

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Eduardo Azzolini Volnistem

**Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais,  
magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto  $\text{BiFeO}_3$**

Maringá  
2017

EDUARDO AZZOLINI VOLNISTEM

**Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais,  
magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto  $\text{BiFeO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Orientador(a): Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador(a): Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá  
2017

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

V927e Volnistem, Eduardo Azzolini  
Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas em nanopartículas do composto  $\text{BiFeO}_3$  / Eduardo Azzolini Volnistem. - - Maringá, 2017.  
96 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.  
Co-orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.  
Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Magnetismo. 2.  $\text{BiFeO}_3$ . 3. Criomoagem. 4. Ferroeletricidade. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Dias, Gustavo Sanguino, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. IV. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 538.3

MGC-001874

EDUARDO AZZOLINI VOLNISTEM

**EFEITOS DA CRIOMOAGEM NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
MICROESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E FERROELÉTRICAS DE NANOPARTÍCULAS DO  
COMPOSTO BiFeO<sub>3</sub>**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 10 de novembro 2017.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos  
Universidade Estadual de Maringá

---

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias  
Universidade Estadual de Maringá

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Taiana Gabriela Moretti Bonadio  
Universidade Estadual do Centro-Oeste

---

Prof. Dr. Valdirlei Fernandes de Freitas  
Universidade Estadual do Centro-Oeste e  
Programa de Pós-Graduação em Física - UEM

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumo</b>	<b>x</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 O composto $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	3
1.2 Objetivos . . . . .	8
<b>2 Desenvolvimento teórico</b>	<b>9</b>
2.1 Estrutura cristalina . . . . .	9
2.1.1 Rede cristalina . . . . .	9
2.2 Materiais Ferroelétricos . . . . .	14
2.2.1 Polarização elétrica . . . . .	15
2.2.2 Ferroeletricidade . . . . .	17
2.3 Materiais magnéticos . . . . .	18
2.3.1 A origem microscópica do magnetismo . . . . .	19
2.3.2 Interações magnéticas . . . . .	20
2.3.3 Ordenamentos magnéticos . . . . .	22
2.4 Materiais multiferroicos magnetoelétricos . . . . .	27
2.5 Materiais nanoestruturados . . . . .	31
2.5.1 Processamento de materiais nanoestruturados . . . . .	33
2.5.2 Efeitos da nanoestruturação no $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Técnicas experimentais</b>	<b>37</b>
3.1	Moagem em altas energias . . . . .	37
3.2	Criomoagem . . . . .	41
3.3	Difratometria de raio x . . . . .	42
3.4	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	47
3.5	Magnetometria de amostra vibrante . . . . .	49
3.6	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) .	50
3.7	Microscopia de força atômica . . . . .	53
3.7.1	Microscopia de força Kelvin (KFM) . . . . .	54
3.7.2	Microscopia de força de piezoresposta . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Procedimentos experimentais</b>	<b>57</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	57
4.1.1	Moagem em altas energias . . . . .	57
4.1.2	Comformação e tratamento térmico . . . . .	57
4.1.3	Criomoagem . . . . .	58
4.2	Difratometria de raio x . . . . .	58
4.3	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	59
4.4	Espectroscopia de infravermelho . . . . .	59
4.5	Microscopia de força Kelvin (KFM) . . . . .	59
4.6	Microscopia de força de piezoresposta (PFM) . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>61</b>
5.1	Caracterizações estruturais . . . . .	61
5.2	Caracterizações microestruturais . . . . .	68
5.3	Caracterizações magnéticas . . . . .	74
5.4	Caracterizações ferroelétricas . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>88</b>
	<b>Conclusões</b>	<b>88</b>
6.1	Conclusões . . . . .	88
6.2	Perspectivas . . . . .	89



# Lista de Figuras

1.1	Esquema dos ordenamentos ferroicos e suas interações. O campo elétrico $E$ , magnético $H$ e stress $\sigma$ controla a polarização elétrica $P$ , magnetização $M$ e strain $\epsilon$ , respectivamente. $P$ , $M$ e $\sigma$ são formados espontaneamente produzindo a ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade. Adaptado de [1]. . . . .	2
1.2	Diagrama de fase do composto $BiFeO_3$ . [10] . . . . .	4
1.3	Ilustração esquemática da estrutura cristalina perovskita do $BiFeO_3$ (grupo espacial $R3C$ ). Dois cristais ao longo da direção $[111]$ . [15] . . . . .	5
1.4	Estrutura cicloidal de spins presente no $BiFeO_3$ ao longo da direção $[10\bar{1}]$ . [18] . . . . .	6
2.1	Cela unitária com os parâmetros de rede $a$ , $b$ e $c$ e $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ [33] . . . . .	11
2.2	Representação das 14 possíveis redes de Bravais. [34] . . . . .	11
2.3	Ilustração das direções cristalográficas $[111]$ , $[110]$ e $[100]$ . [33] . . . . .	13
2.4	Ilustração da estrutura do tipo perovskita $ABX_3$ , com o caso particular do $CaTiO_3$ . . . . .	14
2.5	Curva de histerese ferroelétrica característica. A aplicação de um campo elétrico externo induz a movimentação das paredes de domínio dando origem ao comportamento ferroelétrico. [38] . . . . .	18
2.6	Ilustração da interação de supertroca entre dois átomos de $Mn^{2+}$ e um íon de $O^{2-}$ . [40] . . . . .	22
2.7	Ilustração dos ordenamentos magnéticos. Ordenamentos (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético. . . . .	23

2.8	Exemplo de uma histerese magnética em materiais ferromagnéticos. Os termos $M$ , $M_r$ , $M_s$ , $H$ e $H_c$ referen-se à magnetização, magnetização remanescente, magnetização de saturação, campo magnético e campo magnético coercitivo, respectivamente. . . . .	25
2.9	Ilustração esquemática dos diferentes tipo de arranjos antiferromagnéticos em uma célula cúbica. . . . .	25
2.10	As figuras apresentam mesma direção orientacional, contudo diferentes graus de ordenamento. Podemos observar que a figura (a) possui uma menor dispersão da média, definida pelo diretor, do que a figura (b). [41]	27
2.11	Representação da interação por estrição de troca. (a) O arranjo dos momentos magnéticos não geram polarização. (b) O ordenamento magnético do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ou $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ induzem uma polarização, (c) Polarização por efeito de dimerização onde a polarização surge na direção da ligação. Ilustração da Interação DM inversa. (d) Os momentos magnético não provocam o deslocamento do íon ligante. (e) A direção dos momentos de dipólo $S_i$ e $S_j$ induzem o deslocamento do íon ligante dando origem a polarização. (f) Um campo elétrico efetivo devido a correntes de spin também induz o aparecimento da polarização. Ilustração da interação por hibridização p-d dependentedo spin. (g) Sistema momento magnético e íon ligante. (h) Modulação dependente dos spins da convalência de covalência entre os orbitais d e p. (i) Polarização induzida pelo tetraedro $MX_4$ . [45] . . . . .	30
2.12	Dependência do tamanho de grão no campo coercitivo. [3] . . . . .	33
2.13	Ilustração esquemática dos métodos de processamento "Top-Down" e "Bottom-Up". . . . .	34
2.14	Dependência da magnetização em relação ao tamanho de partícula. A inserção apresentam o valores de máxima magnetização em função do tamanho das partículas. Os valores de máxima magnetização aumentam à medida que o tamanho das partículas diminuem. [53] . . . . .	36
3.1	Representação esquemática de um moinho planetário de bolas para moagem em altas energias (MAE). [54] . . . . .	38

3.2	Sistema esfera-amostra-esfera em colisão durante o processo de moagem. [55] . . . . .	39
3.3	Representação do espalhamento entre os feixes de raio X com os planos interatômicos da uma estrutura cristalina qualquer. Adaptado de [33] . .	43
3.4	Esquema de funcionamento de um difratômetro. Adaptado de [33] . . . .	43
3.5	Exemplo esquemático de um difratograma. . . . .	44
3.6	Curva de Williamson-Hall ( $B_r \cos \theta \times \sin \theta$ ) para a determinação do strain e tamanho de cristalito. [55] . . . . .	46
3.7	Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [59] . . . . .	47
3.8	Sinais provocados pela interação feixe de elétrons-amostra. Adaptada de [60] . . . . .	48
3.9	Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante. [62]	50
3.10	Exemplos de vibrações moleculares de estiramento e Torção.[65] . . . . .	51
3.11	Representação esquemática de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier. [65] . . . . .	52
3.12	Representação esquemática de um microscópio de força atômica. [66] . .	53
5.1	Resultados de difração de raio X dos pós apenas moídos e tratados termicamente à 875 °C e após os ciclos de criomoagem utilizando esferas de 10 mm. Dados coletados utilizando radiação $Cu - K_\alpha$ e monocromador. . .	63
5.2	Gráficos com os ajustes de W-H para (a) 0 h, (b) 2,5 h, (c) 17,5 h e (d) tamanho médio de cristalito e micro-strain obtidos pelo método de Williamson-Hall em função do tempo de criomoagem realizada com esferas de 10 mm. . . . .	65
5.3	Resultados de difração de raio X dos pós apenas moídos e tratados termicamente à 875 °C e após os ciclos de criomoagem utilizando esferas de 5 mm. Dados coletados utilizando radiação $Mo$ , sem monocromador. . . .	66
5.4	relação entre tamanho médio de cristalito e micro-strain, obtidos pelo método de $BiFeO_3$ e o tempo de criomoagem realizada com esferas de 5 mm.	67

5.5	Espectros de FR-IR da amostra de partida (0 h) e após 17,5 h de criomoagem realizadas com esferas de 5 mm e 10 mm. As bandas identificadas são atribuídas às ligações Fe-O. . . . .	68
5.6	Microscopia eletrônica de varredura dos pós de partida (a) 0 h e (b) distribuição de tamanho de partícula. . . . .	69
5.7	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de em pó após (a) 2,5 h, (c) 7,5 h e (e) 17,5 h de criomoagem realizada com esferas de 10 mm. (b,d,f) Ampliações das secções quadradas. . . . .	71
5.8	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $BiFeO_3$ em pó após (a) 2,5 h, (c) 7,5 h e (e) 17,5 h de criomoagem realizada com esferas de 10 mm. (b,d,f) Ampliações das secções quadradas. . . . .	73
5.9	Evolução das histereses magnéticas com o tempo de criomoagem para a amostra moída com esferas de 10 mm. Inserções: (i) Valores de magnetização remanescente e tamanho médio de cristalito e (ii) valores de magnetização a 15 kOe ( $M_{15}$ ) e tamanho de cristalito. . . . .	75
5.10	Evolução da histerese magnética com o tempo de criomoagem para a amostra moída com esferas de 5 mm. Inserções: (i) Valores de magnetização remanescente e tamanho médio de cristalito e (ii) valores de magnetização a 15 kOe ( $M_{15}$ ) e tamanho de cristalito. . . . .	77
5.11	Primeira parte das curvas de histerese magnética para as amostras processadas com esferas de 10 mm. Observa-se o aparecimento da componente não-linear a partir de 2,5 h de criomoagem. Inserções: (i) Valores de magnetização remanescente e tamanho médio de cristalito e (ii) valores de magnetização a 15 kOe ( $M_{15}$ ) e tamanho de cristalito. . . . .	78
5.12	Ilustração esquemática de meia cicloide de spins (32 nm). As setas em roxo representam a magnetização resultante de cada domínio magnético na qual verifica-se que as componentes em y da magnetização não se cancelam. . . . .	82
5.13	Ajustes das curvas de $M \times H$ com a equação de Langevin ajustes referentes a contribuição ferromagnética e antiferromagnética para amostra processada por criomoagem com esferas de 10 mm. . . . .	84

5.14	Ajustes das curvas de $M \times H$ com a equação de Langevin para a contribuição ferromagnética e antiferromagnética das amostra processada por criomoagem com esferas de 10 nm. . . . .	85
5.15	Imagens obtidas por microscopia de força kelvin (KFM) (a) sem a aplicação de campo elétrico, (b) com a aplicação de +8 V e (c) após remover o campo elétrico. . . . .	86
5.16	Imagens (a) de deflexão por microscopia de força atômica, (b) de fase com a aplicação de +10 V e (c) de fase com a aplicação de -10 V obtido por microscopia de força de piezoresposta. . . . .	87

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de maneira decisiva para a realização desta dissertação de Mestrado.

- Aos meus pais, pelo apoio incondicional ao longo destes anos.
- À minha namorada Jéssica Carvalho Santos por todo apoio, incentivo, compreensão e companheirismo.
- ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, sou grato pela dedicação na orientação, pelas inúmeras conversas, pela paciência.
- ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias, sou grato por todo o conhecimento transmitido bem como todo o apoio profissional e pessoal durante essa caminhada.
- a todos os amigos e colegas do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) do DFI-UEM que contribuíram direta ou indiretamente.
- ao Daniel de Matos Silva, por toda sua colaboração na montagem dos experimentos bem como medidas magnéticas.
- a todos os funcionários do DFI-UEM.
- ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia.
- à Capes (Procad), CNPq, e UEM pelo apoio financeiro.

# Resumo

No presente trabalho, foram sintetizadas amostras de  $BiFeO_3$  por meio do método de criomoagem em moinho de altas energias com esferas de 10 e 5 mm. As caracterizações estruturais revelaram que o processo é capaz de induzir altos índices de micro-deformações nas partículas ( $\approx 1\%$ ) além de uma drástica redução no tamanho médio de cristalito ( $\approx 30$  nm) atribuído aos processos de quebra provocados pelo choque entre as esferas e as partículas para ambos os diâmetros de esferas após 17,5 h de criomoagem. A microestrutura revela agregados formados por nanopartículas para tempos menores (2,5 h de criomoagem) com esferas e uma estrutura mais compacta provocadas pelas deformações para tempos maiores. As medidas magnéticas mostram uma grande mudança de comportamento magnético para ambos os diâmetros de esferas e também um considerável aumento dos valores de magnetização à um campo magnético de 15 kOe de 0,101 para 0,432 emu/g após 10 h de criomoagem com esferas de 10 mm e de 0,101 para 0,435 logo após 2,5 h de moagem, além de um aumento nos valores de magnetização remanescente. As mudanças nas respostas magnética foram atribuídas à uma combinação entre altos valores de micro-deformações e pequeno tamanho de cristalitos provocando a quebra da cicloide de spins. Por fim, medidas de microscopia de força Kelvin e de piezoresposta comprovaram o caráter ferroelétrico das partículas por meio da inversão da polarização.

**Palavras-Chaves:**  $BiFeO_3$ , Magnetismo, Criomoagem.

# Abstract

In the present work,  $BiFeO_3$  samples were synthesized using cryomilling technique with 10 and 5 mm balls. The structural characterization revealed that the process is capable of inducing high indexes of micro-strain ( $\approx 1\%$ ) besides a drastic reduction in the average size of crystallite ( $\approx 30$  nm) attributed to the processes of breaking caused by the crash between the balls and the particles for the two ball diameters after 17.5 h of cryomilling. The microstructure reveals aggregates formed by nanoparticles for shorter times (2.5 h) with spheres and a more compact structure caused by deformations because of longer times. The magnetic measurements show a great change of magnetic behavior for both ball diameters and also a considerable increase of the magnetization values to a magnetic field of 15 kOe of 0,101 for 0.432 emu/g after 10 h of cryomilling with 10 mm balls and from 0.101 to 0.435 logo after 2.5 h of cryomilling, in addition to an increase in the remanent magnetization values. The changes in magnetic responses were attributed to a combination of high values of micro-strain and small crystallite size braking the spin cycloid. Finally, measurements of Kelvin force microscopy and piezoresponse proved the ferroelectric confirmed the ferroelectric response of the particles by reversing polarization.

