtidos a amostra sinterizada a 865°C, não apresenta o evento correspondente à fase anterior da formação do BFO, apresentando apenas os eventos correspondentes ao BFO e confirmando, desta forma, a interpretação dos resultados.

Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 apresenta as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das pastilhas de BFO sinterizadas, a (a) 865°C e (b) 900°C.

Figura 13: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura das amostras de BFO sinterizadas a: a) 865°C e b) 900°C



Fonte: Autor da dissertação.

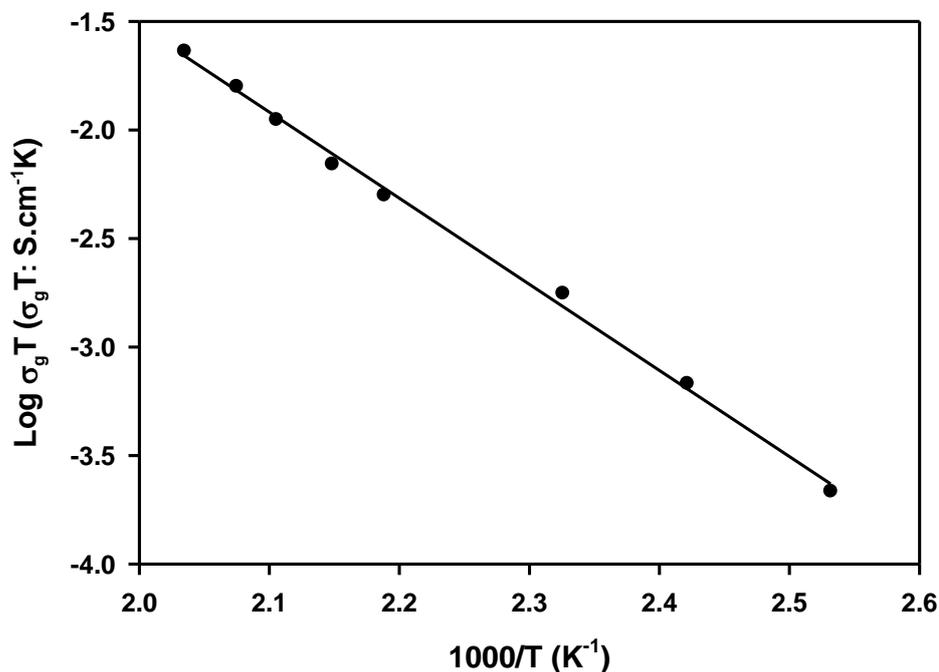
Em ambos os casos o tipo predominante de fratura é transgranular, com a presença de poros de tamanhos nanométricos distribuídos de forma aleatória. A amostra sinterizada a 900°C (figura 13b) apresenta menor porosidade evidenciando o efeito da temperatura e do tempo de sinterização.

De acordo com os resultados mostrados acima, as condições de sinterização selecionadas para o BFO preparado pelo método de reação em estado sólido foram estabelecidas: temperatura de sinterização 900°C, tempo de permanência 30 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Espectroscopia de impedância

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas no BFO sinterizado a 900°C/30 min. As medidas foram feitas entre 120 e 220°C, uma vez que a amostra se mostrou muito resistiva, apenas o componente intragranular (relativo aos grãos da cerâmica policristalina) pode ser analisado. Os resultados são mostrados na figura 14 em termos da condutividade elétrica.

Figura 14: Variação da condutividade elétrica intragranular, σ_g , do BFO com o inverso da temperatura



Fonte: Autor da dissertação.

Como mencionado no capítulo anterior, a condutividade intragranular foi calculada a partir da resistência do arco de alta frequência registrado no diagrama de impedância da amostra. A energia de ativação para o processo de condução intragranular, determinada pelo coeficiente angular do segmento de reta, é de 0,79 eV, mostrando tratar-se de um processo de condução iônica.

4.2 Influência da Concentração de Ca nas Propriedades do BFO

Como descrito no Capítulo 2 de Fundamentos Teóricos, a introdução do Ca deve possibilitar o emprego de uma faixa de temperatura mais ampla durante a sinterização, devido à diminuição da instabilidade térmica e da volatilização do Bi_2O_3 .

Densidade aparente

A partir desta informação, a sinterização do BCFO inicialmente foi realizada na temperatura de patamar de 950°C, com tempo de patamar de 60

minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os testes de sinterização foram feitos com as pastilhas após a etapa de pré-sinterização, como descrito no capítulo 3 (Materiais e Métodos). Os resultados obtidos de densidade relativa determinados pelo método geométrico podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4: Valores de densidade relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) determinados pelo método geométrico, após sinterização a 950°C/60 min

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	d_g (%)
$x = 0,1$	84,10
$x = 0,3$	70,42
$x = 0,5$	69,18

Fonte: Autor da dissertação.

Os valores apesar de serem relevantes para a amostra de $x = 0,1$, foram insatisfatórios para $x = 0,3$ e $x = 0,5$. Com isso, foram feitos outros testes aumentando a temperatura de patamar para 970°C, e mantendo o tempo de patamar em 60 minutos e a taxa de aquecimento em 10°C/min. A Tabela 5 lista os valores médios de densidade relativa obtidos para quatro amostras de BCFO.

Tabela 5: Valores de densidade relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) determinados pelo método geométrico, após sinterização a 970°C/60 min

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	d_g (%)
$x = 0,1$	85,2
$x = 0,3$	85,6
$x = 0,5$	88,1

Fonte: Autor da dissertação.

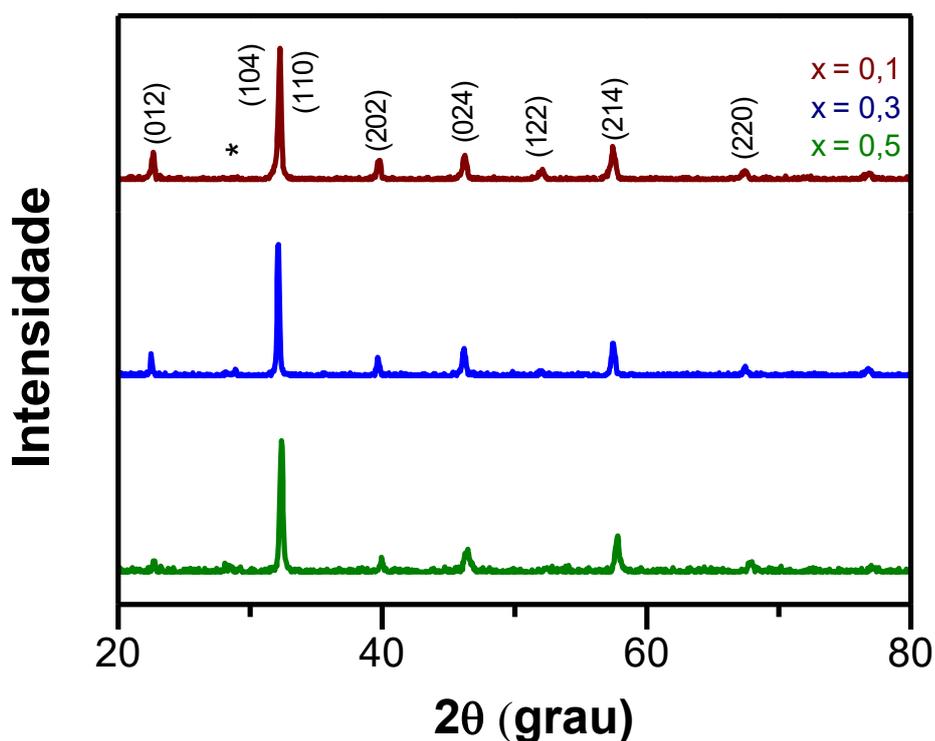
Os valores obtidos foram satisfatórios, se comparados aos reportados na literatura, mostrando ser viável a obtenção do BCFO pelo método convencional.

Difração de raios X

A figura 15 apresenta os difratogramas de DRX das amostras sinterizadas a 970°C por 60 min de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,5$).

Os difratogramas foram indexados com a ficha PDF 71-2494 do BFO, com grupo espacial R3c e simetria romboédrica, de forma análoga às cerâmicas de BFO. Os picos de difração da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ são detectados para todos os teores de Ca, porém com intensidades comparativamente baixas.

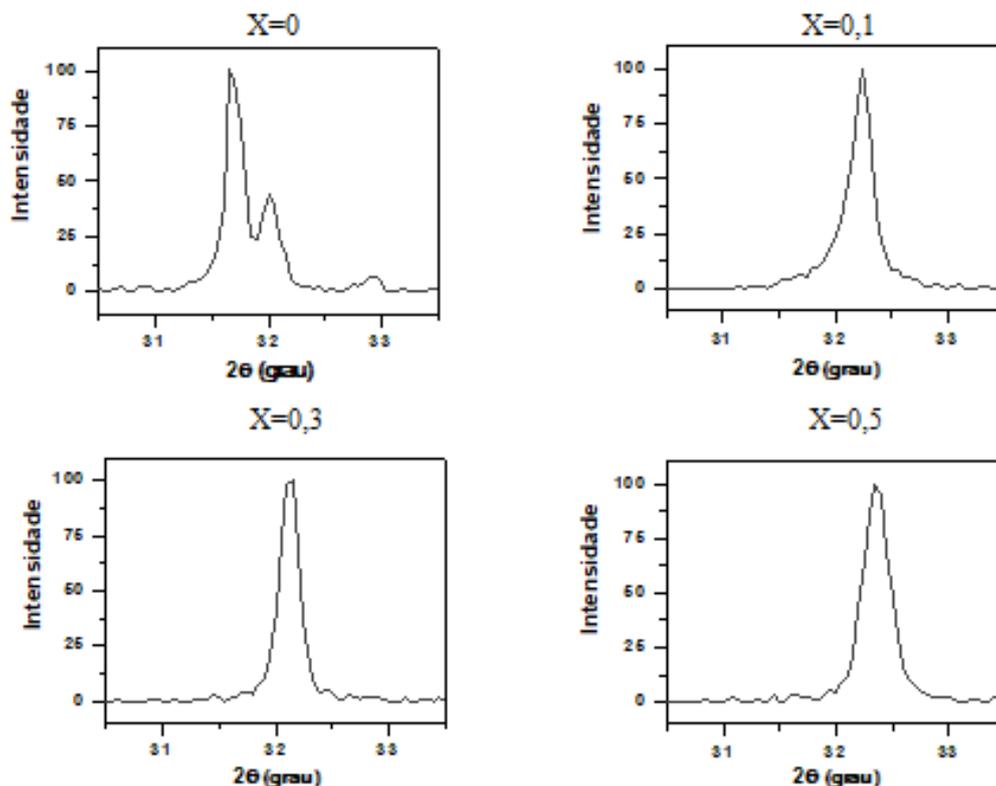
Figura 15: Difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$). * $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.