**Keywords:**  $BiFeO_3$ , Magnetism, Cryomilling.

# Capítulo 1

## Introdução

Nas últimas décadas, os estudos e o desenvolvimento de novos materiais vem sendo de extrema importância para o avanço da ciência e tecnologia. Algumas propriedades de materiais, tais como ferroeletricidade (polarização espontânea), ferro/antiferromagnetismo (magnetização espontânea) e ferroelasticidade vem sendo exploradas e empregadas na produção de dispositivos com aplicações em diversas áreas que vão desde segurança, entretenimento e comunicação, até o processamento de informação, armazenamento de dados, entre outras. Os materiais multiferroicos compõem uma classe específica de materiais que tem despertado a atenção da comunidade científica devido a presença de duas ou mais ordens ferroicas em uma mesma fase. Tal característica os tornam interessantes para produção de dispositivos denominados dispositivos multifuncionais e o entendimento dessas propriedades, interações e suas origens físicas é de extrema importância. Além da coexistência das ordens ferroicas, pode-se encontrar, em alguns casos uma interação entre elas. Como um exemplo clássico de aplicação dos multiferroicos podemos citar os materiais piezoelétricos, muito utilizados na produção de dispositivos sonares em que ondas sonoras são convertidas em sinais elétricos. No caso das interações entre ferroeletricidade e ferro/antiferromagnetismo, a aplicação de um campo elétrico,  $\vec{E}$ , gera uma magnetização  $\vec{M}$  e o oposto também ocorre, ou seja, a aplicação de um campo magnético  $\vec{H}$  gera uma polarização espontânea. Esse tipo de interação é conhecida como acoplamento magnetoelétrico. A figura 1.1 apresenta um esquema dos ordenamentos ferroicos e as interações entre si [1].

Esse tipo de acoplamento possui um potencial de impacto ímpar na construção de

deses materiais, a comunidade científica vem se interessando cada vez mais por efeitos/melhora nas propriedades ferroicas relacionadas com efeitos de dimensões (filmes finos, nanopartículas, entre outros). Já se sabe há muito tempo que grande parte das propriedades dos sólidos são dependentes de sua microestrutura e que, por sua vez, depende da composição química, arranjo atômico e tamanho. Os materiais nanoestruturados, são materiais cuja microestrutura se encontra em nanoescala (tamanho de grão ou partícula  $<100\text{nm}$ ) [3]. A variação do tamanho de grão pode alterar consideravelmente as propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas dos sólidos. Portanto, do ponto de vista de aplicações tecnológicas, a investigação de materiais multiferroicos nanoestruturados se faz necessária. Em vista do grande potencial dos materiais multiferroicos, alguns compostos com essa característica têm ganhado destaque no cenário científico. O composto  $\text{BiFeO}_3$  (Ferrita de Bismuto) é um material multiferroico magnetoelétrico amplamente estudado desde a década de 70 e vem se apresentando como um grande candidato para diversas aplicações. Complementarmente, a nanoestruturação desse composto conduz a expressivas mudanças nas propriedades ferroelétricas [4, 5] e ferromagnéticas [6, 7] fortalecendo ainda mais seu potencial.

## 1.1 O composto $\text{BiFeO}_3$

A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) é um dos poucos materiais multiferroicos magnetoelétricos que apresenta comportamento ferroelétrico e antiferromagnético a temperatura ambiente. Suas temperaturas de transição de fases magnética (temperatura de *Néel*) e ferroelétrica (temperatura de Curie) são de aproximadamente  $370\text{ }^\circ\text{C}$  e  $820\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente [8]. A presença dessas duas ordens ferroicas à temperatura ambiente faz do  $\text{BiFeO}_3$  um dos mais promissores para aplicações na construção de dispositivos eletrônicos. A seguir, faremos uma revisão bibliográfica contendo as origens dos estudos e os principais resultados obtidos até o presente momento a respeito desse composto.

Os estudos do  $\text{BiFeO}_3$  foram iniciados na década de 60. Esse material é normalmente obtido por uma mistura de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Em 1959, Morozov e colaboradores [9] realizaram um estudo da formação do  $\text{BiFeO}_3$  por meio da mistura de óxidos de bismuto(III) e ferro (III) que foi sendo aprimorado e culminou

no diagrama de fases reportado por Palai *et al.* [10], e que é apresentado na figura 1.2.

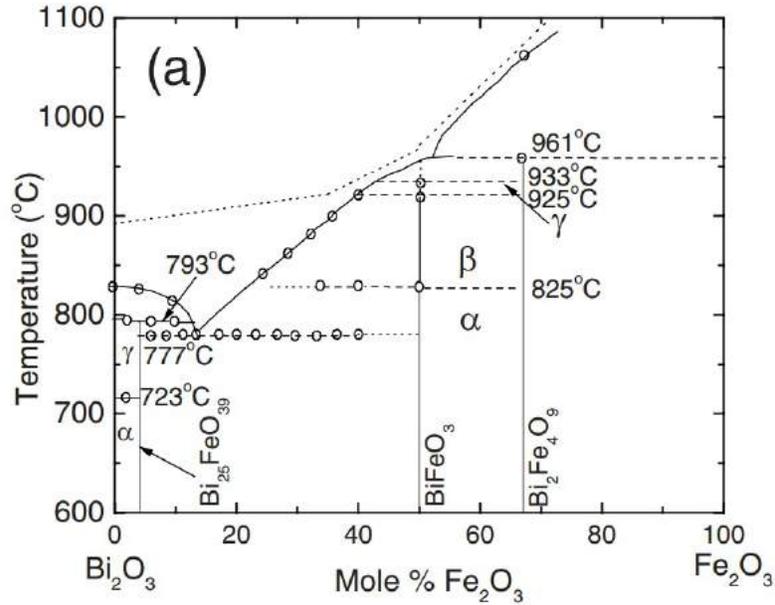


Figura 1.2: Diagrama de fase do composto  $BiFeO_3$ . [10]

A formação da ferrita de bismuto, como adiantado acima, pode ser realizada a partir da mistura de  $Bi_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  à aproximadamente  $825\text{ }^\circ C$ . No diagrama de fases observa-se que à temperatura de aproximadamente  $730\text{ }^\circ C$  há a formação de uma outra fase, a selenita ( $Bi_{25}FeO_{39}$ ). Segundo Valante e colaboradores [11] a formação da fase selenita com grandes concentrações de íons  $Bi^{3+}$  provoca a formação de outra fase, o  $Bi_2Fe_4O_9$ . Desta forma, mesmo com a utilização de óxidos com alto grau de pureza a obtenção do  $BiFeO_3$  ainda se mostra um desafio, com inúmeros trabalhos voltados à sua síntese [12]. Com relação a estrutura cristalina, o  $BiFeO_3$  possui estrutura do tipo perovskita ( $ABO_3$ ) com simetria romboedral distorcida e grupo espacial  $R3c$  conforme verificado por Moreau e colaboradores [13] em estudos usando difração de raios X e nêutrons. Além disso, Bhide e Multani [14] reportaram a distorção do octaedro causado pela interação entre os íons de ferro. A estrutura do  $BiFeO_3$  está representada na figura 1.3

O comportamento ferroelétrico do  $BiFeO_3$  monocristalino foi comprovado por Teague e colaboradores [16] em medidas de histerese ferroelétrica à temperaturas criogênicas quando reportaram uma polarização remanescente em torno de  $6\text{ }\mu C\text{ cm}^{-2}$ . O baixo valor

propriedades do material.

## 1.2 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho de mestrado com base nos desafios acima expostos são descritos brevemente a seguir:

- Obtenção do composto  $BiFeO_3$  monofásico por meio da técnica de moagem em altas energias e da técnica de sinterização rápida seguida por choque térmico;
- Implementação da técnica de moagem à temperaturas criogênicas (criomoagem) por meio da construção de uma célula de moagem refrigerada para moinhos de bolas do tipo planetário;
- Criomoagem do pó de BFO com a utilização de nitrogênio líquido como agente refrigerante;
- Caracterização estrutural e microestrutural do  $BiFeO_3$  obtido por meio da criomoagem;
- Correlação entre estrutura e microestrutura com as propriedades magnéticas e ferroelétrica do BFO obtido por criomoagem.

# Capítulo 2

## Desenvolvimento teórico

### 2.1 Estrutura cristalina

Em geral, os sólidos podem ser classificados de acordo com o arranjo dos átomos que os constituem. Se os átomos ou íons estão ordenados periodicamente, ou seja, apresentam um ordenamento de longo alcance são classificados como sólidos cristalinos. Um grupo de átomos que está organizado em um determinado arranjo entre si formam uma base. Materiais como metais, cerâmicas e alguns polímeros tendem a se solidificar em uma estrutura cristalina [33], que por definição, é o conjunto da base com uma rede que determina as posições atômicas chamada de rede cristalina. Nessa classe de sólidos, grande parte de suas propriedades, como propriedades mecânicas, ópticas, elétricas ou magnéticas, estão diretamente ligadas com a disposição espacial dos átomos ou íons. Desta forma, o estudo desses arranjos atômicos, ou ainda, das estruturas cristalinas, é de extrema importância para a investigação e explicação de diversos fenômenos físicos apresentados pelo material. A seguir será feita uma revisão de alguns tópicos relacionados à estrutura cristalina.

#### 2.1.1 Rede cristalina

Para melhor descrever uma estrutura cristalina, utiliza-se da ideia de redes cristalinas. Uma rede cristalina é composta por uma série de pontos organizados de forma periódica e tridimensional no espaço. Os cubos ou paralelepípedos formados por esses

pontos são chamados de cela unitária, onde os átomos se localizam. Uma cela unitária, uma vez que se repete por toda a rede, contém toda a informação espacial do sistema. Para uma classificação e descrição completa dos materiais cristalinos, alguns parâmetros se fazem necessários.

### Parâmetro de rede, simetrias e redes de Bravais

Para descrever a geometria e o tamanho de uma cela unitária, é preciso definir parâmetros conhecidos como parâmetros de redes. Os parâmetros de rede são os parâmetros que fornecem toda a informação para a concepção da cela unitária. Por via de regra, seis são os parâmetros necessários para a descrição da cela unitária. Os parâmetros de rede,  $a$ ,  $b$  e  $c$  (comprimento das arestas da cela unitária) e o ângulo entre eles ( $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ ) determinam a cela unitária, figura 2.1. De acordo com Bravais, os átomos que ocupam a cela unitária podem formar 7 tipos diferentes de simetrias de acordo com esses parâmetros. A tabela 2.1 apresenta as classificações das estruturas em relação aos parâmetros de rede. Além disso, levando em conta os pontos que formam a base, as células podem ser arranjadas em 14 formas diferentes, figura 2.2, incluindo as 7 simetrias citadas, denominadas redes de Bravais [34].

Tabela 2.1: Relação entre parâmetros de redes e as 7 simetrias das estruturas cristalinas. Adaptado de [33]

Estrutura	Eixos	Ângulo entre eixos
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Romboedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq 90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

cristalográfica em que são medidas. Para isso, emprega-se o sistema de referência proposto por Miller em 1893. Miller propôs um sistema baseado em índices  $(hkl)$  que ficaram conhecidos como índices de Miller para localizar direções e planos cristalográficos. Para a determinação das direções e planos cristalográficos, uma série de passos podem ser seguidas para facilitar a compreensão e determinação dos índices de Miller. Iniciando com a determinação das direções cristalográficas, os seguintes passos podem ser seguidos [33]:

- Definir um vetor que passe pela origem do sistema de coordenadas;
- Determinar o comprimento da projeção do vetor sobre os eixos do sistema de coordenadas em termos das dimensões da cela unitária  $(a, b \text{ e } c)$ ;
- Os valores das três projeções são multiplicados por um fator em comum com o propósito de obter os menores valores inteiros possíveis.
- Os três valores devem ser representados entre colchetes da seguinte forma:  $[uvw]$ ;
- No caso do uso de coordenadas negativas, uma barra deve ser acrescida logo acima do índice negativo. Ex:  $[1\bar{1}1]$ .

Um exemplo das direções  $[111]$ ,  $[110]$  e  $[100]$  é apresentado na figura 2.3.

No caso da determinação dos planos cristalinos, podemos adotar um procedimento semelhante ao da determinação das direções. Seguem os passos:

- Obter os pontos onde o plano cruza os parâmetros  $a, b \text{ e } c$  com a ressalva de que se o plano interceptar a origem, a origem do sistema de coordenadas deve ser transladada;
- Calcular os recíprocos desses valores;
- Obter valores inteiros por meio de multiplicação ou divisão por um fator comum;
- Os três valores devem ser representados entre parênteses da seguinte forma:  $(ABC)$ ;
- Assim como nas direções, no caso do uso de coordenadas negativas, uma barra deve ser acrescida logo acima do índice negativo.

reversibilidade da polarização, piezoelectricidade, propriedades ópticas, piroelectricidade e propriedades dielétricas não lineares, os materiais ferroelétricos possuem um grande potencial para aplicação na indústria eletrônica, como na construção de dispositivos piroelétricos, transdutores, sensores, sonares para indústria marítima, além da construção de memórias não voláteis. Visto que a polarização é o termo chave para a compreensão do comportamento físico dos materiais ferroelétricos, vamos abordar brevemente sua teoria a seguir.

### 2.2.1 Polarização elétrica

As interações entre campos eletromagnéticos e a matéria podem ser descritas pelas equações de Maxwell.

$$\nabla \times \vec{D} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.4)$$

Dessas equações decorre diretamente que se um determinado material está sob a ação de um campo eletromagnético, apresenta quatro grandezas,  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{H}$  e  $\vec{B}$ , sendo elas o campo elétrico, deslocamento elétrico, campo magnético e indução magnética [36]. Embora as equações de Maxwell sejam suficientes para descrever todas as interações campo-matéria, a origem de fenômenos como a polarização elétrica e até mesmo a ferroelectricidade não podem ser explicadas. Em sólidos, tais fenômenos podem depender tanto de fatores intrínsecos como o arranjo cristalino ou molecular do material em questão, ou ainda de fatores externos como temperatura e pressão. Em metais, se aplicarmos um campo elétrico estático e uniforme poderemos verificar um acúmulo de cargas na superfície. Tal efeito não ocorre ao submetemos um material dielétrico ao mesmo campo. Nos

dielétricos, como os elétrons e íons não estão totalmente livres para se moverem para a superfície, a aplicação de um campo elétrico promove uma separação entre os portadores de cargas, conhecida como polarização  $\vec{P}$ . Macroscopicamente, a polarização pode ser interpretada como a soma dos momentos de dipolo em um determinado volume [36].

$$\vec{p} = \frac{\vec{P}}{V} \quad (2.5)$$

sendo  $\vec{p}$  são os momentos de dipolos microscópicos presentes na amostra e, para uma distribuição qualquer de cargas pode ser calculado por:

$$\vec{p} = \int_v \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Quando polarizado, um material produz um campo elétrico composto pelos campos gerados pela densidade superficial de carga de polarização e pela densidade volumétrica de carga de polarização, sendo que a primeira refere-se à polarização na superfície, e a segunda, à homogeneidade dos momentos dentro do material. Nota-se que o deslocamento elétrico pode ser definido pela polarização e das equações de Maxwell concluímos que:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (2.7)$$

e percebe-se, então, que um campo externo ( $\vec{E}$ ) aplicado provoca uma polarização em um material dielétrico.

Além do conceito de polarização, os mecanismos pelos quais ela ocorre apresentam relevância no estudo dos ferroelétricos. Se considerarmos um campo pouco intenso, podemos dizer que existem 3 mecanismos de polarização predominantes. São eles: Polarização eletrônica, relacionada ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo; a polarização iônica ou atômica, consequência do deslocamento entre íons e moléculas; e a polarização orientacional relacionada com o alinhamento dos dipolos permanentes do material. Se considerarmos a aplicação de campos intensos, outro tipo de polarização (Polarização interfacial) deve ser levado em conta [36]. A polarização interfacial é o realocamento de portadores de carga como resultado do campo elétrico aplicado seja na

superfície ou no contorno dos grãos que compõe o material. Desta forma, temos que a polarizabilidade total de um material é a soma de todos os tipos de polarização citadas acima [36]. Ou seja:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (2.8)$$

sendo  $\alpha_e$ ,  $\alpha_i$ ,  $\alpha_o$  e  $\alpha_d$  as polarizações eletrônica, interfacial, orientacional e de deslocamento, respectivamente.

### 2.2.2 Ferroeletricidade

Como citado anteriormente, a principal característica da ferroeletricidade é a reversibilidade da polarização espontânea por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Esse fenômeno possibilita obter a curva que é característica dos ferroelétricos, conhecida como histerese ferroelétrica (figura 2.5) [37]. Quando aplicado um campo elétrico oscilante (AC) em um material ferroelétrico, observamos um comportamento não linear, diferentemente de um dielétrico comum. A polarização aumenta com a aplicação do campo até atingir uma polarização de saturação ( $P_s$ ) na qual todos os dipolos estão alinhados na mesma direção do campo. Ao diminuir o campo aplicado, a polarização diminui até a completa remoção do campo, em que se observa uma polarização remanescente ( $P_r$ ), ou seja, ao remover o campo externo ainda há um resíduo de polarização. Já a quantidade de campo necessária para remover  $P_r$  é conhecida por campo coercitivo ( $E_c$ ) [36]. Ao inverter o campo elétrico aplicado, o ciclo de histerese se fecha. De forma a minimizar a energia dos cristais, os momentos de dipolos tendem a se organizar em regiões conhecidas como domínios ferroelétricos (figura 2.5). Se o campo aplicado é suficientemente intenso para mover as paredes de domínios obtêm-se uma polarização resultante que é observada na curva de histerese (figura 2.5).

Quanto à origem da ferroeletricidade nos cristais ferroelétricos, tem-se que esse se dá, ou pelo arranjo atômico dos íons na estrutura cristalina, que pode depender da sua posição ou ainda do ordenamento de cargas de múltiplas valências, ou ainda a ferroeletricidade surge como resultado de uma frustração magnética (ordenamento particular de spins), como no caso do  $TbMnO_3$ . Dentre os cristais ferroelétricos mais estudados

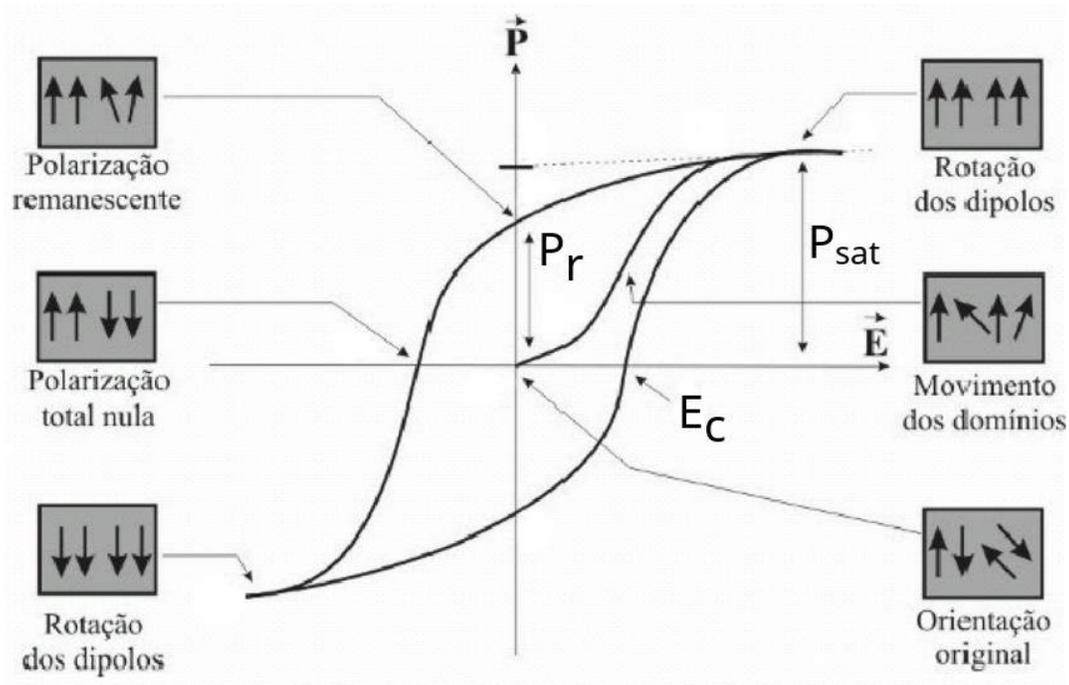


Figura 2.5: Curva de histerese ferroelétrica característica. A aplicação de um campo elétrico externo induz a movimentação das paredes de domínio dando origem ao comportamento ferroelétrico. [38]

estãos os de estrutura Perovskita. No caso em que a ferroeletricidade é originada pelo arranjo atômico, abaixo da temperatura de transição de fase ( $T_c$ ) a estrutura perovskita apresenta uma assimetria resultante do deslocamento dos cátion A e/ou B em relação ao ânion de oxigênio. Esse deslocamento gera um momento de dipolo na célula dando origem a polarização espontânea [37, 36]. Esses são os casos mais comuns de ferroeletricidade sendo que os outros casos serão explicados na seção 2.4 (Materiais multiferroicos magnetoelétricos).

## 2.3 Materiais magnéticos

O fenômeno magnetismo é conhecido desde a Grécia antiga com o descobrimento de uma rocha chamada de magnetita composta por  $Fe_3O_4$  e deve esse nome ao fato de ser encontrada na região de uma pequena cidade grega conhecida como Magnésia. Posteriormente, com o avanço das teorias na mecânica quântica o fenômeno do magnetismo pôde ser melhor compreendido. Os materiais magnéticos possuem momentos magnéticos

que apresentam um ordenamento governado pelas trocas quânticas favorecendo diferentes tipos de alinhamento entre si dando origem à fenômenos macroscópicos com possíveis aplicações práticas. A seguir faremos uma sucinta introdução às teorias que descrevem esses fenômenos bem como os diversos tipos de interações e ordenamentos magnéticos conhecidos atualmente.

### 2.3.1 A origem microscópica do magnetismo

Como o fenômeno do magnetismo tem como origem o eletromagnetismo clássico e a mecânica quântico, é necessário fazer uso dessa teoria para abordarmos sua origem atômica. Considerando átomos livres, duas contribuições dão origem ao momento de dipolo magnético. O primeiro está relacionado com o movimento orbital dos elétrons circulando ao redor do núcleo, ou seja, relacionada ao momento angular orbital, enquanto o segundo está associado a um momento angular intrínseco do elétron conhecido como momento angular de spin. Os momentos magnéticos oriundos do momento angular orbital e do momento angular de spins são definidos por seus respectivos números quânticos,  $l$  e  $s$ . O momento angular orbital dos elétrons é dado pela equação [39]

$$\mu_o = \mu_b \sqrt{l(l+1)} \quad (2.9)$$

da qual  $\mu_b$  é uma grandeza fundamental do magnetismo chamada magneton de Bohr. Já o momento magnético associado ao spin é descrito pela equação

$$\mu_s = \mu_b g_e \sqrt{s(s+1)} \quad (2.10)$$

sendo que o número quântico  $s$  pode assumir dois valores,  $s = \pm 1/2$  e  $g_e$  é o fator giromagnético com valor de aproximadamente 2. Como os momentos magnéticos de ambas as origens são grandezas vetoriais, suas interações podem dar origem a diversos tipos de ordenamentos magnéticos, ou seja, comportamentos macroscópicos oriundos do alinhamento dos momentos magnéticos existentes no material [39]. Cada uma dessas interações e os diferentes tipos de ordenamentos resultantes serão analisados a seguir.

### 2.3.2 Interações magnéticas

De maneira geral, é consenso que existem três tipos de interação entre os dipolos magnéticos. A interação simples entre dois dipolos magnéticos e as interações que são resultados diretos de interações coulombianas e do princípio de exclusão de Pauli, que nada mais são que efeitos da mecânica quântica, conhecidos como efeitos de trocas que podem ser direto, caso os átomos interajam sem a necessidade de um átomo intermediador, ou indireto, caso a distância entre os átomos seja grande o suficiente para que as interações diretas sejam desprezíveis.

#### Interação dipolo-dipolo

Considerando a energia de dois dipolos magnéticos separados por uma distância  $\vec{r}$ , temos:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})) \quad (2.11)$$

sendo  $\mu_1$  e  $\mu_2$  os vetores momentos de dipolos e o resultado final dessa equação depende obviamente da distância entre eles e de suas respectivas orientações. Porém, a interação direta entre dipolos magnéticos é muito pequena para causar qualquer tipo de resposta macroscópica ficando inibida por outras interações como as interações de trocas principalmente quando trata-se de magnetismo a altas temperaturas [39].

#### Interação de troca direta

As interações de troca direta são resultados da sobreposição eletrônica das funções de onda de dois átomos vizinhos; que juntamente com o princípio da exclusão de Pauli, exige diferentes simetrias das partes espaciais e de spin das funções de ondas. Nesse caso, a energia de troca entre dois átomos é definida pela diferença entre as configurações de spin paralelos e antiparalelos e pode ser obtido calculando-se o valor esperado fornecido pelo hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ) modelo de Heisenberg [39]

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.12)$$

$J_{ij}$  é a integral de troca que descreve o acoplamento entre os dois spins ou momentos magnéticos representados pelos operadores de spin  $\hat{S}_i$  e  $\hat{S}_j$ . Como a interação depende diretamente da distância entre os spins ou momentos magnéticos, esses apresentam uma resposta de curto alcance e em geral não é suficiente para se sobrepor aos efeitos térmicos [39].

### Interação de troca indireta ou supertroca

As interações de troca indireta, ou também conhecida como interações de supertroca, são as responsáveis por respostas de longo alcance, uma vez que os momentos magnéticos ou spins envolvidos nessa interação estão longe uns dos outros. Esse tipo de interação ocorre principalmente em óxidos, cujas interações magnéticas são intermediadas por átomos vizinhos. Quando os átomos que possuem momento magnético estão muito distantes um dos outros, a interação direta fica prejudicada ou até mesmo suprimida e então, os íons dos átomos não magnéticos intermediários atuam nessa interação. Como um exemplo clássico e bastante didático para exemplificar esse tipo de interação, temos o  $MnO$ . De acordo com a lei de Hund <sup>1</sup>, todos os spins no íon  $Mn^{2+}$  estão desalinhados. Quando um íon de  $Mn^{2+}$ , a princípio distante, se aproxima de um íon de  $O^{2-}$  ocorre uma superposição dos orbitais 3d do metal com o 2p do oxigênio fazendo com que o spin "up" do Mn provoque um deslocamento no spin "up" de O, figura 2.6. Se um outro íon de  $Mn^{2+}$  se aproxima pelo lado oposto, será obrigado a se alinhar para baixo ("down") e, desta forma, resulta em um comportamento/arranjo antiferromagnético [40].

---

<sup>1</sup>As regras de Hund são compostas por três leis empíricas aplicadas para se determinar a distribuição dos elétrons em camadas semipreenchidas resultando em momentos angulares orbitais e de spin não nulos.

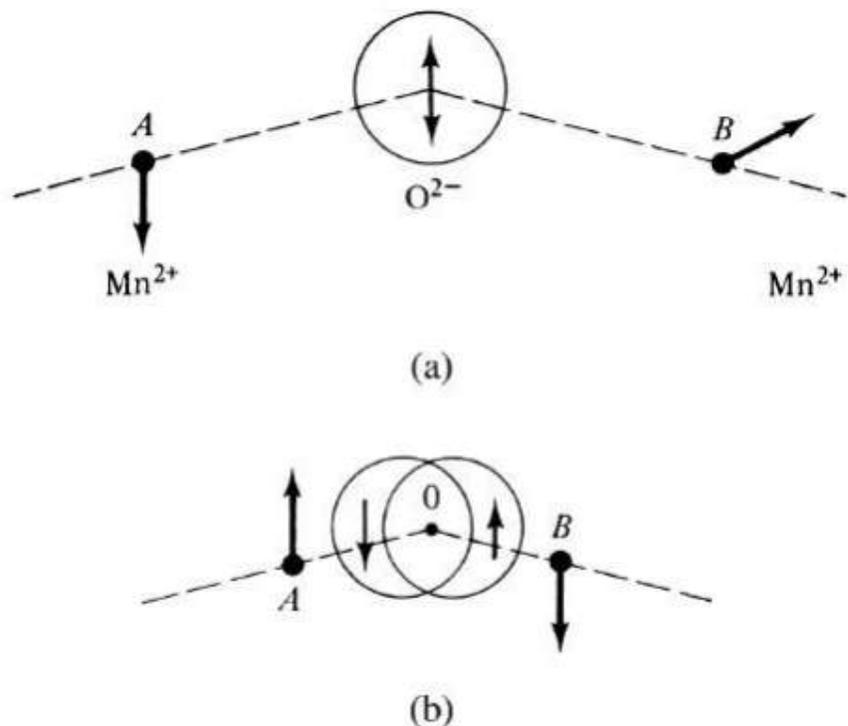


Figura 2.6: Ilustração da interação de supertroca entre dois átomos de  $Mn^{2+}$  e um íon de  $O^{2-}$ . [40]

É importante ressaltar que esses não são os únicos tipos de interações existentes. Existem ainda interações RKKY, interações duplas, Interação de Dzyaloshinskii-Moriya dentre outras que não serão abordadas nessa dissertação.

### 2.3.3 Ordenamentos magnéticos

Os diferentes tipos de interações magnéticas provocam uma série de ordenamentos magnéticos com diferentes respostas macroscópicas nos materiais, como o paramagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo.

#### Paramagnetismo

Apesar da existência do momento magnético, seu arranjo nos materiais paramagnéticos é aleatório (figura 2.7 (a)), e assim, não apresenta uma magnetização macroscópica

resultante. Entretanto, com a aplicação de um campo magnético externo os momentos de dipolo tendem a se alinhar na direção do campo. Uma vez que o campo é retirado, os dipolos tendem novamente a se desorganizar [39].

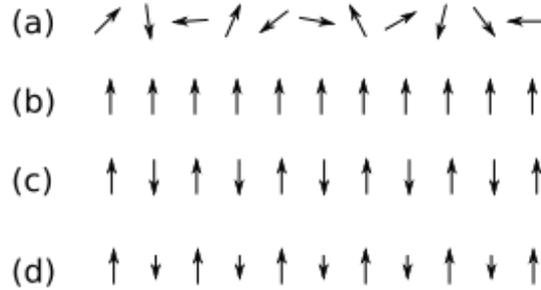


Figura 2.7: Ilustração dos ordenamentos magnéticos. Ordenamentos (a) paramagnético, (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético.

### Diamagnetismo

O diamagnetismo é considerado uma característica de todos os materiais. Em materiais cuja presença de momento de dipolo é inexistente, a aplicação de um campo induz momentos de dipolos magnéticos orientados em oposição ao campo. Apesar desta ser uma característica de todos os materiais, apenas se torna relevante ou observável na ausência de qualquer outro tipo de resposta magnética [39].

### Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é caracterizado por uma magnetização espontânea intrínseca ao material. Ou seja, mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo o material exibe uma magnetização. Os materiais ferromagnéticos são descritos pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \times \hat{S}_j + g_j \mu_b \sum_i \hat{S}_i \cdot \vec{B} \quad (2.13)$$

sendo o primeiro termo referente à energia de troca (nesse caso positiva) e o segundo relacionado com a energia dos momentos magnéticos sob a influência de um campo magnético externo [39]. Assim como nos materiais ferroelétricos, os momentos magnéticos

tendem a se organizar em regiões a fim de minimizar a energia na rede cristalina formando domínios magnéticos. Cada domínio possui uma magnetização resultante devido aos momentos que os compõe. Do ponto de vista macroscópico, os materiais ferromagnéticos em geral não apresentam magnetização uma vez que as resultantes dos domínios se anulam à temperatura ambiente. À baixas temperaturas os domínios tendem a alinhar-se paralelamente e atingem sua máxima magnetização a temperaturas próximas a 0 K sem a aplicação de qualquer campo (figura 2.7 (b)). As propriedades magnéticas de interesse em materiais estão relacionadas principalmente com a dinâmica dos domínios magnéticos. Analogamente aos materiais ferroelétricos <sup>2</sup>, a dinâmica dos domínios com a aplicação de campos magnéticos externos nos permite obter a curva de histerese magnética. A obtenção da curva de histerese magnética é composta por quatro partes (Figura 2.8). A primeira, com a aplicação de um campo  $\vec{B}$  os domínios magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo e começa a atuar nos domínios antiparalelos. Na segunda etapa, com o aumento da intensidade do campo, os domínios começam a sofrer rotações aumentando assim a magnetização  $\vec{M}$ . Logo em seguida, todos os domínios se alinham no sentido de  $\vec{H}$  e temos a magnetização de saturação. Curiosamente, ao eliminar o campo aplicado a magnetização não retorna ao valor inicial sendo esse ponto conhecido como magnetização remanescente ( $M_r$ ), ou seja, com a remoção total do campo, o vetor resultante de alguns domínios influenciados pela aplicação do campo anteriormente não retornam a seu estado original como uma espécie de "memória" do campo aplicado. Isso ocorre pois um trabalho foi realizado para deslocar os domínios originais do material e conseqüentemente alguma energia deve ser fornecida para que eles retornem à sua orientação inicial. Com a inversão do campo, os domínios tendem a rotacionar no sentido contrário até se orientarem de uma maneira onde a magnetização seja novamente nula. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercitivo ( $H_c$ ). Continuando com a aplicação cíclica do campo, a curva de histerese é completada [39].

---

<sup>2</sup>Cronologicamente o ferromagnetismo foi descoberto antes da ferroeletricidade e por isso, oficialmente a histerese ferroelétrica é análoga a histerese magnética, e não o contrário.

gura 2.7 (c)). Essa classe de materiais apresenta magnetização macroscópica resultante nula devido ao fato de que suas sub-redes apresentam ordenamentos idênticos, porém em direções opostas. Com a aplicação de um campo externo, os materiais antiferromagnéticos tendem a se comportar como os paramagnéticos, ou seja, respondem linearmente ao campo externo, sendo que com a sua remoção os domínios voltam a sua orientação original. Se tratando de estruturas cristalinas, diversas são as possibilidades de ordenamentos antiferromagnéticos de acordo com a orientação dos spins dos átomos que compõe a rede. Os tipos de ordenamento antiferromagnéticos mais comuns são apresentados na figura 2.9.

### **Ferrimagnetismo**

De maneira muito parecida com os antiferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos possuem também duas sub-redes de momentos magnéticos com sentidos opostos (figura 2.7 (d)). Porém, nesse caso elas não se anulam por completo e uma magnetização resultante é observada. Uma característica dos materiais ferrimagnéticos é a dependência da magnetização com a temperatura. Cada uma das sub-redes responde de maneira diferente à temperatura e desta forma pode ocorrer de em algum momento uma delas dominar a magnetização resultante em detrimento da outra[39].

### **Ordenamentos espirais**

Por fim, será apresentado uma estrutura magnética não comum, ou ainda, exótica, que será fundamental posteriormente para a contextualização e discussão dos resultados que serão apresentados nessa dissertação. Além dos ordenamentos já apresentados, ainda existem os ordenamentos espirais. Esse tipo de ordenamento é encontrado geralmente em materiais cujos átomos magnéticos que os compõe estão dispostos em camadas. Algumas dessas estruturas são apresentadas na figura 2.10. O vetor  $\vec{e}_{ij}$  é o vetor diretor que liga os vizinhos  $i$  e  $j$  que possuem a orientação ao longo do vetor de propagação  $\vec{q}$  da estrutura espiral. O vetor de propagação é o vetor que conecta um momento magnético até o momento magnético com mesma orientação. O vetor  $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$  é o vetor que determina o arranjo dos momentos magnéticos. Se  $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$  é paralelo ao vetor de propagação  $\vec{e}_{ij}$  os momentos magnéticos de arranjam na forma de uma espiral do tipo parafuso (figura 2.8

## Efeito magnetoeletrico

A fenomenologia do efeito (acoplamento) magnetoeletrico é descrito pela teoria de Landau por meio da energia livre do sistema em termos das componentes do campo elétrico e magnético, conforme equação a seguir [42, 43].

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_o \epsilon_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \mu_o \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.14)$$

A polarização e a magnetização podem ser obtidas diferenciando a energia livre F em relação ao campo elétrico e ao campo magnético, respectivamente, resultando em

$$P(\vec{E}, \vec{H}) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_o \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_i H_j + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (2.15)$$

$$M(\vec{E}, \vec{H}) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_o \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k \dots \quad (2.16)$$

sendo  $P^S$  e  $M^S$  a polarização e magnetização espontâneas,  $\epsilon_{ij}$  e  $\mu_{ij}$  os tensores constante dielétrica e magnética, respectivamente, H o campo magnético e E o campo elétrico. O tensor  $\alpha_{ij}$  é o responsável pelos efeitos de primeira ordem e dependem de  $\epsilon_{ij}$  e  $\mu_{ij}$ . Já os tensores  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijk}$  são os coeficiente de acoplamento magnetoeletrico de segunda ordem. Como na maioria dos matérias os valores de  $\epsilon_{ij}$  ou  $\mu_{ij}$ , ou ambos, são muito baixos, os coeficientes de ordem secundária ou maiores dominam o efeito magnétoelétrico e o efeito linear se torna desprezível. Além disso, o acoplamento magnetoeletrico pode ter origem a partir de diversos mecanismos diferentes que podem ser subdivididos em duas sub-classes. Em uma delas a polarização elétrica é a responsável pelo acoplamento magnetoeletrico e o outro onde ordenamentos magnéticos exóticos são os responsáveis. Na primeira sub-classe, conhecida também como multiferroicos tipo I, a ferroelectricidade está relacionada com a presença de um par de elétrons da camada 6s que não participam de nenhuma ligação, conhecidos como *lone pairs*. A ferroelectricidade causada pelos *lone pairs* produz

um deslocamento da distribuição de cargas dando origem à magnetoeletricidade. Ainda, referente aos multiferroicos tipo I, a diferença de carga provocada por valências diferentes de um mesmo íon ocupando sítios diferentes na estrutura cristalina leva ao aparecimento de uma polarização elétrica como no caso do  $LuFeO_4$  [44]. Os materiais cuja magnetoeletricidade é provocada por ordenamentos magnéticos específicos, são conhecidos como multiferroicos do tipo II. Nessa subclasse existem três mecanismos responsáveis pelo acoplamento magnétoelétrico: (i) Estricção de troca; (ii) Interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa e (iii) Hibridização p-d dependente do spin.

Em (i) o modelo de Ising pode ser utilizado para obter esse tipo de ordenamento por meio das interações magnéticas entre primeiros e segundos vizinhos. Essas interações são descritas pelo hamiltoniano

$$H = J_1 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (2.17)$$

A magnetoeletricidade por estricção de troca ocorre caso  $J_1$  seja ferromagnético,  $J_2$  antiferromagnético, e ainda caso a condição ( $J_2 > J_1/2$ ) seja satisfeita. Essa combinação de fatores faz com que os íons do sistema sofram um deslocamento (estricção) reduzindo a energia total de troca. Esse efeito faz com que os íons se aproximem uns dos outros caso os momentos sejam ambos paralelos ou se distanciem caso possuam momentos opostos (figura 2.11 (a-c)). Ainda, é possível que ocorra a quebra de simetria de inversão espacial do sistema gerando uma polarização. Isso ocorrerá caso a distribuição de cargas seja diferente nos sítios magnéticos. Essa diferença, por sua vez, pode ser provocada por íons de átomos diferentes ou por íons de átomos iguais, porém com valências diferentes. Um caso típico de acoplamento magnétoelétrico por estricção de troca é o composto  $HoMnO_3$ , no qual há a coexistência do antiferromagnetismo do tipo E com a ferroeletricidade causada pelo deslocamento dos octaedros  $MnO_6$ , conhecido como deslocamento ortorrômbico, gerando a polarização que é proporcional ao vetor que liga o íon magnético ao íon ligante  $\vec{e}$ .

$$\vec{P} \propto (\vec{S} \cdot \vec{e})^2 \vec{e} \quad (2.18)$$

no qual  $\gamma$  é uma constante relacionada à interação de supertroca e ao acoplamento spin-órbita,  $\vec{e}_{ij}$  é o vetor propagação da espiral. Essa interação é representada na figura 2.11 (d-f).

Do ponto de vista microscópico, existem duas explicações para a polarização elétrica induzida pelas espirais magnéticas. A primeira se baseia em uma indução indireta provocada pelas correntes de spins e foi proposta por Nagosa e Balatsky [46], e consiste em uma indução puramente eletrônica. Nesse modelo, o fato de os momentos magnéticos estarem orientados não colinearmente induz uma corrente de spins na forma:

$$\vec{J}_S \propto (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.20)$$

sendo que essa provoca a polarização, dada por:

$$\vec{P} \propto (\vec{e}_{ij} \times \vec{J}_S) \quad (2.21)$$

.

O segundo modelo é baseado na interação DM inversa porém para os casos em que o arranjo não colinear é provocado por outros fenômenos como o da frustração magnética. Nesses casos, os íons ligantes são deslocados da sua posição original (equilíbrio) produzindo a polarização elétrica. Esse modelo foi proposto por Sergienko e Dagotto [47] em 2006. No mecanismo (iii) o dipólo elétrico tem origem na hibridização entre o orbital  $s$  do íon metálico e o orbital  $p$  de seu ligante. Essa covalência é modulada pelo acoplamento spin-órbita conforme a direção do momento magnético gerando a polarização que é proporcional ao vetor que liga o íon magnético ao íon ligante  $\vec{e}$ .

## 2.5 Materiais nanoestruturados

O rápido avanço das pesquisas em ciência dos materiais nos permite investigar estruturas cada vez menores com maior precisão. O desenvolvimento de novos métodos de síntese de materiais nanocristalinos e o avanço de técnicas de caracterização permitiram e continuam permitindo uma melhor compreensão da relação entre as dimensões e as propriedades de um determinado material [3]. Visto que algumas propriedades

possuem relação com a dimensão, um estudo mais aprofundado com foco no efeito do tamanho nessas propriedades vem despertando o interesse de um número cada vez maior de pesquisadores ao redor do mundo. Os materiais são, em geral, classificados como nanoestruturados quando uma de suas dimensões está entre 1 e 100 *nm*. Um fato importante a ressaltar é que a classificação em termos puramente das dimensões pode ser uma classificação pobre sugerindo que essa classificação deva ser realizada levando em conta as propriedades, sendo um material nanométrico aquele que apresenta propriedades distintas ou intensificadas quando comparado ao material com dimensões maiores. Dentre os materiais nanoestruturados, algumas subclasses podem ser estabelecidas com base na dimensionalidade. Materiais que apresentam dimensões menores que 100 nm em todas as direções, também chamado de materiais com dimensionalidade zero, são classificados como nanopartículas. Materiais em duas dimensões (2D) possuem tamanho nanométrico em uma direção sendo que a largura e comprimento sejam muito maiores que sua espessura, formando estruturas em camadas. Esse é o caso dos filmes finos usados para aplicações eletrônicas. Os nanotubos, nanofios e afins pertencem a classe monodimensionais (1D), que possuem o comprimento muito maior que a largura ou diâmetro. Por fim, temos o caso de estruturas em três dimensões compostas por cristalitos em dimensões nanométricas chamada de monolitos nanoestruturados [3]. Como essa última subclasse apresenta relevância para as futuras discussões dos resultados dessa dissertação, ela será nosso foco nessa seção. Começando pela discussão do termo "nanoestruturado" apesar de ter uma preferência adotada pela maioria dos pesquisadores e profissionais da área, ainda é controversa e nem sempre é adequada para alguns casos específicos. Como um exemplo, o campo coercitivo em ferromagnéticos depende do tamanho de grão, figura 2.12. O campo coercitivo para os grãos maiores apresentam uma dependência de  $1/D$  e, conforme o tamanho de grão decresce, a dependência muda até atingir  $D^6$  para grãos maiores de 100 nm. Nesse caso, a dependência da propriedade estudada em função do tamanho se torna mais relevante e a definição de nanoestruturação se torna um pouco obscura.

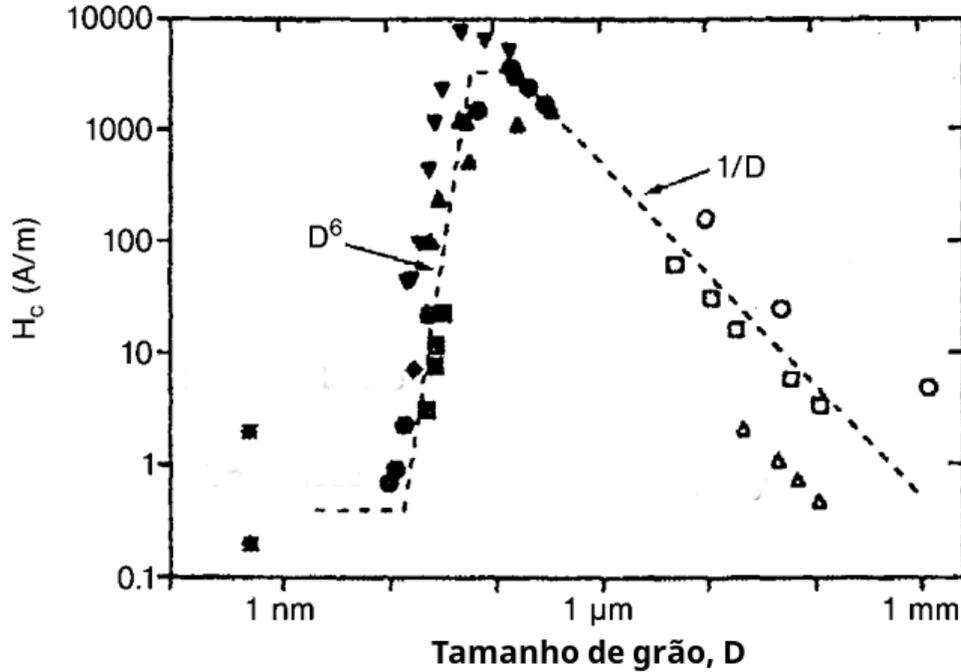


Figura 2.12: Dependência do tamanho de grão no campo coercitivo. [3]

### 2.5.1 Processamento de materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados podem ser obtidos por meio de duas classes de sínteses. No processamento conhecido como "*Bottom-up*", parte-se de átomos ou moléculas para consolidar o material, seja em nanopartículas, nanotubos, nanofios etc. Em geral, esse tipo de técnica se dá por meio de rotas químicas de síntese, como co-precipitação [48], sol-gel [49] ou condensação de gases [50]. Por outro lado, existem os processamentos chamados de "*Top-down*", que partem de sólidos com tamanho micrométrico ou ainda maiores para materiais nanoestruturados por meio de sua decomposição estrutural. A técnica "*Top-down*" mais comum aplicada para obtenção de materiais nanoestruturados é a moagem em altas energias [51], que utiliza choques mecânicos afim de formar compostos ou ainda diminuir o tamanho das partículas. Essa técnica será tratada com mais detalhes no capítulo 3. Uma ilustração dos esquemas de processamento "*Bottom-up*" e "*Top-down*" é apresentado na figura 2.13.

pode acarretar em uma mudança do comportamento antiferromagnético, característico do  $BiFeO_3$  para um comportamento ferrimagnético ou ainda superparamagnético [6]. Uma explicação para esse fenômeno se dá pela quebra da cicloide de spins que se formam periodicamente no material [7]. A cicloide de spins na ferrita de bismuto tem um período de aproximadamente 64 nm [21], ou seja, a cada 64 nm os spins se anulam dando origem ao comportamento antiferromagnético. Caso o tamanho das partículas seja menor que o período da cicloide, uma magnetização resultante é observada [7]. Esse efeito já foi mostrado tanto em filmes finos quanto em nanopartículas e nanotubos [6, 7]. A figura 2.14 apresenta a dependência da magnetização em função do tamanho de partícula. Observa-se que abaixo de 75 nm as partículas começam a apresentar um comportamento ferromagnético fraco [6]. Apesar de claramente as propriedades magnéticas possuírem relação com a cicloide de spins, outros fenômenos podem estar associados ao aumento da magnetização como magnetização induzida pela superfície devido a um desequilíbrio nos spins da superfície ou ainda um aumento na inclinação dos spins causado por strain na rede cristalina [53].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

Para a obtenção das amostras e as caracterizações realizadas nessa dissertação, lançou-se mão de várias técnicas experimentais. Nesse capítulo serão descritas as principais técnicas utilizadas tanto na síntese quanto para as análises das propriedades físicas.