Fonte: Autor da dissertação.

Para exemplificar o efeito do Ca na estrutura cristalina do BFO, a figura 16 apresenta uma ampliação da faixa angular de 2θ entre $30,5^\circ$ a $33,5^\circ$ dos difratogramas de raios X destas amostras.

Figura 16: Difratogramas de raios X na faixa angular de $30,5^\circ$ a $33,5^\circ$ das amostras de BFO e BCFO



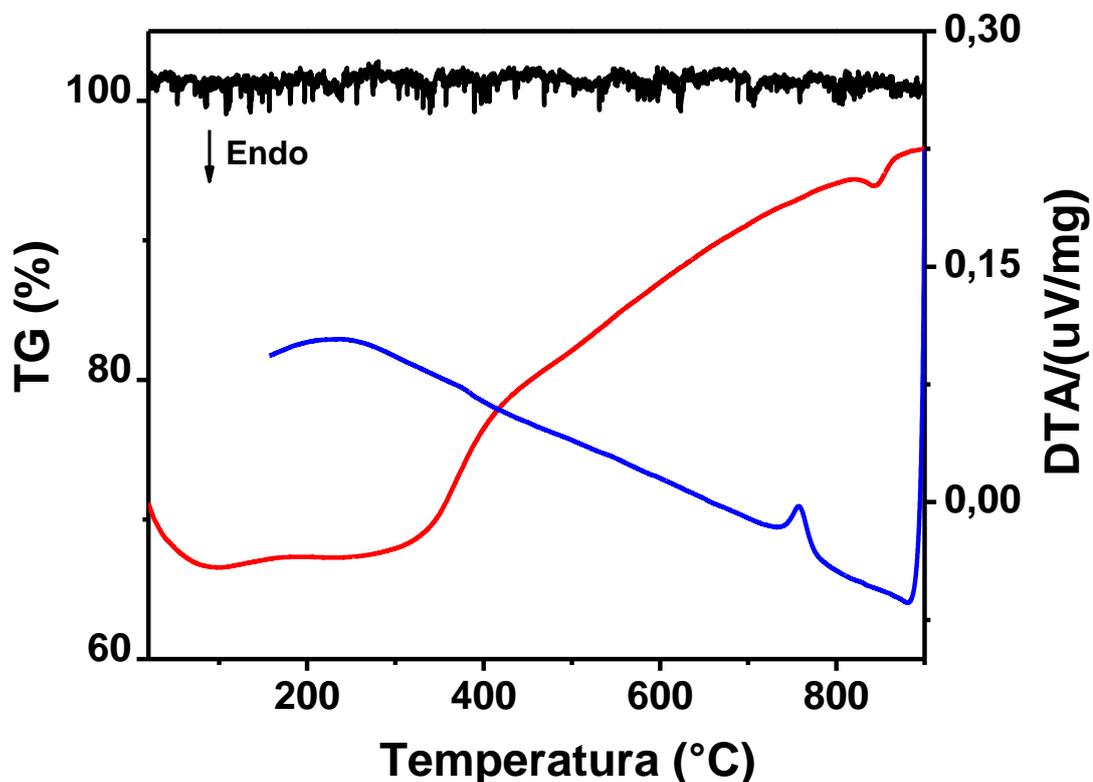
Fonte: Autor da dissertação.

Nesta faixa angular dois picos de difração são detectados com índices de Miller: (104) e (110) para o BFO ($x=0$). O primeiro, que é o mais intenso no BFO, corresponde ao pico de maior intensidade da fase romboédrica (grupo espacial R3c), enquanto que o segundo corresponde ao pico de maior intensidade de uma estrutura cúbica (grupo espacial Pm3m) [16]. Estes resultados mostram que o BFO consiste de uma mistura de duas fases, romboédrica e cúbica, enquanto que a adição de Ca promove a estabilização da fase cúbica de alta simetria, concordando com resultados reportados na literatura [16]. Mesmo havendo discordâncias sobre a fase originada pela adição de Ca, existe o consenso sobre a ocorrência de uma transição de fases e a indexação dos picos correspondentes ao BFO de grupo espacial R3c. Neste trabalho foi utilizada a transição para o grupo espacial Pm3m, com base na literatura [16, 42].

Análise térmica

A figura 17 representa os resultados de TG e DTA obtidos com a pastilha de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,3$ sinterizada a 970°C .

Figura 17: Curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,3$ sinterizada a 970°C . A linha preta representa o ensaio de TG, enquanto a linha vermelha (aquecimento) e a linha azul (resfriamento) o DTA

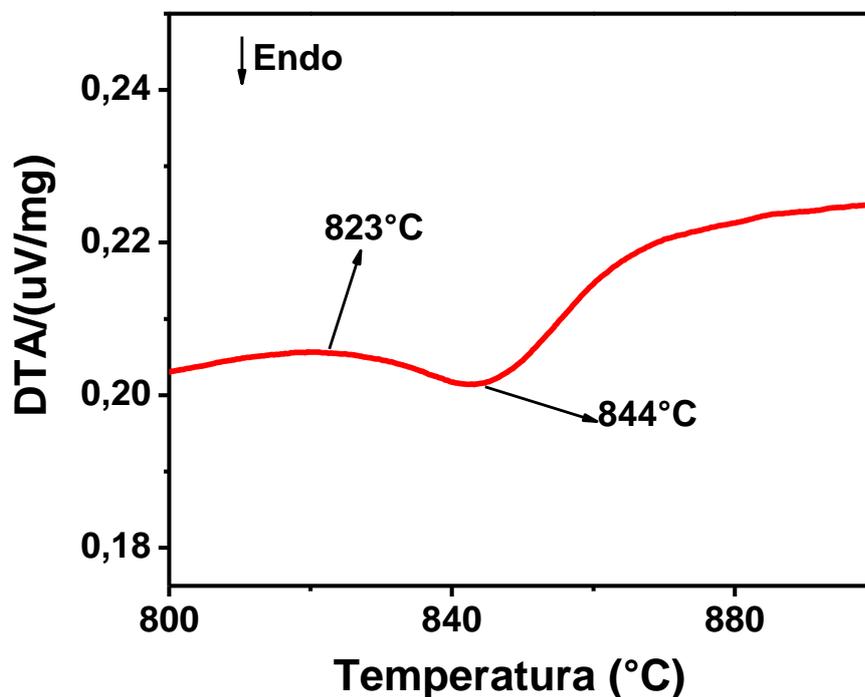


Fonte: Autor da dissertação.

A curva de TG não apresenta variação significativa de massa até o final do ensaio, em concordância com o esperado. O primeiro evento térmico correspondente a T_N , na faixa de $\sim 180\text{-}400^\circ\text{C}$, e que é mais evidente quando comparado com o mesmo no BFO (figura 11). Isso pode ser explicado pela adição de Ca, que pode aumentar a energia associada a esta transição de fase. Observa-se também diminuição na temperatura do evento, como foi reportado por Bushan e colaboradores [2]. Essa redução na temperatura de Néel e o aumento em T_C , como mostrado a seguir, amplia a faixa de coexistência de ambas as fases.

A figura 18 apresenta a ampliação da região de altas temperaturas na curva DTA obtida durante o aquecimento do BCFO sinterizado a 970°C , para melhor avaliação do evento térmico correspondente a T_C .

Figura 18: Ampliação da região de altas temperaturas da curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $x = 0,3$, sinterizada a 970°C , durante o aquecimento



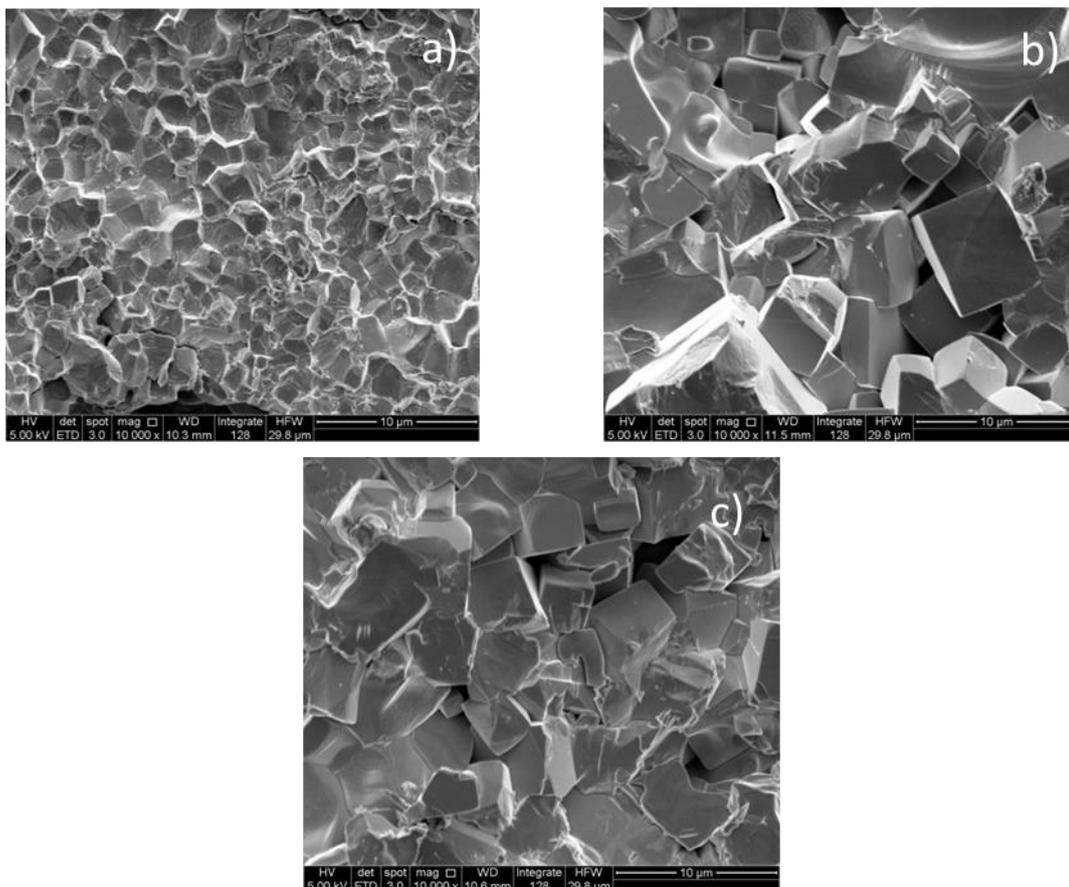
Fonte: Autor da dissertação.