### 3.1 Moagem em altas energias

O processamento mecânico para a indução de reações químicas foi denominado por mecanoquímica por Ostwald em 1891, e foi definido como um ramo da Química em que as transformações químicas e físico-químicas de substâncias são provocadas pelo efeito de uma energia mecânica transferida para o sistema [54]. Uma das técnicas mais empregadas na mecanoquímica é a técnica de moagens em altas energias [51, 54]. Desenvolvida em 1966 pela "International Nickel Company" a partir de pesquisas para a produção de super-ligas, essa técnica consiste no processamento de uma mistura de pós precursores na qual repetidos processos de deformação, fratura e solda a frio são provocados pelo processo de moagem quando submetidos a um movimento altamente energético [55]. A moagem em altas energias pode ser executada em diversos tipos de moinhos, sendo que os mais conhecidos são os moinhos do tipo shaker, que utiliza um movimento de vibração oscilatório em alta frequência para provocar o movimento das esferas, e o moinho do tipo planetário que realiza um movimento rotatório (planetário) (Figura 3.1) fazendo com que as esferas se choquem contra a parede do vaso de moagem provocando os processos de deformação/quebra/solda nos pós utilizados.

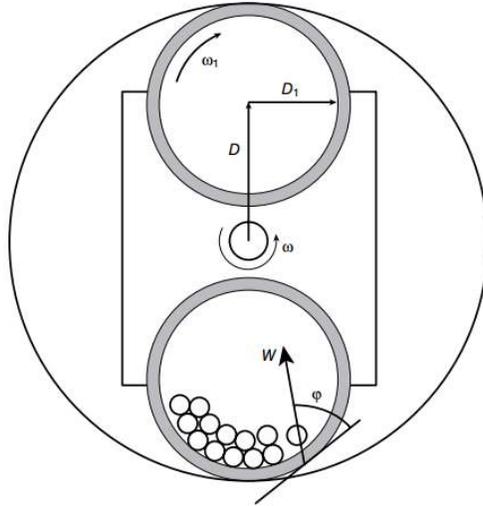


Figura 3.1: Representação esquemática de um moinho planetário de bolas para moagem em altas energias (MAE). [54]

O processo de MAE pode ser dividido em três etapas. Na primeira, ao se chocar contra a parede do vaso de moagem as esferas provocam uma deformação plástica nas partículas que constituem o pó provocando sua fratura (Figura 3.2). Com a continuação do processo de moagem, inicia-se a segunda etapa em que as partículas fraturadas tendem a se soldar, formando aglomerados. Nessa etapa, as partículas se unem e adquirem uma grande distribuição de tamanhos e morfologias. Esse processo de fratura-solda prossegue até o terceiro estágio, em que ocorre a redução do tamanho de partícula até que se atinja um equilíbrio entre fratura e solda no qual as partículas tendem a se homogeneizar em um determinado tamanho e morfologia.

A técnica de moagem em altas energias tem sido empregada com sucesso na síntese de diversos materiais avançados devido a características únicas do processo, tais como [54]:

- Alta reatividade de pós cristalinos devido a energia transmitida para a rede cristalina;
- Redução dos tamanhos de partícula;
- Amorfização do composto para tempos de moagem suficientemente longos;

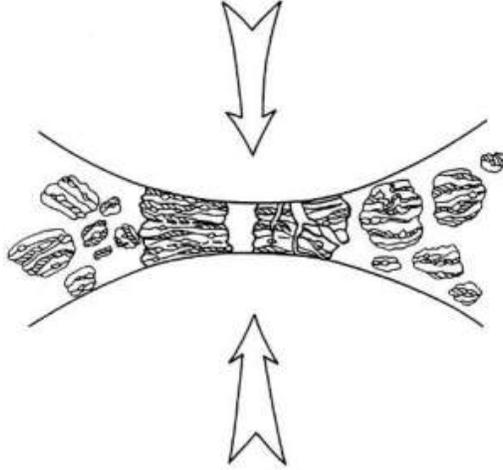


Figura 3.2: Sistema esfera-amostra-esfera em colisão durante o processo de moagem. [55]

- Síntese à temperatura ambiente sem a utilização de solventes ou compostos para reações intermediárias;
- Possibilidade de incorporar íons ou átomos na rede cristalina;

Todas essas possibilidades podem ser exploradas ajustando alguns parâmetro de moagem que determinam a eficiência e o resultado final do processo. Dentre eles estão a velocidade de rotação, tempo de moagem, razão entre massa das esferas e massa da amostra, tamanho e quantidade das esferas utilizadas, além da temperatura. A seguir será feita uma abordagem sobre como cada um desses fatores pode influenciar o resultado final do processo de moagem em altas energias.

### **Velocidade de rotação**

É natural imaginar que quanto maior a velocidade usada na moagem, maior será a energia envolvida no processo, e mais efetivo será a moagem [54]. De fato, esse pensamento está correto. Porém, existem alguns aspectos que limitam a velocidade de rotação em um processo de moagem. Altas velocidades podem fazer com que as esferas se movimentem juntamente com a parede do vaso de moagem, fazendo com que não haja choque entre as esferas e as partículas. Abaixo de uma velocidade crítica a esfera ganha energia e se desprende da parede do vaso se chocando contra o lado oposto dando início ao processo de moagem. Outro aspecto importante em relação à velocidade aplicada na moagem é

a temperatura. A energia fornecida para as esferas tendem a se dissipar em calor, aumentando a temperatura do sistema que inclui a amostra. Quanto maior a velocidade, maior é a energia envolvida nas colisões e, conseqüentemente, maior é o aumento da temperatura. Apesar de benéfica em casos onde o sistema necessita de transformações por difusão ou uma energia extra para formação de um determinado composto, o aumento da temperatura pode resultar na decomposição do composto ou ainda a formação de outras fases indesejadas [51].

### **Tempo de moagem**

O tempo de moagem está entre os mais importantes parâmetros na aplicação dessa técnica. De maneira geral, determina-se como tempo ótimo o tempo necessário para que o equilíbrio entre fraturas e soldas a frio seja atingido. Tempos mais curtos farão com que o processo não seja efetivo acarretando em uma amostra não homogênea, além de ainda não atingir o limite inferior para tamanho de partícula. Por outro lado, tempos longos podem promover a formação de aglomerados além de aumentar a chance de contaminação pelas esferas e vaso usados na moagem, em função da temperatura ou abrasão destes [51].

### **Razão entre massa de esferas e massa de amostra e tamanho das esferas**

O efeito da razão entre a massa de esferas e a massa de amostra está diretamente ligado com o tamanho das esferas utilizadas. Usando uma razão alta e esferas de tamanho pequeno, as colisões ocorrerão com mais frequência, fazendo com que o tempo total de moagem seja reduzido. Por outro lado, a transferência de energia localmente será menor devido a reduzida massa individual das esferas. Se uma razão menor for utilizada, poucas colisões ocorrerão exigindo um tempo mais longo de moagem. Enquanto esferas pequenas fornecem pouca energia no impacto, esferas de tamanho grande transferem altas energias para as partículas no momento do choque, fazendo com que haja a possibilidade do aumento da temperatura e aparecimento de fases secundárias. O ajuste desse parâmetro deve ser feito cuidadosamente com base no composto que se deseja trabalhar [51].

## Temperatura

Apesar de serem reportados poucos estudos sobre o efeito da temperatura no processo de moagem, esse é um parâmetro capaz de acelerar ou desacelerar algumas reações desejadas/indesejadas. Aparentemente o efeito da temperatura está relacionado com a amorfização e ou a nanocristalização do material ou composto. Já foi verificado que o uso de temperaturas elevadas durante a moagem provoca a redução do "strain" e um aumento relevante nos tamanhos de partícula [51]. Isso ocorre devido à indução de processos de difusão concomitantemente com a moagem. O mesmo processo de difusão pode resultar em uma aceleração na amorfização da amostra, porém esses resultados são controversos [54]. Moagens realizadas a baixas temperaturas também podem provocar amorfização por um mecanismo diferente. A formação de defeitos bem como o aumento dos contornos de grãos devido a presença de nanocristais provocam um aumento da energia livre favorecendo a amorfização [54].

## 3.2 Criomoagem

A criomoagem pode ser considerada como uma extensão da moagem em altas energias que utiliza nitrogênio líquido ( $\approx 103\text{ K}$ ) com o propósito de reduzir a temperatura do sistema de moagem. A criomoagem pode ser aplicada tanto em moinhos do tipo Shaker quanto em moinhos planetários. Inicialmente a moagem em baixas temperaturas foi pensada e aplicada para obtenção de nanopartículas metálicas em larga escala. Kumar e colaboradores [56], em 2016, obtiveram nanopartículas de prata entre 2 e 15 nm a partir de partículas micrométricas após 400 min de criomoagem. Dentre as vantagens da aplicação da criomoagem na nanoestruturação de compostos podemos citar [57]:

- Supressão dos processos de recristalização presentes na moagem à temperatura ambiente;
- Redução da aglomeração de partículas;
- Supressão dos processos de solda, tornando mais efetiva a redução dos tamanhos de partícula;

- Aumento das "micro-deformações" da rede cristalina [58].

Assim, a criomoagem se mostra uma ferramenta bastante útil na produção de pós nanocristalinos em larga quantidade e com um custo reduzido em relação aos processos químicos atualmente utilizados [56].

### 3.3 Difratomia de raio x

A técnica de difratometria de raio X está fundamentada no espalhamento elástico entre um feixe de raio X com a estrutura cristalina do material a ser analisado e é uma das técnicas mais importantes na caracterização de materiais cristalinos [51]. Essa técnica permite identificar as fases presentes em um determinado composto, determinar os parâmetros de rede e tamanho de cristalito além de outras características como possíveis distorções na rede cristalina. Isso é possível devido ao fato de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem do espaçamento inter-atômico dos materiais cristalinos. Para a obtenção de um difratograma, o feixe de raios X com comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre uma amostra cristalina com o espaçamento interplanar  $d$  com ângulo de incidência  $\theta$ , figura 3.3. Para que haja uma interferência construtiva é necessário que a diferença de caminho óptico entre os feixes seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio X utilizado. Essa condição é conhecida como lei de Bragg e é dada por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Um dos métodos mais utilizados na análise de amostras policristalinas consiste em submeter a amostra a incidência de um feixe de raios X monocromático variando o ângulo de incidência e do detector simultaneamente. O equipamento utilizado para tal análise é o difratômetro que está esquematizado na figura 3.4.

A fonte de raios X incide sobre a amostra variando o ângulo  $\theta$ . O detector por sua vez também se desloca com ângulo  $\theta$  fazendo com que o ângulo de aquisição seja  $2\theta$ . Desta forma, nos ângulos em que é satisfeita a lei de Bragg, o detector capta a intensidade da interação gerando o difratograma, exemplificado na figura 3.5. Uma vez obtido o difratograma, é possível identificar as fases que compõe a amostra por meio de

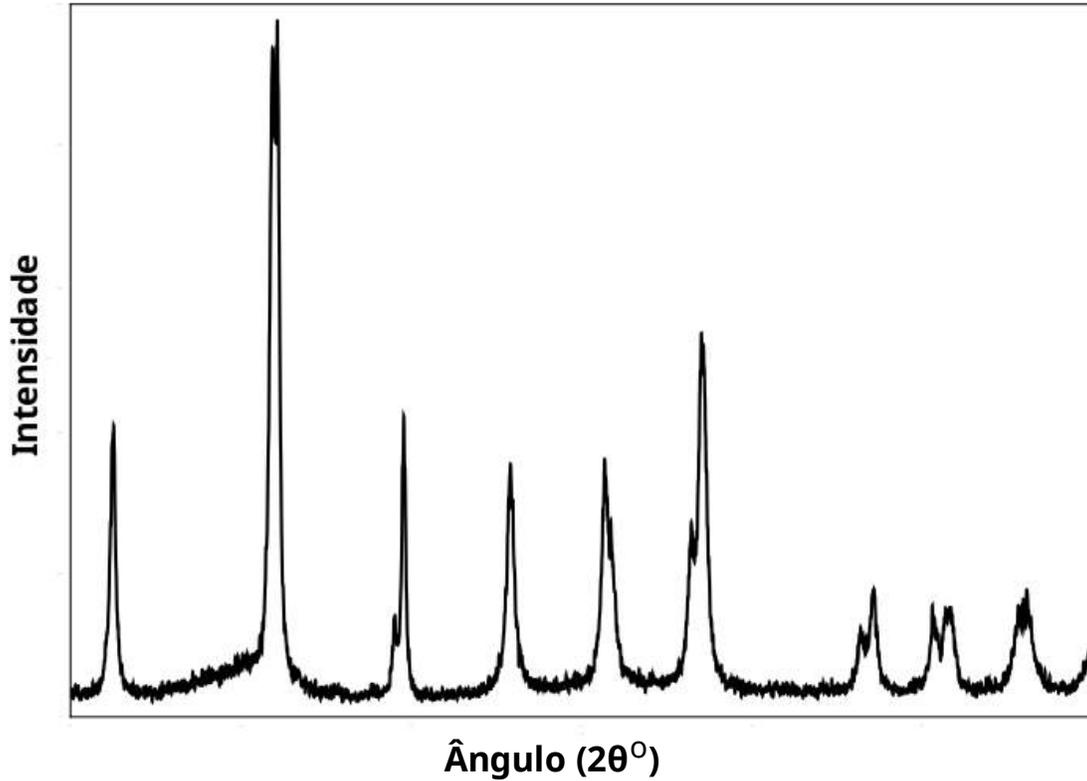


Figura 3.5: Exemplo esquemático de um difratograma.

### Método de Scherrer

O método de Scherrer é um método simples para determinar o tamanho de cristalito que compõe as partículas de um determinado material por meio da análise da largura a meia altura de um dos picos presentes no difratograma. Existem três fatores que contribuem com a largura a meia altura em um difratograma: (i) Contribuição instrumental, (ii) Tamanho de cristalito e (iii) strain [55]. (i) está relacionado com a largura inerente ao equipamento utilizado na medida. Em um caso ideal esse alargamento instrumental não existiria. Porém, é possível determiná-lo realizando uma medida utilizando  $LaB_6$  e ajustando a largura meia altura com a função de cagliot na qual o parâmetro  $W$  nos dá a largura instrumental.

$$H = (U Tg^2\theta + V Tg\theta + W)^{1/2} \quad (3.1)$$

No método de Scherrer toda contribuição por "strain" é desprezada ou toda a contribuição para a largura meia altura, descontando a instrumental, é causada pelo tamanho de cristalito. Scherrer obteve a equação que descreve o alargamento dos picos relacionando-a apenas com o tamanho de cristalito [55] na forma:

$$B_{cristalito} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \quad (3.2)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda de raio X usado,  $\theta$  é o ângulo de incidência em radianos (ângulo de Bragg),  $k$  é o fator de forma (Em geral usa-se 0,9 para partículas preferencialmente esféricas).

Além do tamanho de cristalito, é possível, por meio de uma modificação na equação de Scherrer, obter o valor de "Strain". Essa modificação consiste em utilizar a função de Cauchy para o ajuste do pico ao invés de uma Gaussiana, normalmente utilizada no método de Scherrer original. Desta forma, o valor do strain pode ser calculado por:

$$\eta = \frac{\beta_n}{4tg\theta} \quad (3.3)$$

sendo  $\beta_n$  a largura a meia altura do ajuste com a função de Cauchy e  $\theta$  o ângulo de difração.

### Método de Williamson-Hall

Assim como o método de Scherrer, o método de Williamson-Hall utiliza a largura a meia altura para as análises, porém agora sem descartar a contribuição do "strain" para a largura a meia altura. A relação entre o "strain" da rede e a largura de pico em um difratograma é dada por

$$B_{strain} = \eta \tan \theta \quad (3.4)$$

Assim, o alargamento total de um pico do difratograma é dado por

$$B_t = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} + \eta \tan \theta \quad (3.5)$$

Multiplicando ambos os lados por  $\cos \theta$  tem-se

$$B_t \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (3.6)$$

Portanto, ao plotar  $B_t \cos \theta$  por  $\sin \theta$  obtemos uma reta na qual o coeficiente angular  $\eta$  é o valor do "strain" e o ponto onde a reta intercepta o eixo y  $\left(\frac{k\lambda}{L}\right)$  pelo qual é possível obter o tamanho de cristalito  $L$ , Figura 3.6 [55]. A largura do pico a meia altura, tanto para a contribuição do tamanho do cristalito quanto do strain, aumenta com o aumento de  $2\theta$ . Assim, quanto menor o ângulo maior é a distinção entre as contribuições e mais preciso será o resultado. Experimentalmente, podemos obter o gráfico para as análises de Williamson-Hall com os valores de  $2\theta$  e as larguras a meia altura de três ou mais picos do difratograma. Desta forma teremos três valores de  $B_t$  dados por

$$B_t = B_o - B_i \quad (3.7)$$

sendo  $B_o$  é a largura meia altura experimental e  $B_i$  é a largura instrumental, além dos três valores de  $\theta$ . Após calcular os valores de  $B_t \cos \theta$  podemos ajustá-los e obter os valores desejados.

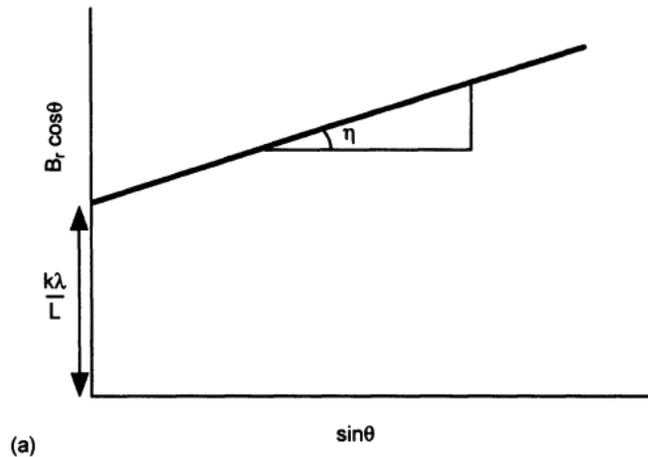


Figura 3.6: Curva de Williamson-Hall ( $B_r \cos \theta \times \sin \theta$ ) para a determinação do strain e tamanho de cristalito. [55]

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante empregada na indústria e na ciência em geral e é bastante eficaz para análises microestruturais e químicas de superfícies. No estudo de materiais, é possível obter informações como tamanho de grãos, defeitos, porosidade e composição utilizando o resultado da interação entre um feixe de elétrons e a amostra para a formação de imagens. Um esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na figura 3.7.

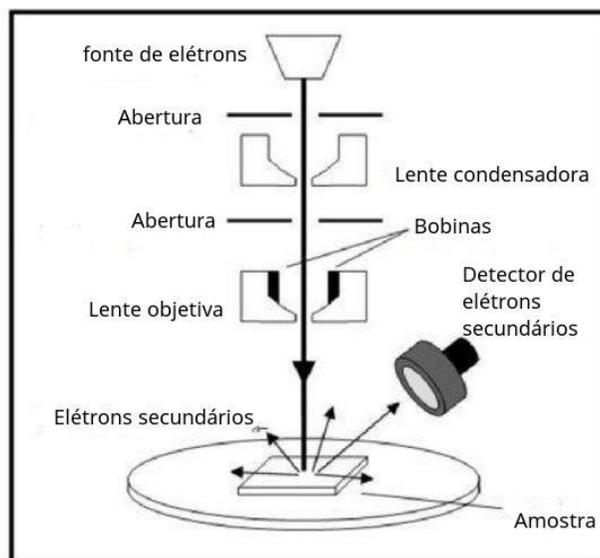


Figura 3.7: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [59]

O feixe de elétrons, em geral gerado por meio do aquecimento de um filamento de tungstênio, é acelerado por uma diferença de potencial aplicada variando entre 1 kV e 30 kV em uma coluna mantida em alto vácuo. Nessa coluna, lentes eletromagnéticas são responsáveis por colimar o feixe na direção da amostra. A interação do feixe com os átomos presentes na superfície da amostra produz uma série de sinais que podem ser utilizadas para diversas análises. Dentre eles, podemos destacar os elétrons secundários, retroespalhados e raios X característicos, ilustrados na figura 3.8. Basicamente, ocorrem dois tipos de espalhamentos resultantes da interação feixe-amostra que são responsáveis pela formação de imagens: o espalhamento elástico e o inelástico. Das interações inelásticas

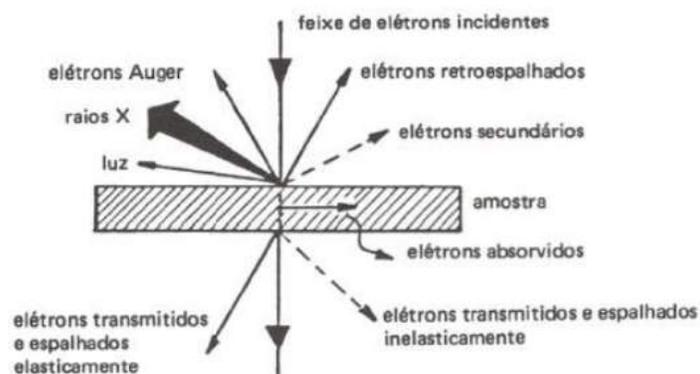


Figura 3.8: Sinais provocados pela interação feixe de elétrons-amostra. Adaptada de [60]

resultam os elétrons secundários cuja emissão depende da variação (topografia) na superfície da amostra. Por isso, a imagem resultante representa a superfície da amostra com profundidade de foco, sendo que esse é o principal sinal usado para obtenção de imagens de superfície. Além das interações inelásticas, ainda existem os elétrons retroespalhados que resultam de interações elásticas com os átomos da amostra. Essa interação depende diretamente do número atômico dos átomos encontrados na superfície, que mantém ou reduzem a energia dos elétrons presentes no feixe principal. Os elétrons retroespalhados são empregados principalmente na identificação de diferentes fases na amostra uma vez que a diferença de número atômico resulta em diferentes contrastes na imagem. A formação das imagens fica por conta de dois detectores compostos por cintiladores, um para a cada tipo de sinal. Uma vez captado, o sinal é processado por um software e a imagem é construída. Além das imagens, a microscopia eletrônica de varredura é capaz de fornecer informações semi-quantitativas sobre a composição da amostra. Essa análise é realizada por meio da geração do raios X característicos resultante da interação feixe-amostra. Ao colidir com os átomos da amostra, o feixe principal de elétrons remove os elétrons das camadas mais internas dos átomos fazendo com que um elétron de outra camada decaia. Como resultado desse decaimento ocorre a emissão de raios X com energia bem definida para cada átomo, como uma impressão digital. O raio X característico é recebido por um detector chamado de detector de energia dispersiva de raios X (EDX), que dá o nome à técnica [60].

### 3.5 Magnetometria de amostra vibrante

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica para caracterizar compostos magnéticos de maneira rápida, simples e com baixo custo de operação [61]. O funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante é simples e um esquema do aparato é apresentado na figura 3.9. A amostra é fixada em uma haste rígida ligada a um elemento vibrante (em geral utilizam-se alto-falantes) comandado por um gerador de funções. A amostra é então submetida a um movimento vibratório e em seguida submetida a um campo magnético gerado por um eletro-ímã. O campo magnético aplicado age perpendicularmente ao movimento da amostra fazendo com que os momentos magnéticos do composto se alinhem na direção do campo. Desta forma, a orientação magnética provocada pelo campo aplicado induz um novo campo magnético que, devido ao movimento vibratório induz uma variação de fluxo magnético nas bobinas coletoras, também chamadas de "pick-ups". A variação do fluxo magnético, por sua vez, induz uma diferença de potencial (ddp) que é amplificado por um sistema 'lock-in' que tem como função principal filtrar as frequências, tendo como referência a frequência do alto-falante. O campo elétrico induzido nas bobinas coletoras pode ser expresso por

$$E = \sigma GA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (3.8)$$

Sendo  $\sigma$  o momento magnético da amostra,  $G$  uma variável dependente da geometria das bobinas "pick-ups",  $A$  a amplitude de vibração,  $f$  a frequência de vibração e  $t$  o tempo utilizado para a medida. Sendo assim, conhecendo todos esses parâmetros é possível obter o valor do momento magnético  $\sigma$  da amostra [62]. Além disso, com a variação do campo magnético aplicado é possível construir a curva de histerese magnética discutida na seção 2.3.

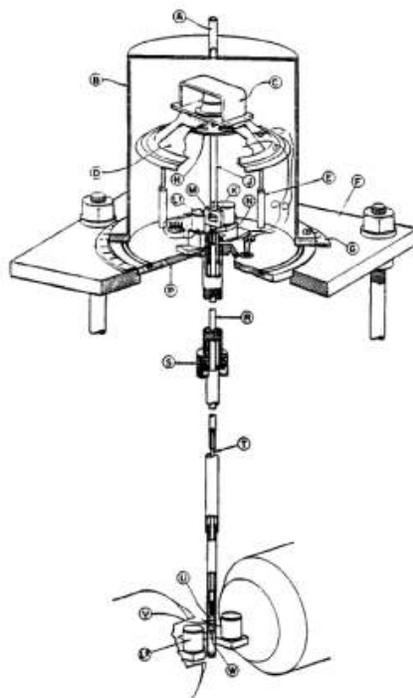


Figura 3.9: Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante. [62]

### 3.6 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma das técnicas de espectroscopia vibracional que permite o estudo das interações de ondas eletromagnéticas com átomos e moléculas [63]. Porém, para uma compreensão e descrição da técnica em si, é necessário uma abordagem sucinta sobre movimentos vibracionais em moléculas. Os movimentos dos átomos que compõe uma determinada molécula produzem certas vibrações moleculares gerando deformações que podem ser angulares ou de estiramento nas ligações que as formam. Existem várias possibilidades de vibrações que dependem basicamente dos graus de liberdade da molécula. Em geral, se uma molécula não-linear contendo  $N$  átomos está livre para se deslocar em três dimensões, existem  $3N - 6$  graus de liberdade, três relacionados com a translação do centro de massa da molécula e outros três para rotações ao redor dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . No caso das moléculas lineares, não há rotação em torno do seu próprio eixo e então existem  $3N - 5$  graus

de liberdade. Os movimentos vibracionais das moléculas podem ser classificados em estiramentos ou angulares, ambas podendo ser simétricas ou assimétricas. No caso das vibrações de estiramento ainda é possível subclassificá-las em movimentos de tesoura, no caso de vibrações simétricas e balanço para vibrações assimétricas. As vibrações angulares podem ser subclassificadas em vibrações no plano ou fora do plano e ainda classificado como movimento de torção no caso simétrico, e movimento de abano no caso assimétrico [64]. Uma representação dos possíveis modos de vibração é apresentada na figura 3.10.

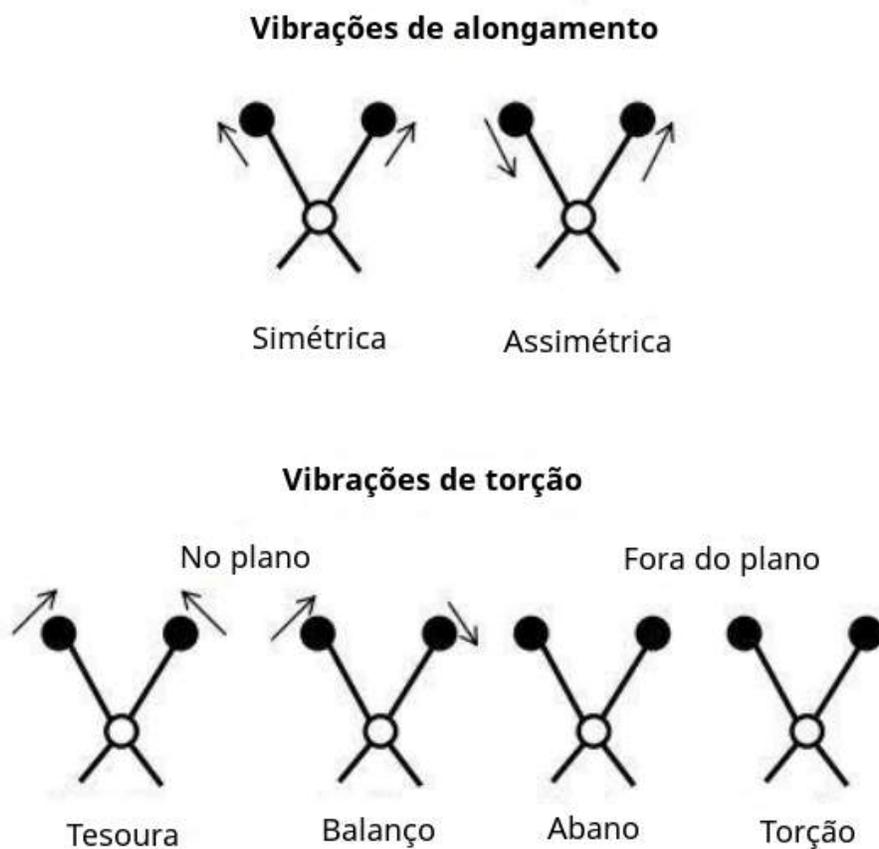


Figura 3.10: Exemplos de vibrações moleculares de estiramento e Torção.[65]

Em linhas gerais, as espectroscopias vibracionais têm como objetivo detectar os modos normais de vibração por meio de absorção ou espalhamento de uma onda eletromagnética identificando assim as ligações químicas presentes nas moléculas a serem estudadas. Para a obtenção de um espectro de FT-IR, utiliza-se o espectrofotômetro de

infravermelho, figura 3.11. No espectrofotômetro, uma fonte é responsável por emitir um feixe de luz com comprimento de onda na região do infra-vermelho, que é colimado por um espelho até um divisor de feixes que o separa igualmente em dois (F1 e F2). O feixe F1 segue em direção a um espelho fixo enquanto o feixe F2 é direcionado para um espelho móvel. A diferença de caminho entre os feixes F1 e F2 faz com que, ao se recombinarem, gerem interferências construtivas ou destrutivas dependendo da diferença de caminho ótico. A combinação das interferências dos feixes refletidos com os movimentos vibracionais das moléculas é captada por um detector na forma de tempo em função da intensidade de sinal. Um "software" é responsável por fazer a conversão do sinal por meio de Transformadas de Fourier, onde o resultado final é um espectro em função do número de onda.