O resultado obtido mostra que a T_c aumenta cerca de 10°C com a adição de $x=0,3$ Ca. Diferente do resultado obtido do BFO, o evento correspondente a transição de fase intermediária não é notada. Isso pode ter relação com a estabilização de fases que o Ca provoca no BFO, conforme detalhado nos resultados de difração de raios X.

Microscopia eletrônica de varredura

A figura 19 apresenta as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das pastilhas de BCFO sinterizadas a 970°C , e fraturadas.

Figura 19: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C e fraturadas, **a** ($x = 0,1$), **b** ($x = 0,3$), **c** ($x = 0,5$)

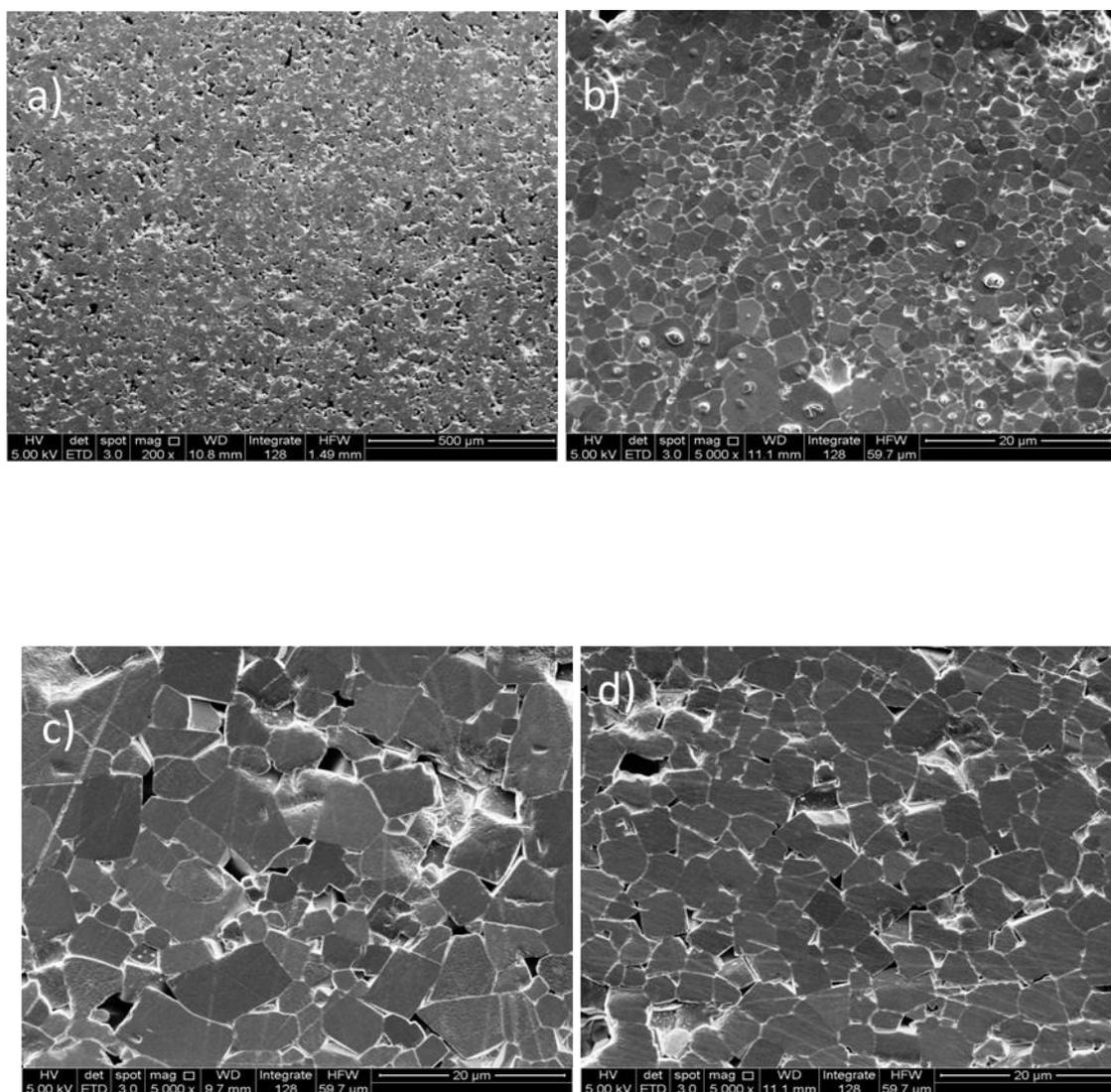


Fonte: Autor da dissertação.

As amostras de BCFO apresentam modo de fratura preferencialmente intergranular e os grãos apresentam formato cubóide. Comparando com a microestrutura do BFO (figura 13) observa-se que a introdução de Ca modificou a forma dos grãos e o modo preferencial de fratura, mesmo em pequenos teores ($x=0,1$).

A figura 20 apresenta as imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente das pastilhas de BCFO. Essas imagens correspondem às pastilhas com $x=0,1$ (a, b); 0,3 (c) e 0,5 (d). A imagem mostrada em (a) foi obtida com menor aumento, e exemplifica a microestrutura característica de todas as amostras contendo Ca. Os poros, de diferentes tamanhos, estão distribuídos aleatoriamente entre regiões densas do BCFO. Em (b) é mostrada uma imagem da mesma amostra com maior aumento, numa região mais densa. Nessa microrregião, os poros são relativamente pequenos e localizados nos contornos dos grãos poligonais.

Figura 20: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C, polidas e atacadas termicamente: **a**, **b** ($x = 0,1$), **c** ($x = 0,3$), **d** ($x = 0,5$)



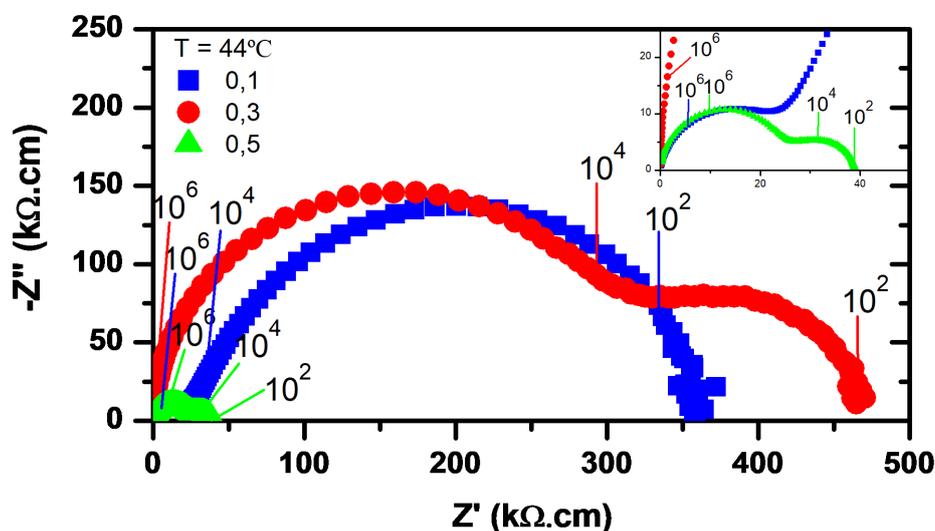
Fonte: Autor da dissertação.

As figuras 20c e 20d mostram microrregiões densas das pastilhas contendo $x=0,3$ e $0,5$, respectivamente. Os principais aspectos da microestrutura são: aumento no tamanho médio dos grãos com o aumento no teor de Ca até $x=0,3$. Os grãos, que no BFO apresentavam formato poligonal tornaram-se cubóides e com distribuição alargada de tamanho.

Espectroscopia de impedância

A figura 21 mostra, como exemplo, diagramas de impedância característicos do BCFO sinterizado pelo método convencional. Nesta figura, a parte imaginária ($-Z''$) é plotada em função da parte real (Z') da impedância. Os valores de $-Z''$ e Z' foram normalizados para as dimensões das amostras, para fins comparativos. Os números representam a frequência de relaxação (em Hz). A temperatura em que estes diagramas foram coletados foi de 44°C .

Figura 21: Diagramas de impedância das amostras de BCFO sinterizadas pelo método convencional a 970°C . Figura interna: amplificação da faixa de altas frequências



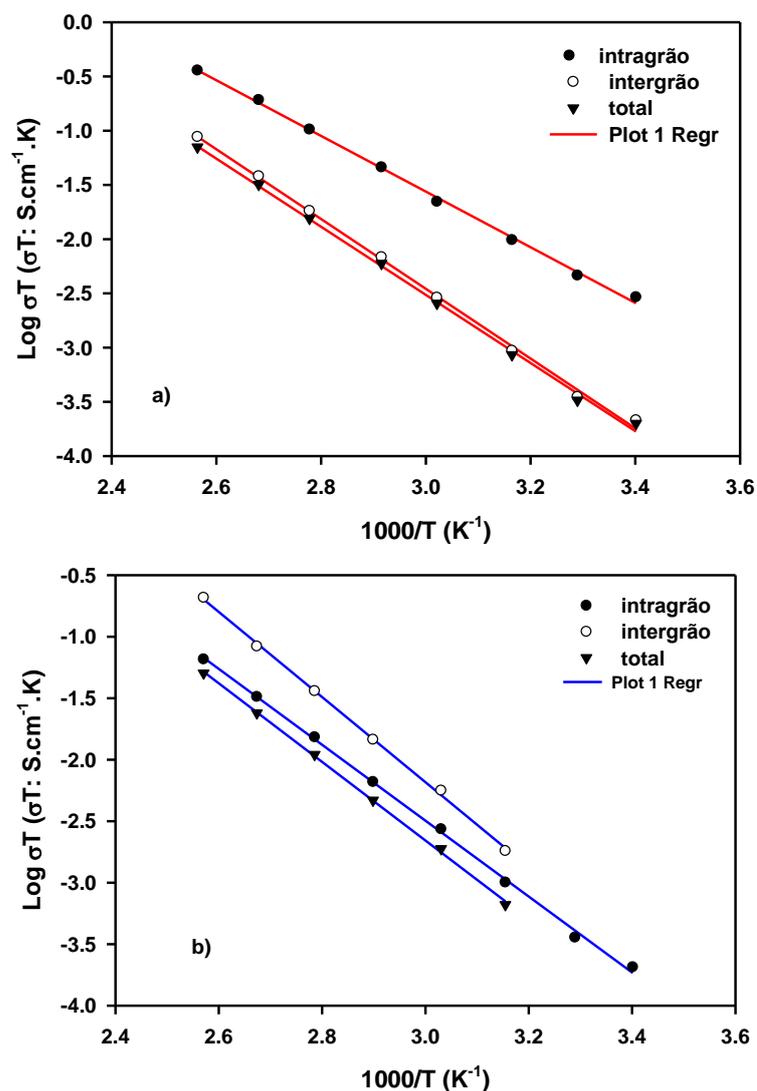
Fonte: Autor da dissertação.

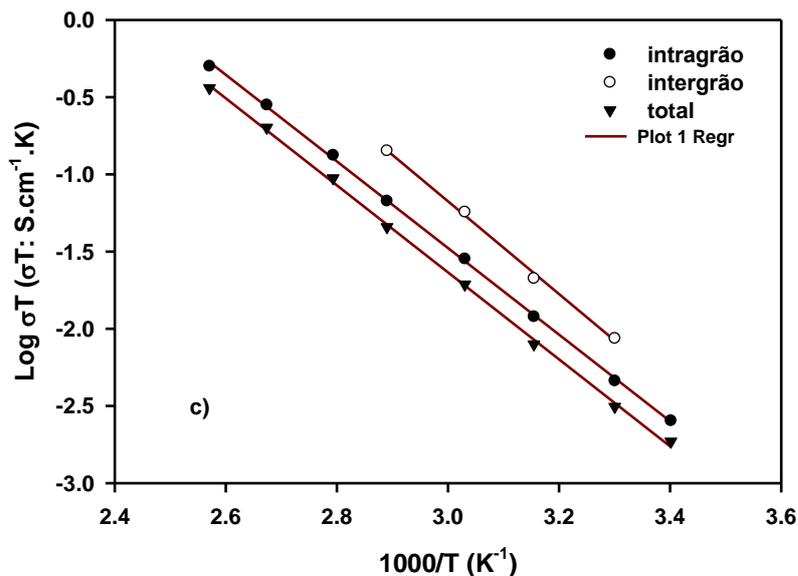
Todas as amostras de BCFO apresentaram a mesma forma do diagrama de impedância consistindo de dois arcos com origem abaixo do eixo X. Este formato é característico de condutores iônicos, para os quais o arco em altas frequências representa os efeitos resistivos e capacitivos do interior dos grãos, enquanto que em frequências mais baixas correspondem aos efeitos resistivos e capacitivos dos contornos de grão. O arco normalmente atribuído às reações que ocorrem na interface entre amostra e eletrodo (prata) não é detectado, pois o eletrodo relaxa em frequências mais baixas nas baixas temperaturas em que as medidas foram realizadas. Como mencionado, os diâmetros dos arcos representam a resistividade dos grãos (alta frequência) e dos contornos de grão (baixas frequências). A amostra que apresenta menor resistividade é aquela com

$x=0,5$. A amostra com $x=0$, ou seja, BFO, não está nesta figura devido sua resistividade ser muito elevada (figura 14).

A figura 22 mostra a dependência da condutividade elétrica das pastilhas de BCFO com o inverso da temperatura, para as composições de $x=0,1$ (a); $0,3$ (b) e $0,5$ (c).

Figura 22: Variação da condutividade elétrica do BCFO com o inverso da temperatura. a) $x=0,1$; b) $x=0,3$ e c) $x=0,5$





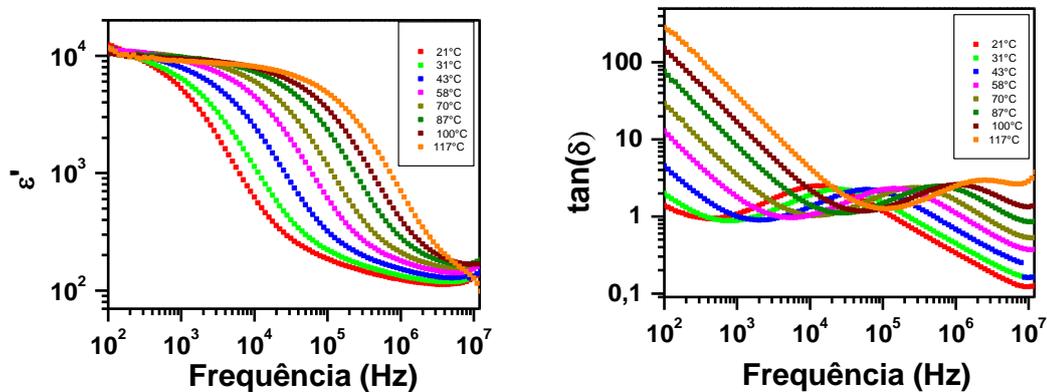
Fonte: Autor da dissertação.

A condutividade intergranular (ou intergrão) aumenta em relação à intragranular (ou intragrão), com o aumento na concentração de Ca. Este resultado sugere que a introdução do Ca^{2+} no lugar do Bi^{3+} ocorre com a formação de vacâncias de oxigênio resultando em aumento na condução iônica. Outro fator que pode também produzir o mesmo efeito é a redução na área de contornos de grão resultante do aumento no tamanho dos grãos. Os valores de energia de ativação para a condução intragranular e intergranular ficaram entre 0,55 e 0,68 eV. É importante ressaltar que os valores de energia de ativação para a condução intragrão são inferiores aos do componente intergrão, como pode ser visto pela menor inclinação dos segmentos de reta correspondentes na figura 22.

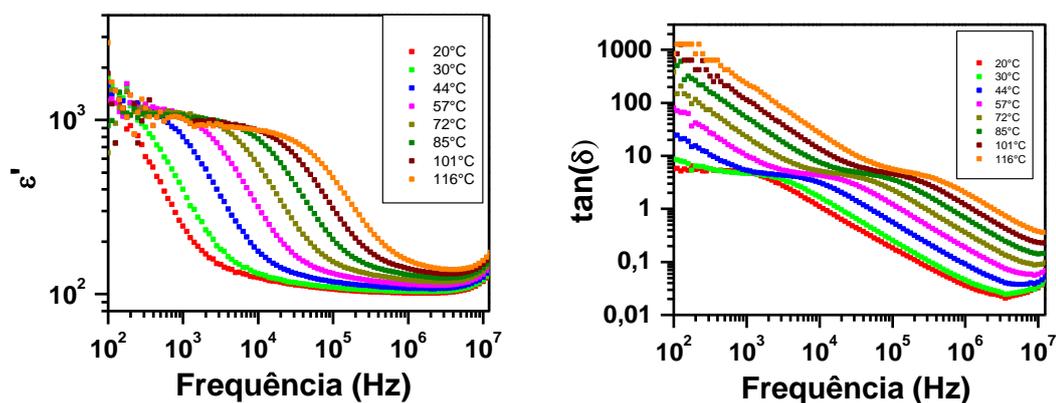
Na sequência serão mostrados os resultados das propriedades dielétricas. A figura 23 mostra os gráficos da permissividade elétrica (ϵ') e da tangente de perdas ($\tan\delta$) para as pastilhas de BCFO sinterizadas a 970°C e medidas em diversas temperaturas, em função da frequência.

Figura 23: Variação da permissividade elétrica e da tangente de perdas com a frequência das pastilhas de BCFO com $x = 0,1; 0,3$ e $0,5$. Medidas realizadas entre temperatura ambiente e 120°C

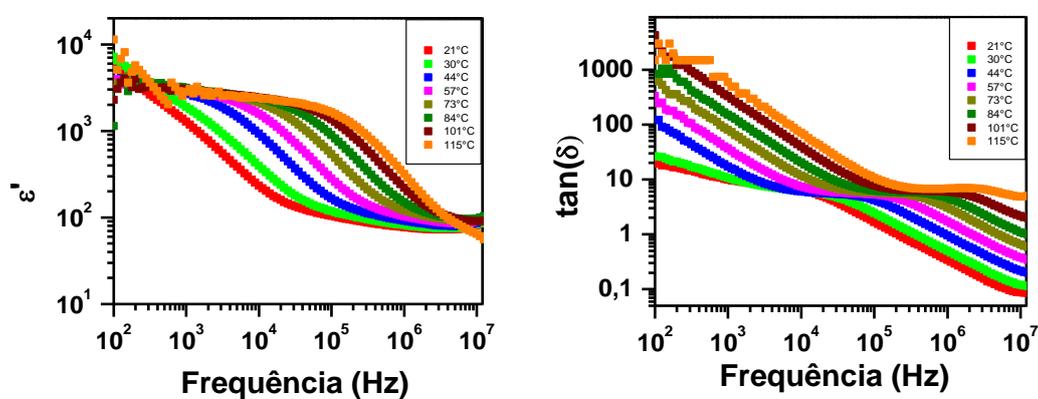
a) $x=0,1$



b) $x=0,3$



c) $x=0,5$



Fonte: Autor da dissertação.

A permissividade elétrica ϵ' do BCFO variou entre aproximadamente 10^2 e 10^4 . Maiores valores de permissividade foram encontradas para menores frequências. Para temperaturas acima de 30°C , a permissividade elétrica se mantém constante numa ampla faixa de frequência. Essa faixa se torna ainda mais ampla quanto maior for a temperatura, até uma abrupta queda. De modo geral, maiores constantes dielétricas vem acompanhada de elevados valores do fator de dissipação. Os menores valores da tangente de perda aconteceram em altas frequências ($\geq 10^6$ Hz). Não foram observadas diferenças significativas com a introdução de Ca, apesar do aumento no fator de dissipação.

4.3 Caracterização das Amostras Obtidas por Sinterização Híbrida por Micro-ondas

Neste caso, as amostras foram sinterizadas utilizando os mesmo parâmetros da sinterização pelo método convencional, para o BFO com a temperatura de sinterização de 900°C e tempo de patamar de 30 minutos e para o BCFO a temperatura de sinterização de 970°C e tempo de patamar de 1 hora. Exceto pela taxa de aquecimento, que nesta metodologia, é mais elevada. A taxa de aquecimento estimada é de $25^\circ\text{C}/\text{min}$.

Densidade aparente

Os resultados de densidade relativa para as pastilhas de BFO são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Densidade aparente relativa das pastilhas de BiFeO_3 sinterizadas em micro-ondas

BiFeO_3	d_g (%)
x = 0	74,6
x = 0	58,6
x = 0	56,5

Fonte: Autor da dissertação.

Para as amostras de BFO, em triplicata, as densidades obtidas apresentaram valores inferiores aos obtidos pelo método de sinterização convencional. Uma das amostras apresentou valor mais elevado, mas ainda assim inferior aos obtidos pelo método convencional. Isto mostra que há necessidade de um estudo mais intensificado dos parâmetros de sinterização para esta metodologia.