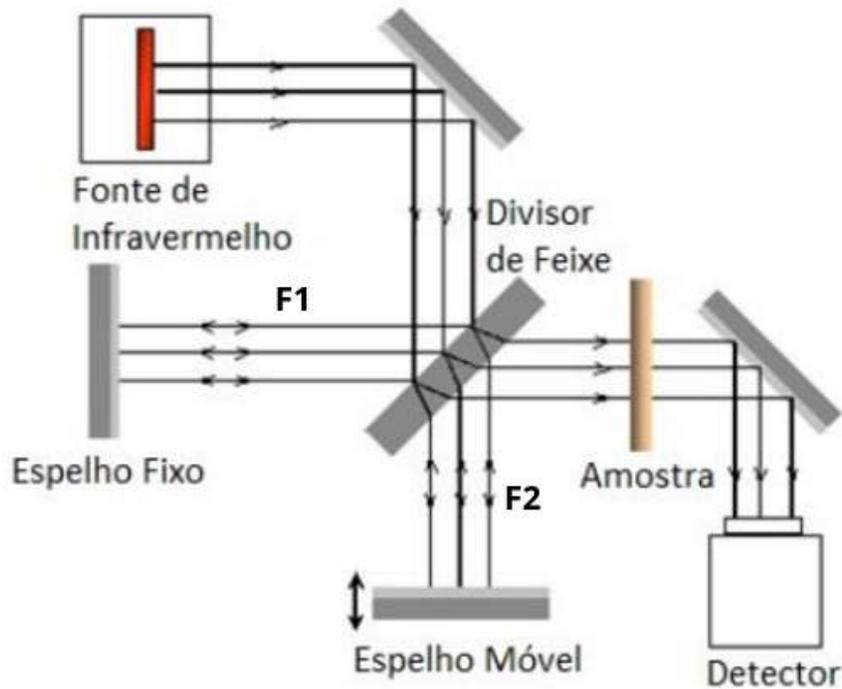


Figura 3.11: Representação esquemática de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier. [65]

### 3.7 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica, em inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM), é uma técnica fundamentada na microscopia de tunelamento que utiliza uma sonda mecânica com o propósito de escanear a amostra obtendo a topografia da mesma por meio das forças de interação entre a ponta da sonda e os átomos presentes na superfície da amostra [66]. Essa técnica permite diversos tipos de caracterização em escala nanométrica de maneira simples se comparada com outras técnicas, como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, por exemplo. O funcionamento de um microscópio de força atômica está representado na figura 3.12.

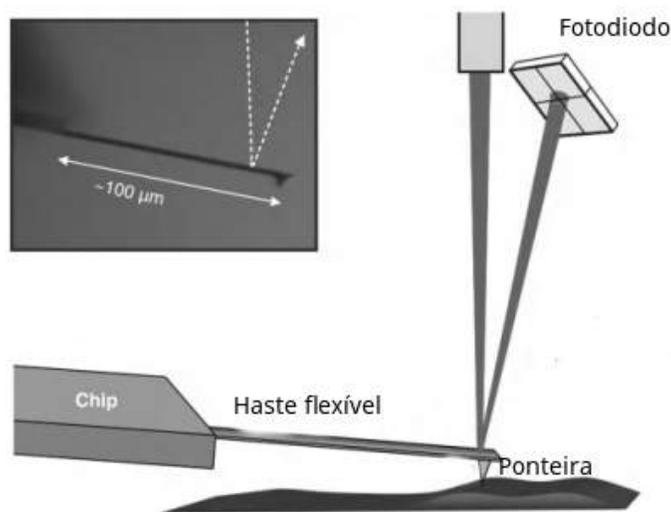


Figura 3.12: Representação esquemática de um microscópio de força atômica. [66]

Uma base piezoelétrica é responsável pela movimentação da amostra nas direções dos eixos  $x$  e  $y$ , ao mesmo tempo em que uma ponta (também chamada de tip) fixa em uma haste flexível "varre" a superfície da amostra. Um laser é direcionado na parte superior da ponta que por sua vez é refletido para um fotodiodo. A varredura, feita linha a linha, faz com que a haste flexível varie de acordo com a topografia do material analisado enquanto o deslocamento do feixe laser é captado pelo fotodiodo. As variações da haste podem ocorrer tanto na vertical, devido às interações ponta-superfície, ou ainda na horizontal, provocadas por pequenas torções da haste. Para a obtenção do perfil topográfico do material dois modos de operação podem ser executados. No primeiro, chamado de

modo contato, a ponta está em contato físico e contínuo com a amostra e o deslocamento da ponta é provocado mecanicamente pela própria superfície da amostra, ou ainda por uma força repulsiva que provoca o movimento de deflexão da haste. No outro modo, denominado dinâmico, a haste é submetida a uma oscilação próxima à frequência de ressonância da haste flexível de forma que seu deslocamento fica por conta da variação de força que o sistema de vibração da haste faz para manter a força entre a interação ponta-superfície constante [66]. Cada modo de operação citado tem seus prós e contras e a escolha depende de cada sistema a ser analisado. O modo contato é recomendado para uma maior definição de profundidade e detalhes da topografia. Porém, inconvenientes como poeira ou gotículas de água podem levar à interpretações errôneas dos resultados obtidos. Por outro lado, no modo dinâmico, perde-se parte da definição de imagem mas esse modo é mais adequado para análises em que pode ocorrer o deslocamento da amostra como em análises de nanopartículas, por exemplo. A partir da técnica de AFM, diversos outros modos foram desenvolvidos para a análise de propriedades microscópicas dos materiais dentre os quais se destacam propriedades mecânicas com o modo fase, piezoelétricas com a microscopia de força de piezoresposta (PFM) e propriedades magnéticas com a microscopia de força magnética (MFM) [67]. A seguir será realizada uma descrição sobre o modo PFM visto que esta foi a técnica utilizada para comprovar o caráter ferroelétrico do material estudado nesta dissertação.

### **3.7.1 Microscopia de força Kelvin (KFM)**

A microscopia de força kelvin (KFM) é uma técnica baseada na microscopia de força atômica que permite o mapeamento do potencial elétrico da superfície da amostra por meio das forças de interação eletrostática entre a superfície da amostra e uma sonda condutora. Essa técnica vem sendo aplicada amplamente na investigação de propriedades elétricas e eletrônicas na superfície de metais e semicondutores. O funcionamento do KFM é baseado em uma varredura em modo de não contato e consiste na medida da diferença entre a função trabalho da ponta condutora e da superfície da amostra, também chamado de potencial de superfície ( $V_s$ ) dada por:

$$V_s = \frac{(\phi_p - \phi_a)}{-e} \quad (3.9)$$

sendo  $\phi_p$  e  $\phi_a$  as funções trabalho da ponta e da amostra, respectivamente e  $e$  uma unidade de carga elétrica. Quando a ponta é aproximada da superfície da amostra, uma força elétrica é gerada devido a diferença entre os níveis de energia de Fermi da amostra e da ponta. Com a aplicação de um potencial ( $V_{dc}$ ) é possível remover a diferença entre os níveis da energia de Fermi ( $E_f$ ). Desta forma, o potencial externo aplicado para igualar  $E_f$  é igual a diferença entre  $\phi_p$  e  $\phi_a$ . Portanto, conhecendo a função trabalho da ponta ( $\phi_p$ ) é possível calcular a função trabalho da amostra, obtendo assim o mapa da função trabalho após a varredura completa da amostra [68]. Além disso, ainda é possível a aplicação de um campo elétrico (CC) no porta amostra metálico para verificar o fluxo de cargas na superfície da amostra.

### 3.7.2 Microscopia de força de piezoresposta

A microscopia de força de piezoresposta (PFM) é uma variação do modo contato da microscopia de força atômica que utiliza uma sonda condutora a fim de aplicar uma diferença de potencial alternada (C.A.) entre o material a ser estudado e um eletrodo colocado no porta amostras. A diferença de potencial (DDP) aplicada pela ponta é descrita por.

$$V = V_0 \cos(\omega t) \quad (3.10)$$

No caso de amostras ferroelétricas, a aplicação da D.D.P. induz uma variação mecânica na amostra fazendo com que a haste se desloque na horizontal, no caso de deformações no plano de escaneamento (fase), e na vertical, para deformações provocadas fora do plano (amplitude). O sinal detectado pelo fotodiodo é enviado para um amplificador (*Lock-in*) que compara os sinais no plano e fora do plano com a DDP aplicada. O sinal obtido no plano está relacionado com a polarização do material em análise e de acordo com sua variação, um "*software*" é responsável por converter o sinal em uma imagem com diferentes contrastes que representa a polarização da amostra. Adicionalmente, é possível verificar o grau de polarizabilidade da amostra invertendo o sentido da DDP

aplicado pela ponta o que permite verificar a inversão de cores no mapa gerado [67].

# Capítulo 4

## Procedimentos experimentais

No presente capítulo, serão abordados os aspectos técnicos referentes às principais técnicas experimentais utilizadas

### 4.1 Preparação das amostras

#### 4.1.1 Moagem em altas energias

As amostras de ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ) foram preparadas a partir da mistura estequiométrica dos óxidos de bismuto,  $Bi_2O_3$  (Alfa Aesar, pureza analítica 99,979%), e óxido de ferro,  $Fe_2O_3$  (Alfa Aesar, pureza analítica 99.945%). Os pós precursores foram pesados em uma balança analítica e posteriormente homogeneizados em almofariz de ágata durante 5 minutos. Após a homogeneização, os pós foram colocados no vaso de moagem juntamente com esferas de 3 mm de diâmetro ambos compostos de aço endurecido VC-131. A moagem em alta energia foi realizada em um moindo planetário da marca *Retsch* ( $PM - 100$ ) com velocidade de rotação de 400 RPM durante 12 horas divididas em moagens de 1 h seguidas de 10 minutos de intervalo. A razão entre massa de esfera e massa de amostra utilizada foi de 30:1.

#### 4.1.2 Conformação e tratamento térmico

Após o processo de moagem, os pós resultantes foram conformados em forma de pastilhas de 20 mm de diâmetro por 3 mm de espessura para a realização do tratamento

térmico com a finalidade de minimizar a volatilização do Bi durante o tratamento térmico. Para a formação da fase desejada foi utilizado o processo de sinterização rápida seguido por choque térmico. A amostra pastilhada foi inserida instantaneamente em um forno do tipo mufla, previamente aquecido à 875 °C, durante 1 minuto e em seguida retirada e resfriada rapidamente (choque térmico) à temperatura ambiente. Após o processo de sinterização as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e transformadas novamente em pó para possibilitar o processo seguinte de criomoagem.

### 4.1.3 Criomoagem

O procedimento de criomoagem foi realizado em uma célula adaptada para o moinho de altas energias (*RetschPM – 100*) elaborada pelo grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). A célula consiste em dois vasos de Poliacetal com uma camada de Perlita em pó para isolamento térmico. Os pós foram colocados em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com as esferas de moagem em uma razão massa esferas:massa amostra de 20:1 e selados hermeticamente. O Resfriamento do vaso interno foi efetuado inserindo nitrogênio líquido na célula de criomoagem. A temperatura foi aferida por meio de um termopar tipo K localizado na parede externa do vaso de moagem metálico. Após a temperatura de termalização ( 166 °C) a moagem é iniciada com velocidade de 250 RPM e dividida em ciclos de 15 minutos para a reposição do nitrogênio. A cada 2,5 horas uma parte da amostra foi retirada para as devidas caracterizações e posteriormente o processo de criomoagem foi continuado até atingir 17,5 horas. Dois processos de moagem foram realizados, uma vez que, além do tempo, o tamanho, e conseqüentemente o numero de esferas foram variados sendo empregadas esferas de 5 e 10 mm de diâmetro. Todos os outros parâmetros como velocidade de rotação e razão entre massa de esferas e massa amostra foram mantidos constante.

## 4.2 Difratometria de raio x

Os difratogramas de raio x foram obtidos em um difratômetro Shimadzu (XRD-700) utilizando radiação  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ) do cobre e radiações  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do molibidênio

( $\lambda = 0,703 \text{ \AA}$ ). As medidas para identificação de fase e análises de Scherrer e Willianson-Hall foram realizadas em modo contínuo com velocidade de varredura de 0,1 grau/min no intervalo de 20° a 80° à temperatura ambiente.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As análises microestruturais foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI (Quanta 250) e microscópio de feixe de íon focalizado FEI (Scios) disponíveis no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). Para a preparação, os pós cerâmicos foram dispersos em acetona com o auxílio de um sonificador de ponta durante 5 minutos. Em seguida a solução foi depositada em um porta amostra metálico e uma fina camada de ouro ("*Sputtering*") foi depositada afim de promover a condutividade superficial na amostra.

### 4.4 Espectroscopia de infravermelho

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas para verificação das vibrações referentes às ligações Fe-O. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr na proporção 5:200 (massa amostra/massa KBr). Os espectros das amostras foram analisados em um espectrofotômetro Bruker Vetex na faixa espectral de 4000 a 400  $cm^{-1}$ , com resolução de 4  $cm^{-1}$  e 128 varreduras.

### 4.5 Microscopia de força Kelvin (KFM)

As imagens de microscopia de força Kelvin (KFM) foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Shimadzu (SPM-9700) disponível no complexo de apoio à pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM) com ponteira de sílica recoberta com uma camada de Pt-Ir, com constante de mola de 0,5-9,5 N/m e frequência de ressonância de 45-9.5 kHz. A amostra foi diluída em água deionizada e posteriormente depositada em um substrato de mica atômicamente plano coberto com uma fina camada de ouro em ambos os lados para a condução elétrica.

## 4.6 Microscopia de força de piezoresposta (PFM)

A fim de comprovar o caráter ferroelétrico das partículas obtidas por criomoagem foram realizadas medidas de microscopia de força atômica e de piezoresposta no Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade do Texas em San Antônio (UTSA), EUA. As medidas foram realizadas em um microscópio de força atômica multi-modo em modo contato com ponteira de sílica com constante de mola de 1-5 N/m e frequência de ressonância de 60-100 kHz. Uma diferença de potencia de +10 V foi aplicada à ponteira para polarizar a amostra e posteriormente aplicado -10 V para verificar a inversão da polarização. A amostra foi diluída em água deionizada e posteriormente depositada em um substrato de mica atômica plano coberto com uma fina camada de ouro em ambos os lados para a condução elétrica.

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas das amostras sintetizadas por meio da criomoagem utilizando diferentes tamanhos de esferas (5 e 10 mm) e diferentes tempos de criomoagem a fim de verificar a influência desses parâmetros de moagem nas propriedades físicas do  $BiFeO_3$  obtido.