Os resultados de densidade relativa referentes aos BCFO são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Densidade aparente relativa das pastilhas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5$) sinterizadas em micro-ondas

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$	d_g (%)
$x = 0,1$	85,2
$x = 0,3$	83,7
$x = 0,5$	85,0

Fonte: Autor da dissertação.

As amostras apresentaram boa densidade, comparável com os valores obtidos para a sinterização convencional (tabela 5).

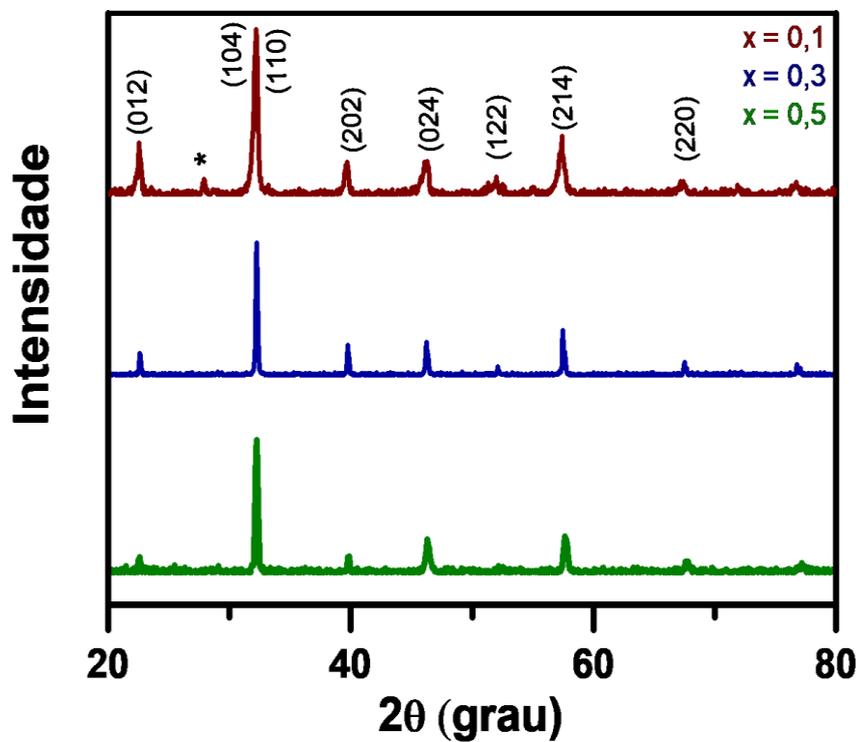
Estes resultados mostram que para as condições de sinterização deste trabalho a sinterização convencional é mais adequada ao BFO, enquanto que ambos os métodos podem ser usados para o BCFO.

Difração de raios X

A figura 24 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de BCFO obtidas por sinterização híbrida por micro-ondas.

Os difratogramas foram indexados e analisados da mesma forma aos obtidos pela sinterização convencional.

Figura 24: Difratogramas de raios X das pastilhas de BCFO sinterizadas pela técnica híbrida de micro-ondas. * $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

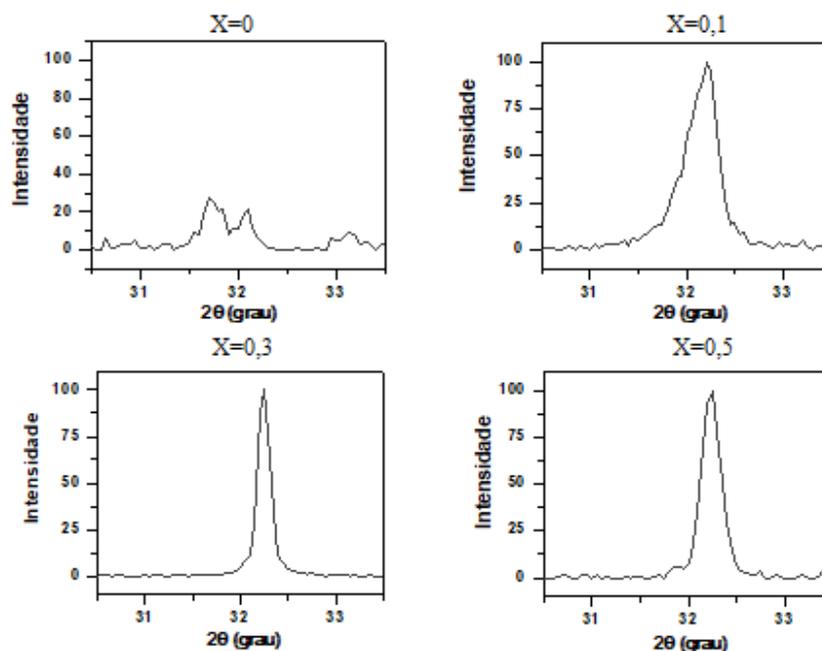


Fonte: Autor da dissertação.

A principal diferença observada nos difratogramas das pastilhas contendo teores crescentes de Ca é a redução na intensidade relativa do pico da fase indesejada, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Esta característica foi também obtida para as amostras sinterizadas pelo método convencional (figura 15) e, portanto, refere-se à introdução do Ca na estrutura cristalina do BFO e não tem aparentemente ligação com o método de sinterização.

A figura 25 apresenta uma ampliação da faixa angular de 2θ entre 30,5° e 33,5° dos difratogramas de raios X destas amostras, da mesma forma como foi feito nas pastilhas sinterizadas pelo método convencional (figura 16).

Figura 25: Difratogramas de raios X na faixa angular de 30,5° a 33,5° das amostras de BCFO obtidas por sinterização híbrida de micro-ondas



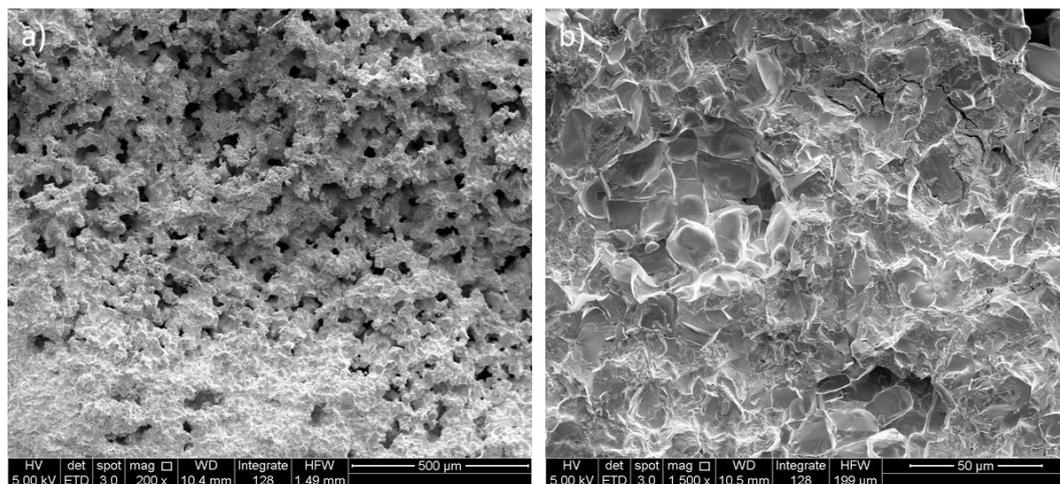
Fonte: Autor da dissertação.

A pastilha de BFO apresenta dois picos de difração no intervalo angular de 30,5° e 33,5° de baixa intensidade, mas correspondentes à mistura de fases romboédrica e cúbica. Analogamente ao que foi verificado para as pastilhas sinterizadas convencionalmente, as amostras contendo Ca apresentam um único pico de difração referente à fase cúbica.

Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 apresenta as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das pastilhas de BFO sinterizadas pela técnica híbrida de micro-ondas a 900°C, e fraturadas.

Figura 26: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas de BFO a 900°C: a) barra de aumento de 500 μm e b) 50 μm .

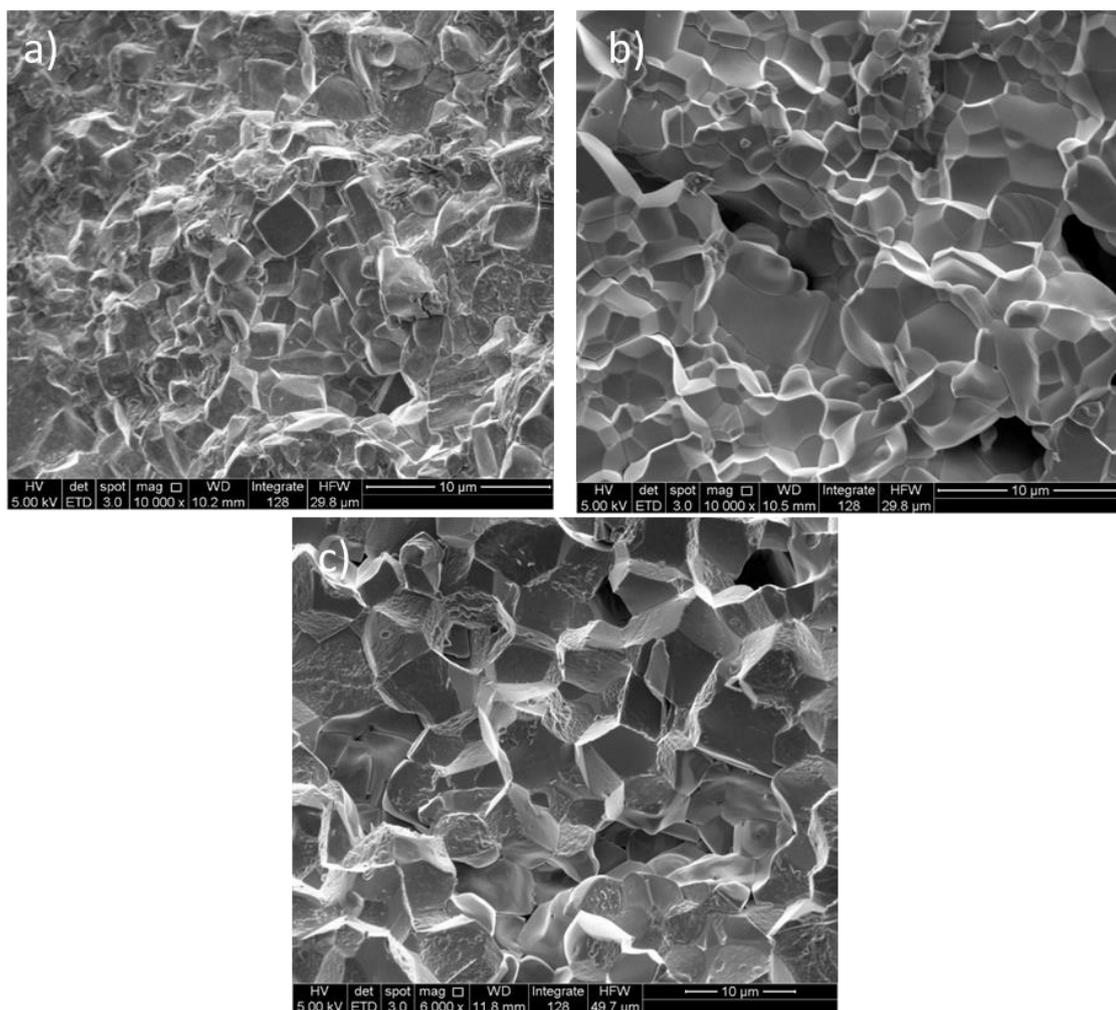


Fonte: Autor da dissertação.

A imagem mostrada na figura 26a foi obtida com menor aumento, e exemplifica a microestrutura característica do BFO, com regiões com densificação distintas. A região mais densa é exemplificada na figura 26b apresentando modo preferencial de fratura transgranular, de forma análoga ao obtido para as pastilhas sinterizadas pelo método convencional.

A figura 27 apresenta as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das pastilhas de BCFO sinterizadas pela técnica híbrida por micro-ondas e fraturadas.

Figura 27: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas a 970°C e fraturadas, **a** ($x = 0,1$), **b** ($x = 0,3$), **c** ($x = 0,5$)

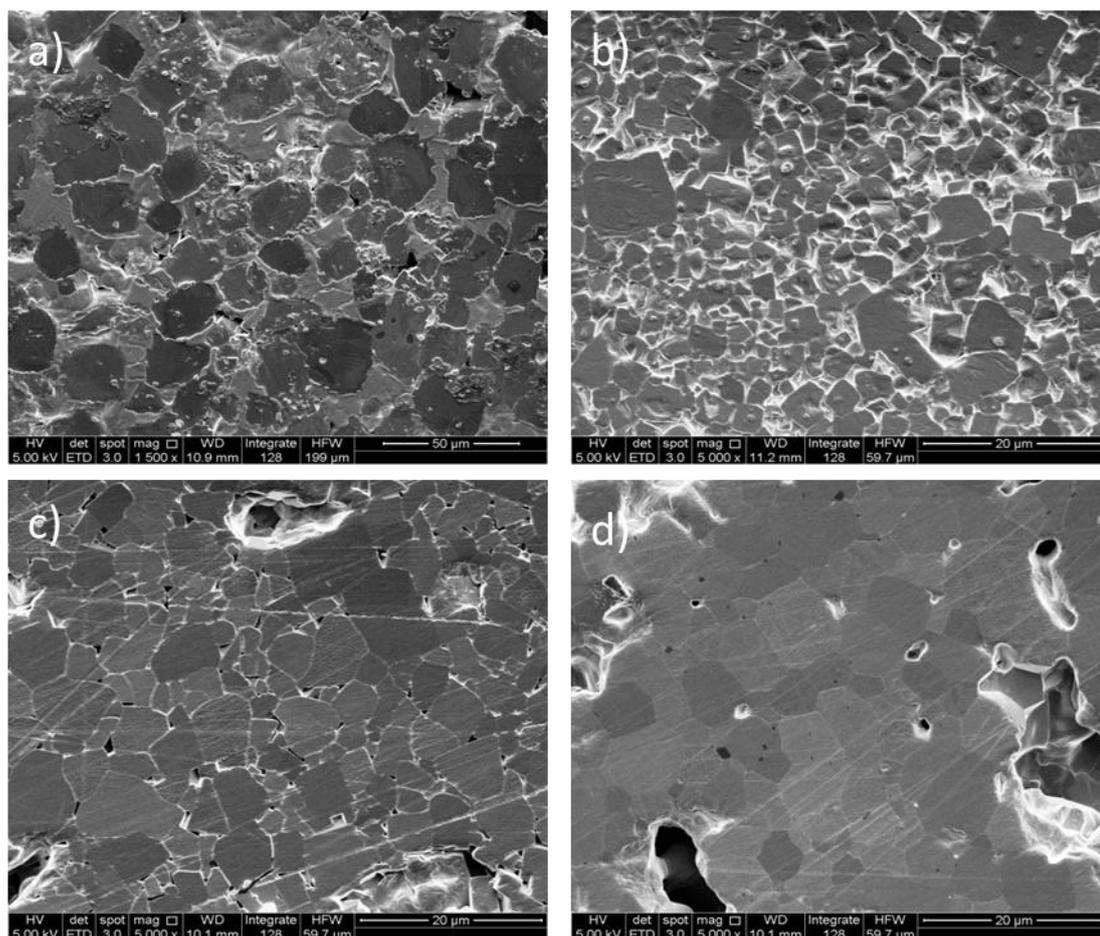


Fonte: Autor da dissertação.

Analogamente ao observado nas pastilhas sinterizadas pelo método convencional, neste caso o formato dos grãos é modificado (cubóides) com a introdução de Ca. Além disso, o modo de fratura torna-se misto, mas preferencialmente intergranular.

A figura 28 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente, das pastilhas de BFO (a) e BCFO (b-d) sinterizadas por micro-ondas. Note-se que na figura 28a (microrregião densa), a barra de aumento equivale a 50 µm, enquanto que nas figuras 28b, 28c e 28d a barra é de 20 µm.

Figura 28: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de BCFO sinterizadas por micro-ondas, polidas e atacadas termicamente: **a**($x=0$), **b** ($x = 0,1$), **c** ($x = 0,3$), **d** ($x = 0,5$)



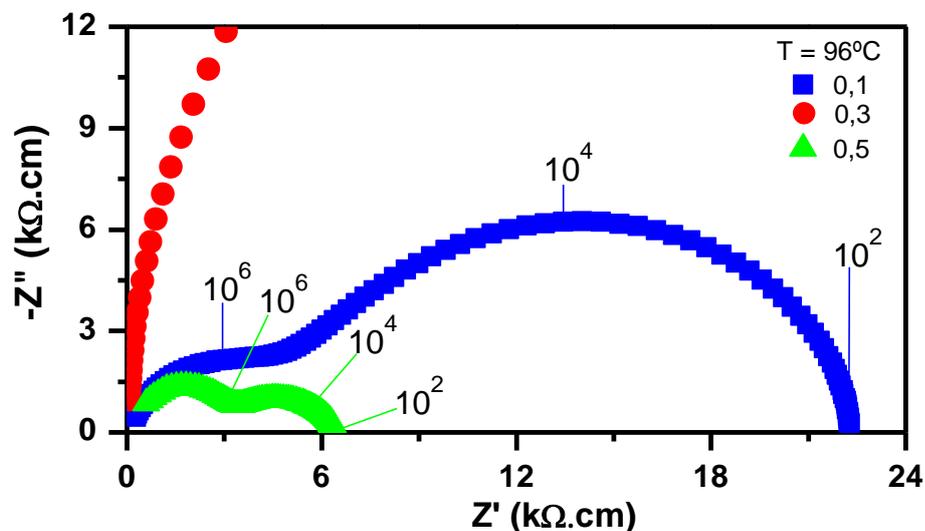
Fonte: Autor da dissertação.

As micrografias mostram, novamente, que a introdução de Ca no BFO promovem a mudança na forma dos grãos e no tamanho dos mesmos. Na figura 28b, correspondente à pastilha com $x=0,1$ Ca observa-se que a distribuição de tamanho é bastante alargada. Além disso, ocorre crescimento dos grãos com o aumento no teor de Ca de $x=0,1$ até $x=0,5$, apesar da amostra de BFO apresentar grãos expressivamente maiores que as de BCFO. Este resultado mostra que o Ca promove redução no tamanho dos grãos, mas este efeito é mais significativo para $x=0,1$. Apesar da não quantificação, observa-se que as amostras sinterizadas por micro-ondas apresentam grãos menores que aquelas sinterizadas pelo método convencional, como esperado pela maior taxa de aquecimento.

Espectroscopia de impedância

A figura 29 representa diagramas de impedância característicos do BCFO sinterizado pela técnica híbrida por micro-ondas. A temperatura em que estes diagramas foram coletados foi de 96°C.

Figura 29: Diagramas de impedância registrados a 96°C das amostras de BCFO sinterizadas pelo método híbrido por micro-ondas a 970°C

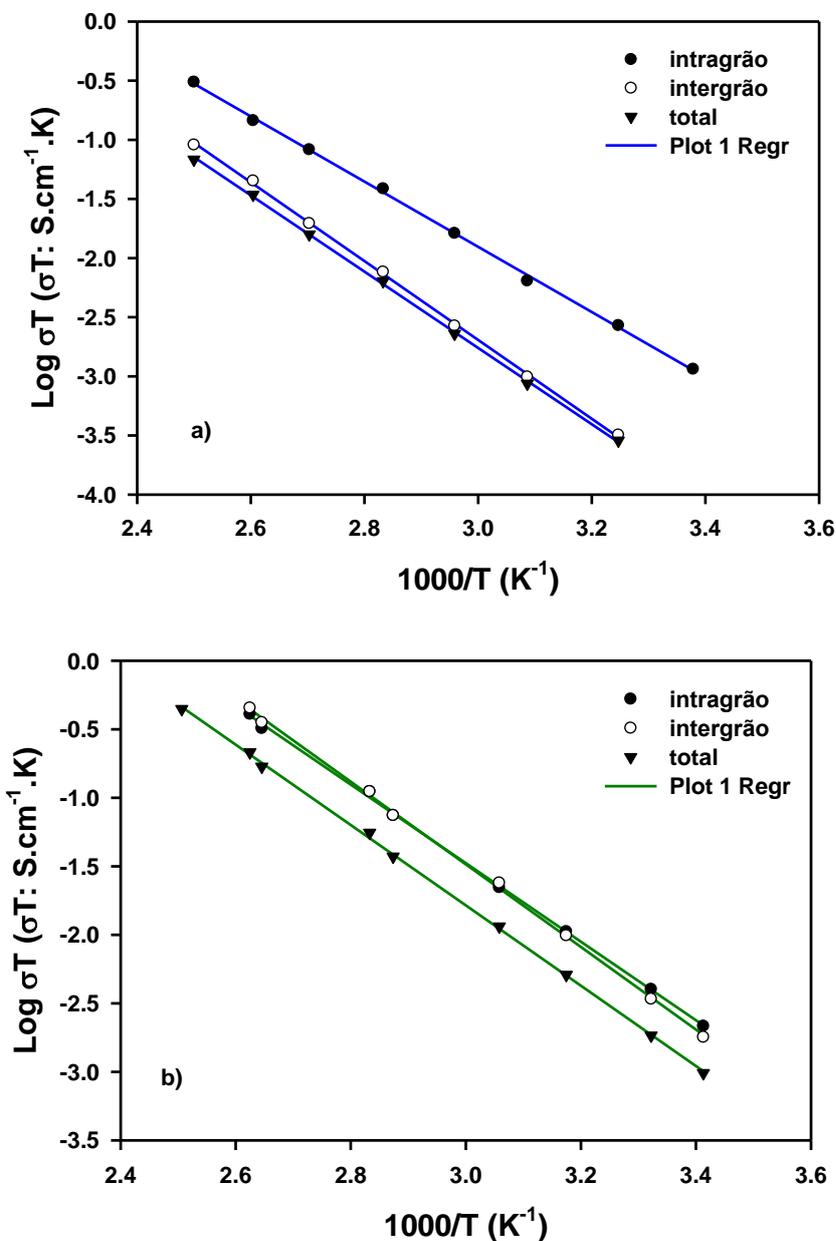


Fonte: Autor da dissertação.

Os diagramas de impedância, de modo geral, apresentam dois semicírculos, como para as amostras sinterizadas convencionalmente. Para a amostra de BFO não foi realizada a determinação da condutividade elétrica nem de suas propriedades dielétricas, devido sua baixa densidade relativa. A amostra com $x=0,3$ apresenta-se também fortemente resistiva. Isto pode ser devido a algum defeito interno, como trincas não superficiais. Dessa forma, a análise dos dados foi feita apenas para as pastilhas com $x=0,1$ e $0,5$ Ca.

A figura 30 mostra a variação dos diferentes componentes da condutividade elétrica (intragrão, intergrão e total) das pastilhas de BCFO sinterizadas por micro-ondas, contendo $x=0,1$ (a) e $0,5$ (b).

Figura 30: Variação da condutividade elétrica do BCFO com o inverso da temperatura. a) $x=0,1$ e b) $x=0,5$



Fonte: Autor da dissertação.

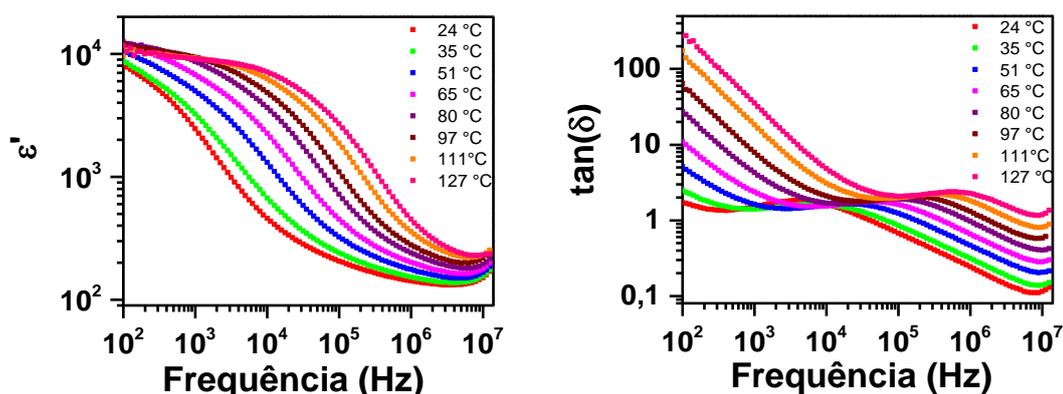
Os valores das energias de ativação para a condução estão entre 0,56 e 0,65 eV para os componentes, sendo os valores mais elevados para a condução intergrãos. Este fato é evidente nos gráficos da figura 30 pela maior inclinação dos respectivos segmentos de reta.

A figura 31 mostra os gráficos da permissividade elétrica (ϵ') e da tangente de perdas ($\tan\delta$) para as pastilhas de BCFO sinterizadas por micro-ondas e

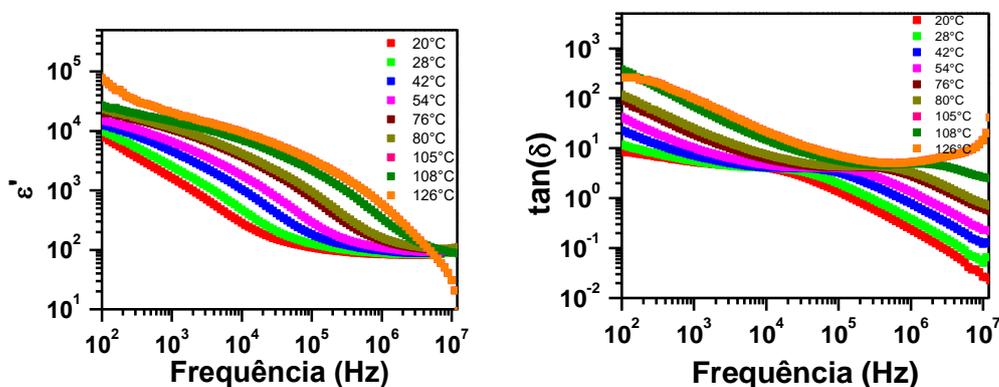
medidas em diversas temperaturas, em função da frequência. Analogamente aos resultados da condutividade elétrica, serão mostrados apenas os resultados obtidos para as amostras contendo $x=0,1$ e $0,5$.

Figura 31: Variação da permissividade elétrica e da tangente de perdas com a frequência das pastilhas de BCFO com $x = 0,1$ e $0,5$ sinterizadas por micro-ondas. Medidas realizadas entre temperatura ambiente e 130°C

a) $x = 0,1$



b) $x=0,5$



Fonte: Autor da dissertação.

Como pode ser visto, na figura 31 a permissividade elétrica varia menos com a frequência na amostra com $x=0,5$. Por outro lado, há aumento substancial na tangente de perdas com o aumento no teor de Ca. Para estas amostras, a permissividade elétrica assume valores de 10^2 até 10^4 sendo mais elevados em baixa frequência. Tanto a permissividade elétrica quanto a tangente de perdas

assumem valores mais baixos em frequências próximas a 10^6 Hz. De forma geral, estes resultados são concordantes com os dados da literatura, para amostras preparadas pelo método de reação em estado sólido. As principais diferenças podem ser atribuídas aos valores de densidade relativa, mas outros fatores também podem contribuir, tais como a presença da fase indesejada ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) e a microestrutura heterogênea tanto do BFO quanto do BCFO.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- ❖ A densificação do BFO preparado por reação em estado sólido só acontece para temperaturas de sinterização de aproximadamente 900°C. Nesta temperatura, o tempo de permanência é de 30 min. O aumento da taxa de aquecimento de 2 para 10°C/min. promoveu leve aumento (2%) na densidade relativa.
- ❖ A estrutura cristalina da mistura 1:1 entre Bi₂O₃ e Fe₂O₃, após sinterização acima de 850°C corresponde à do BiFeO₃, mesmo para uma densidade relativa de apenas 55%.
- ❖ Foram estabelecidos roteiros otimizados para a obtenção do BFO e do BCFO com base nos parâmetros de sinterização fornecendo densidades relativas maiores ou igual a 85%.
- ❖ A introdução de Ca favoreceu a estabilização da estrutura cúbica em detrimento da romboédrica no BFO, mesmo para teores relativamente pequenos ($x=0,1$ em Bi_{1-x}Ca_xFeO₃).
- ❖ A microestrutura das pastilhas sinterizadas pelos métodos convencional e híbrida por micro-ondas são semelhantes consistindo de grãos cubóides. A introdução do Ca retardou o crescimento dos grãos, ambos os métodos de sinterização são eficazes para obtenção de amostras densas.
- ❖ A introdução de Ca resultou em aumento da condutividade elétrica. As energias de ativação do processo de condução em todas as composições estudadas ficou entre 0,55 e 0,79 eV.
- ❖ A permissividade elétrica do BFO e do BCFO é dependente da frequência atingindo menor valor (~100) em aproximadamente 1 MHz. O fator de dissipação aumenta com a introdução de Ca, da mesma forma que a permissividade elétrica, que sofre variações contínuas com a concentração de Ca.

Referências Bibliográficas

- [1] BERNARDO, M. S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 53.1, p. 1-14, 2014.
- [2] BUSHAN, B.; BASUMALLICK, A.; BANDOPADHYAY, S. K.; VASANTHACHARYA, N. Y.; DAS, D. Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ nanoparticles. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.42, p. 1-8, 2009.
- [3] SCHIEMER, J.; WITHERS, R.; NORÉN, L.; LIU, Y.; BOURGEOIS, L.; STEWART, G. Detailed phase analysis and crystal structure investigation of a Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2} perovskite-related solid solution phase and selected property measurements thereof. **Chem. Mater**, v. 21, p. 4223-4232, 2009.
- [4] QUAN, C.; MA, Y.; HAN, Y.; TANG, X.; LU, M.; MAO, W.; ZHANG, J.; YANG, J.; LI, X.; HUANG, W. Effect of Nd substitution for Ca on crystal structure, optical and magnetic properties of multiferroic Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃. **J. Alloy Compd**, v. 635, p. 272-277, 2015.
- [5] THAKUR, S.; PANDEY, O. P.; SINGH, K. Influence of Ca²⁺ substitution on thermal, structural, and conductivity behavior of Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-y} (0.40 ≤ x ≤ 0.55). **J. Therm. Anal. Calorim**, v. 118, p. 225-262, 2014.
- [6] AFZAL, R. A.; PARK, K.; CHO, S.; KIM, N.; CHOI, S. R.; KIM, J. H.; LIM, H.; PARK, J. Oxygen electrode reactions of doped BiFeO₃ materials for low and elevated temperature fuel cell applications. **RSC Adv**, vol. 7, p. 47643-47653, 2017.
- [7] BALA, A.; MAJUMDER, S. B.; DEWAN, M.; CHAUDHURI, A. R. Hydrogen sensing characteristics of perovskite-based calcium doped BiFeO₃ thin films. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.44, p. 18648-18656, 2019.
- [8] DEWAN, M.; MAJUMDER, S. B. Investigations on the multifunctionality of bismuth iron oxide. **Trans Indian Inst Met**, v. 72(8), p. 2061-2072, 2019.
- [9] LIN, J.; GUO, Z.; LI, M.; LIN, Q.; HUANG, K.; HE, Y. Magnetic and dielectric properties of Ca-substituted BiFeO₃ nanoferrites by the sol-gel method, **J. Appl. Biomaterials & Functional Mater.**, v. 16 (1S), p. 93-100, 2018.

- [10] CHEN, G.; CHEN, J.; PEI, W.; LU, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, QI.; HE, Y. Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status and prospects. **Mater. Res. Bull.**, v. 110, p. 39-49, 2019.
- [11] GONÇALVES, L.F.; ROCHA, L.S. R.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Calcium doped BiFeO₃ films: Rietveld analysis and piezoelectric properties. **J. Mater Sci: Mater Electron**, v. 29, p. 784-793, 2018.
- [12] CATALAN, G.; SCOTT, J. F.; Physics and applications of bismuth ferrite. **Adv. Mater**, v. 21, p. 2463-2485, 2009.
- [13] KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: mechanisms and effects. **Physics** 2, vol. 20, 2009.
- [14] BRANKOVIĆ, Z.; GOLIĆ, D. L.; RADOJKOVIĆ, A.; ĆIRKOVIĆ, J.; PAJIĆ, D.; STANOJEVIĆ, Z. M.; XING, J.; RADOVIĆ, M.; LI, G.; BRAKOVIĆ, G. Spark plasma sintering of hydrothermally synthesized bismuth ferrite. **Proces. & Appl. Ceram.**, v. 10, p. 257-264, 2016.
- [15] GOLIĆ, D. L.; RADOJKOVIĆ, A.; ĆIRKOVIĆ, J.; DAPCEVIĆ, A.; PAJIĆ, D.; TASIĆ, N.; SAVIĆ, S. M.; POCUCA-NESIĆ, M.; MARKOVIĆ, S.; BRANKOVIĆ, G.; STANOJEVIĆ, Z. M.; BRANKOVIĆ, Z. Structural, ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ synthesized by sonochemically assisted hydrothermal and hydro-evaporation chemical methods. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 36, p. 1623-1631, 2016.
- [16] XIAN, H.; TANG, L.; MAO, Z.; ZHANG, J.; CHEN, X. Bounded magnetic polaron induced enhanced magnetism in Ca-doped BiFeO₃. **Solide State Commun.**, v. 287, p. 54-58, 2019
- [17] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Quim. Nova**, v. 36 (1), p. 123-130, 2013.
- [18] MISHRA, M.; CHUN, D. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. **Appl. Catal. A: General**, v. 498, p. 126-141, 2015.
- [19] National Library of Medicine. **PubChem**: Hematite, 28 mar. 2020. Disponível em: <pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14833>. Acesso em 15 abr. 2020.
- [20] BOER, C. B.; DEKKERS, M. J. Unusual thermomagnetic behavior of haematites: neoformation a highly spinel phase on heating in air. **Geophys. J. Int.**, v. 144, p. 481-494, 2001.

- [21] PEREIRA, A. L. J.; ERRANDONEA, D.; BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; GOMIS, O.; SANS, J. A.; GARCÍA-DOMENE, B.; MIQUEL-VEYRAT, A.; MANJÓN, F. J.; MUÑOZ, A.; POPESCU, C. Structural study of α - Bi_2O_3 under pressure. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 25, p. 475401, 2013.
- [22] National Library of Medicine. **PubChem**: Bismuth (III) oxide, 28 mar. 2020. Disponível em <pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14776>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- [23] PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemical Compounds**. McGraw-Hill, New York, 2003. p. 243.
- [24] GAO, N.; QUAN, C.; MA, Y.; HAN, Y.; WU, ZU.; MAO, W.; ZHANG, J.; YANG, J.; LI, X.; HUANG, W. Experimental and first principles investigation of the multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$: Structure, electronic, optical and magnetic properties. **Physica B**, v. 481, p. 45-52, 2016.
- [25] ERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. **Nature**, v. 442, 759-765, 2006.
- [26] CURIE Temperature. In: Wikipedia: the free encyclopedia. Disponível em: <www.en.wikipedia.org/wiki/Curie_temperature> Acesso em: 19 out 2020.
- [27] WANG, J.; NEATON, J. B.; ZHEN, H.; NARAGAJAN, V.; OGALE, S. B.; LIU, B.; VIEHLAND, D.; VAITHYANATHAN, V.; SCHLOM, D. G.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M.; WUTTIG, M.; RAMESH, R. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin films heterostructures. **Science**, v. 299, p. 1719-1722, 2003.
- [28] LU, J.; QIAO, L. J.; FU, P. Z.; WU, Y. C. Phase equilibrium of Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pseudo-binary system and growth of BiFeO_3 single crystal. **J. Cryst. Growth**, v. 318, p. 936-941, 2011.
- [29] CARRANZA-CELIS, D.; CARDONA-RODRÍGUEZ, A.; NARVÁEZ, J.; MOSCOSO-LONDONO, O.; MURACA, D.; KNOBEL, M.; ORNELAS-SOTO, N.; REIBER, A.; RAMÍREZ, J. G. Control of Multiferroic properties in BiFeO_3 nanoparticles. **Scientific Reports**, v.9:3182, p. 1-9, 2019.
- [30] JI, Y.; GAO, T.; WANG, Z. L.; YANG, Y. Configuration design of BiFeO_3 photovoltaic devices for self-powered electronic watch. **Nano Energy**, v. 64 (103909), p. 1-9, 2019.
- [31] H'MÖK, H.; AGUILAR, E. M.; GARCÍA, J. A.; ARIÑO, J. R.; MESTRES, L.; ALEMANY, P.; GALVÁN, D. H.; BELTRONES, J. M. S.; HERRERA, O.

Theoretical justification of stable ferromagnetism in ferroelectric BiFeO₃ by first-principle. **Computational Mater. Sci.**, v. 164, p. 66-73, 2019.

[32] PEREJÓN, A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A. Thermal stability of multiferroic BiFeO₃: Kinetic nature of the β - γ transition and peritectic decomposition. **J. Phys. Chem. C**, v. 118 p. 26387-26395, 2014.

[33] KUMAR, S. K.; RAMU, S.; SUDHARANI, A.; RAMANADHA, M.; MURALI, G.; VIJAYALAKSHMI, R. P. Enhanced magnetic and dielectric properties of Gd doped BiFeO₃: Er nanoparticles synthesized by sol-gel technique. **Phys. E: Low-dimens. S. and Nano**, v. 115 (113689), p.1-11, 2019.

[34] WU, H.; ZHU, X. Microstructures, magnetic, and dielectric properties of Ba-doped BiFeO₃ nanoparticles synthesized via molten salt route. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 102, p. 4698-4709, 2019.

[35] SONG, G. L.; SU, J.; YANG, H.; ZHANG, N.; CHANG, F. Modified crystal structure, dielectric properties, and magnetic phase transition temperature of Ca doped BiFeO₃ ceramic. **J. Sol-Gel Sci Technol.**, v. 85, p. 421-430, 2018.

[36] VASHISTH, K. B.; BANGRUWA, J. S.; GAIROLA, S. P.; VERMA, V. Structural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of Gd doped BiFeO₃. **Int. Ferroelectrics**, v. 194, p. 21-27, 2018.

[37] SHARMA, P.; DIWAN, P. K.; PANDEY, O. P. Impact of environment on the kinetics involved in the solid-state synthesis of bismuth ferrite. **Mater. Chem. Phys.**, v. 223, p. 171-179, 2019.

[38] CAI, W.; FU, C.; HU, W.; CHEN, G.; DENG, X. Effects of microwave sintering power on microstructure, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of bismuth ferrite ceramics. **J. Alloy. Compd**, v. 554, p. 64-71, 2013

[39] APOSTOLOV, A. T.; APOSTOLOVA, I. N.; TRIMPER, S.; WESSELINOWA, J. M. Antiferroelectricity and weak ferromagnetism in rare earth doped multiferroic BiFeO₃. **Solid State Commun.**, v. 300, p. 1-5, 2019.

[40] SUNIL KUMAR, K.; RAMANADHA, M.; SUDHARANI, A.; RAMU, S.; VIJAYALAKSHMI, R. P. Structural, magnetic, and photoluminescence properties of BiFeO₃:Er-doped nanoparticles prepared by sol-gel technique. **J. Supercond Nov Magn.**, v. 32, p. 1035-1042, 2019.

[41] LI, Z. J.; HOU, Z. L.; WEI-LI, S.; LIU, X. D.; CAO, W. Q.; SHAO, X. H.; CAO, M. S. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO₃

nanostructures for broadened microwave absorption. **Nanoscale**, v. 8, p. 10415-10424, 2016.

[42] KOZAKOV, A. T.; KOCHUR, A. G.; TORGASHEV, V. I.; GOOGLEV, K. A.; KUBRIN, S. P.; TROTSENKO, V. G.; BUSH, A. A.; NIKOLSKII, A. V. $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics: Crystal structure, phase and elemental composition, and chemical bonding from X-ray diffraction, Raman scattering, Mössbauer, and X-ray photoelectron spectra. **J. Alloy. Compd.**, v. 664, p. 392-405, 2016.

[43] CHAO-JI MA, NA LI, WEI-LI SONG. Tailoring the electrochemical behaviors of bismuth ferrite using Ca ion doping, **Frontiers in Materials**, v. 7, article 15, 2020.

[44] M. N. RAHAMAN, **Ceramic processing and sintering**, Marcel Dekker, New York, 1995

[45] MENEZES, R.R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

[46] M. N. Rahaman, **Sintering of Ceramics**, CRC Press, Boca Raton, New York, 2008.

[47] SILVA, ANGELUS GIUSEPPE PEREIRA DA, ALVES JÚNIOR, CLODOMIRO. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44 (290), p. 225-232, 1998.

[48] MENEZES, R.R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica**, v. 53, p.108-115, 2007.

[49] MASÓ, N.; WEST, A. R. Electrical properties of Ca-doped BiFeO_3 ceramics: from p-type semiconduction to oxide-ion conduction. **Chem. Mater.**, v. 24, p. 2121-2132, 2012

[50] PETRO, N. SH.; GIRGIS, B. S. Dehydration kinetics of hydrated iron oxide from dynamic thermogravimetry. **J. Thermal Anal.**, v. 34, p. 37-45, 1988.

[51] MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems**, ed. J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, USA, 1987.

[52] BAUERLE, J.E. Study of a solid electrolyte polarization by a complex admittance method, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.

[53] VARSHNEY, D.; KUMAR, A.; VERMA, K. Effect of A site and B site doping on structural, thermal and dielectric properties of BiFeO₃ ceramics. **J. Cryst. Growth**, v. 509, p. 8421-8426, 2011

[54] WUEHANG, W.; WENWEI, W.; XUEMIN, C.; LIAO, S. Preparation of nanocrystalline BiFeO₃ via a simple and novel method and its kinetics of crystallization. **J. Therm Anal Calorim**, v. 107, p. 625-632, 2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**