### 5.1 Caracterizações estruturais

A figura 5.1 apresenta o difratograma da amostra submetida ao processo de moagem em altas energias e sinterização rápida seguida de choque térmico e também os difratogramas para as amostras submetidas ao processo de criomoagem realizado com esferas de 10 mm. O processo de sinterização rápida faz com que, durante o aquecimento e resfriamento, a amostra passe pelas temperaturas de formação das fases secundárias presentes no diagrama de fases pseudobinário  $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$  [10] de forma rápida, inibindo a formação das mesmas [69]. O difratograma para 0 h foi indexado com a simetria romboedral do grupo espacial  $R3c$  (segundo a ficha cristalográfica do banco de dados JCPDS nº 01-86-1518) e de acordo com o difratograma não é possível detectar a presença de fases secundárias, ou seja, no limite de detecção da técnica de DRX a amostra encontra-se monofásica. A tabela 5.1 apresenta os valores de largura a meia altura referentes ao pico (100), além dos valores de tamanho médio de cristalito e microdeformações obtidos pelo método de Willison-Hall para o conjunto de amostras processadas nesta dis-

sertação com esferas de 10 nm. De acordo com as análises de W-H para a amostra de partida da criomoagem, observou-se que o tamanho médio de cristalito é de 144 nm, o que corresponde a aproximadamente 2 vezes o período da cicloide de spins característica do  $BiFeO_3$  (64 nm) [21]. No que se refere às amostras processadas com esferas de 10 nm, após 2,5 horas de criomoagem, verifica-se um aumento da largura a meia altura e conseqüentemente uma diminuição do tamanho de cristalito para 99 nm, seguido de um aumento nas microdeformações da rede cristalina ( $\eta \approx 0,5\%$ ). Esse comportamento continua para tempos mais longos de criomoagem, atingindo valores médios de cristalitos consideravelmente menores (27 nm após 10 h) do que o tamanho da cicloide magnética. O tamanho médio de cristalito torna-se menor que o tamanho do período da cicloide somente para as amostras processadas por criomoagem por pelo menos 7,5 h. Além disso, as microdeformações estabilizam-se para valores de  $\approx 1\%$  para tempos de criomoagem ao redor de 5 h ou superiores. Esse grau de deformação pode provocar mudanças significativas nas propriedades do material. De fato, para o  $BaTiO_3$ , por exemplo, o fator de tetragonalidade na cela unitária é de  $\approx 1\%$ , e dá origem ao excelente comportamento ferroelétrico desse material, apresentando altos valores de constante dielétrica e resistividade como reportado na literatura [70]. Considerando uma deformação uniaxial de aproximadamente 1%, por hipótese, as propriedades do material deformado poderiam sofrer grandes alterações, como as observadas em nossos resultados. Para o  $BiFeO_3$  o efeito das microdeformações nas propriedades ferroelétricas vem sendo muito explorado em filmes finos. Sando e colaboradores [71], por exemplo, reportaram que a polarização espontânea em filmes finos de  $BiFeO_3$  pode ser drasticamente modificada pela deformação induzida por diferentes substratos, observando um aumento de  $\approx 1 \mu C cm^{-2}$  para deformações de compressão de 1%. O efeito do "strain" também pode ser significativo no comportamento magnético do  $BiFeO_3$ . Agbelele et. al [71] publicaram significativas mudanças de até três vezes no comprimento da cicloide de spins do  $BiFeO_3$  associado à diferentes tipos de strain (tensão (+0.9%) e compressão (-1.6%)).

Os gráficos de ajuste de Williamson-Hall para as amostras de partida (0h), 2,5 h e 17,5 h de criomoagem são apresentadas na figura 5.2 (a-c) na qual é possível verificar a mudança na inclinação das curvas de ajustes que correspondem aos valores de microdeformação. A evolução do tamanho de cristalito, e dos valores de microdeformações,

Tabela 5.1: Evolução da largura a meia altura (FWHM), tamanho médio de cristalito e micro-deformações ("Micro-strain") em função do tempo de criomoagem para as amostras processadas com esferas de 5 e 10 mm.

Tempo (h)	5 mm			10 mm		
	FWHM ( $^{\circ}$ )	Cristalito (nm)	Strain (%)	FWHM ( $^{\circ}$ )	Cristalito (nm)	Strain (%)
0	0,374	144 $\pm$ 2nm	0,008	0,298	144 $\pm$ 2nm	0,008
2,5	0,453	41,6 $\pm$ 5nm	0,57	0,36	99 $\pm$ 4nm	0,49
5	0,826	44 $\pm$ 4nm	0,82	0,89	85 $\pm$ 6nm	1
7,5	1,25	28 $\pm$ 5nm	0,78	1,04	57 $\pm$ 5nm	0,95
10	1,48	26 $\pm$ 3nm	0,9	1,07	27,4 $\pm$ 4nm	1,1
12,5	1,93	24 $\pm$ 6nm	1,12	1,08	21,1 $\pm$ 5nm	1,15
15	2,01	26 $\pm$ 5nm	0,97	1,11	28,7 $\pm$ 4nm	1,34
17,5	2,78	28 $\pm$ 5nm	1,16	1,18	31,1 $\pm$ 6nm	1,17

processo de criomoagem atinge um equilíbrio quanto a diminuição do tamanho de cristalitos entre 10 e 17,5 h. Por outro lado, os valores de microdeformação apresentam um rápido aumento até 5 h de criomoagem, e a partir desse ponto aumentam suavemente até o fim do processo (17,5 h). Em outras palavras, nota-se que a existência de cristalitos com tamanho maior que o comprimento da cicloide de spins está dissociada das microdeformações, sugerindo que a redução no tamanho de cristalito seja induzida pela quebra das partículas. A relação entre a redução de tamanho médio de cristalitos e aumento de microdeformação na rede cristalina foi recentemente reportada por Guzik et.al [57] para tempos curtos de criomoagem em amostras magnéticas de ferrita de cobalto. Esses autores observaram uma redução do tamanho de cristalito de 162 nm para 35,95 nm enquanto a microdeformação evoluiu de 0,005 % até 0,4 % após 9 minutos de criomoagem usando um moinho do tipo "shaker" que é muito mais energético que o moinho do tipo planetário. É importante citar que o tamanho de cristalito obtido pela criomoagem é comparável aos obtidos por rotas químicas, como método modificado de Pechini [27] (20-30 nm) e por sol-gel [6] (14-95 nm). Os difratogramas das amostras submetidas à criomoagem com esferas de 5 mm são apresentados na figura 5.3. Os difratogramas foram obtidos usando Mo como fonte de raio X sem a utilização de monocromador, e os picos referentes a cada tipo de radiação estão devidamente identificados. A evolução no comportamento dos difratogramas é muito parecida com as obtidas para as amostras moídas com esferas de 10 mm. Verifica-se, de fato, o aumento da largura a meia altura a partir de 2,5 h de

até  $15 \mu\text{m}$ . O histograma da figura 5.6 (b) revela uma distribuição larga e do tipo bimodal, com tamanhos médios de partículas centrados em  $2,5 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ , respectivamente.

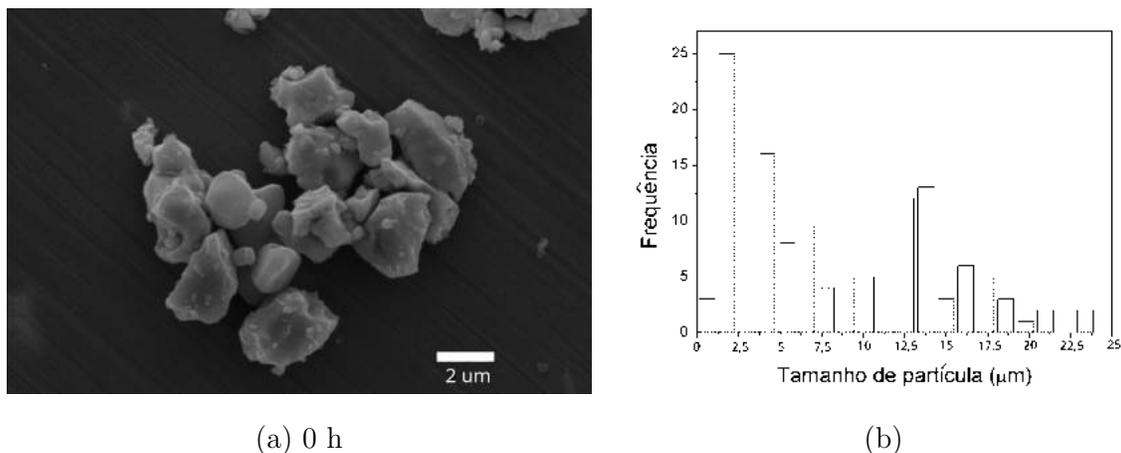


Figura 5.6: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de partida (a) 0 h e (b) distribuição de tamanho de partícula.

A micrografia referente a amostra moída com esferas de 10 mm após 2,5 h de criomoagem é apresentada na figura 5.7 (a). Nela observa-se uma considerável redução nos tamanhos de partícula/agregados, sendo que essas alcançam no máximo  $1 \mu\text{m}$ . É válido salientar a mudança de morfologia das partículas induzida pelo processo de criomoagem, a qual é ilustrada na figura 5.7 (b) por meio da ampliação de uma das partículas apresentadas na figura 5.7 (a). Nessa região, em particular, observa-se que a superfície da partícula em questão é composta por nanopartículas com tamanhos menores que 100 nm. Esse tipo de morfologia pode ser resultado direto do método de síntese que, numa primeira etapa, é capaz de reduzir as partículas para a escala nanométrica. A partir de um certo tempo ( $< 2,5 \text{ h}$ ), a energia envolvida no processo de moagem juntamente com o alta reatividade das nanopartículas faz com que elas se soldem a frio formando agregados nanoestruturados. Logo após 7,5 h (figura 5.7 (c)) observa-se que as partículas sofreram mais quebras. Após 17,5 h de criomoagem, figura 5.7 (e), nota-se que, apesar de haver novamente aglomeração das partículas, estas se apresentam mais compactas e com superfície mais uniforme. Esse resultado indica que após o processo completo (17,5 h) as partículas se apresentam mais uniformes quanto a superfície. Portanto, pode-se dizer que o processo de redução no tamanho das das partículas de  $\text{BiFeO}_3$  por criomoagem se dá

de forma diferente da moagem à temperatura ambiente, na qual as partículas formadas não apresentam características de agregados. Os resultados de microscopia apresentados estão de acordo com as análises estruturais uma vez que nelas verifica-se uma redução no tamanho de cristalito de 99 nm, após 2,5 h de criomoagem para aproximadamente 40 nm após 17,5 h de criomoagem. Pode-se afirmar que na criomoagem (apesar de não suprimir o processo de solda à frio para o composto  $BiFeO_3$  como verificado no processo utilizado por Kumar [56] para as nanopartículas de prata) a quebra das partículas torna possível a obtenção de partículas da ordem de 500 nm e com tamanho de cristalitos muito pequenos da ordem de 30 nm.

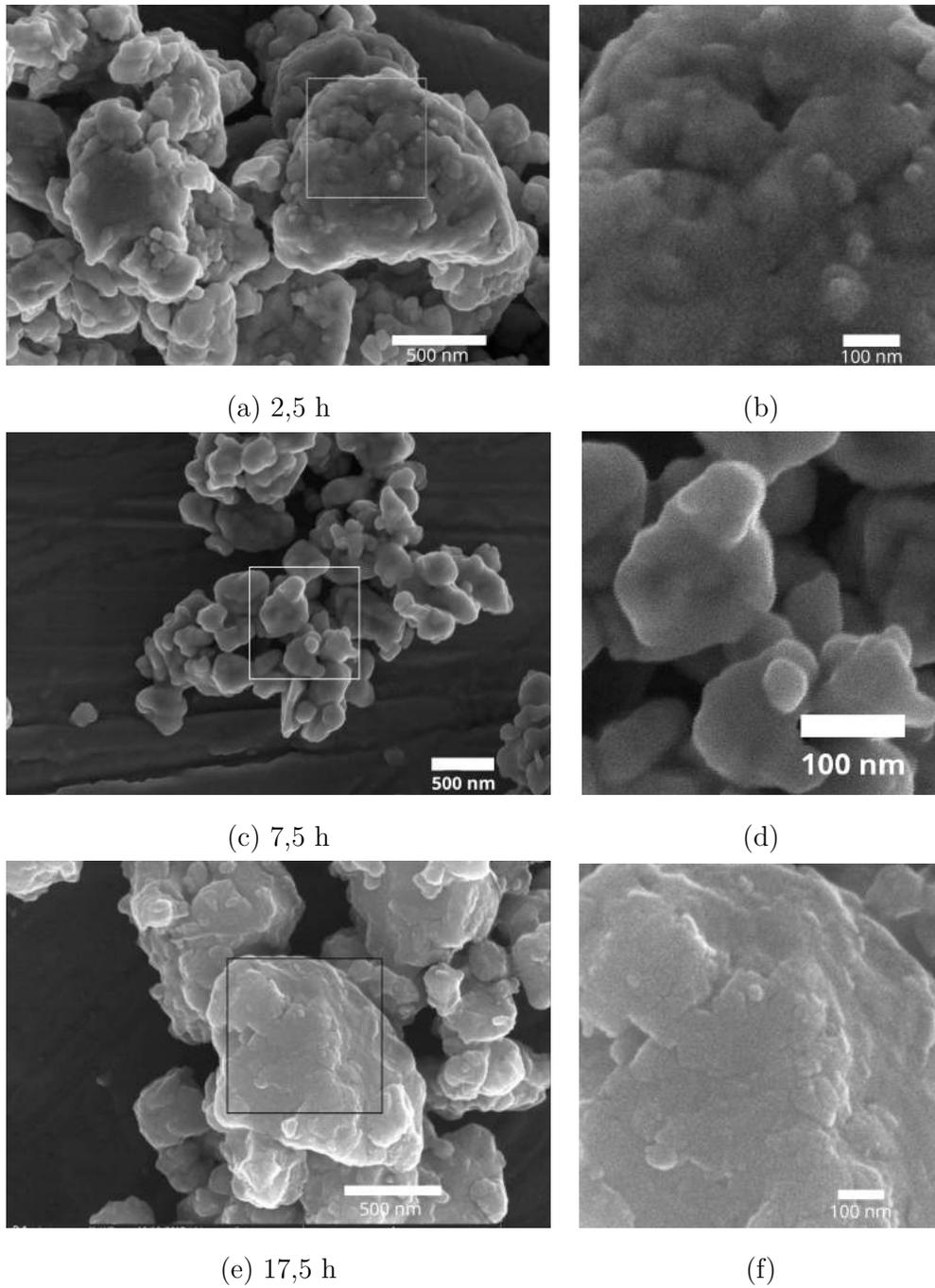


Figura 5.7: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de em pó após (a) 2,5 h, (c) 7,5 h e (e) 17,5 h de criomoagem realizada com esferas de 10 mm. (b,d,f) Ampliações das seções quadradas.

As micrografias apresentadas na figura 5.8 referem-se as amostras processadas com esferas de 5 mm. Na figura 5.8 (a), observa-se partículas com tamanhos muito próximos

aos obtidos com as esferas de 10 mm, com partículas variando de cerca de 300 nm até 1  $\mu\text{m}$ . Na imagem ampliada na figura 5.8 (b), em particular, observa-se uma morfologia também muito semelhante para o mesmo tempo de moagem com esferas de 10 mm. Após 17,5 h de criomoagem (figura 5.8 (e)), nota-se um aumento no tamanho dos aglomerados provocado pela solda a frio durante o processo, com aglomerados de até 4  $\mu\text{m}$ . Quanto à morfologia, as imagens sugerem que as partículas são formadas por outras partículas menores, que foram unidas por meio da alta energia envolvida no processo. É possível notar, claramente, as partículas que formaram esses aglomerados na seção quadrada 5.8 (f). Como a massa das esferas de 5 mm é menor que a das esferas de 10 mm, os choques entre as esferas e as partículas não foram intensos o suficiente para a formação das partículas compactas como observado para 17,5 h de criomoagem com esferas de 10 mm. Sendo assim, as morfologias obtidas para todos os tempos de criomoagem realizadas com esferas de 5 mm são comparáveis com 2,5 h de criomoagem com esferas de 10 mm. Além disso, esse tipo de microestrutura dificulta uma análise mais detalhada quanto aos tamanhos de partícula, sendo que uma possível distribuição de partículas seja, na verdade, uma distribuição de aglomerados e que não estará necessariamente relacionada com as propriedades físicas do material e, como se verificará nos resultados das respostas magnéticas, o tamanho de cristalito aliado às microdeformações desempenha um papel mais importante nas propriedades observadas. Em suma, utilizando esferas menores, verifica-se que o tempo de criomoagem deve ser maior para obter a mesma microestrutura que as obtidas com menos tempo utilizando esferas maiores. Essa tendência fica clara comparando a imagem 5.8 (c) com a imagem 5.7 (b). Com isso, do ponto de vista microestrutural, as partículas processadas com esferas de 5 mm parecem estar menos estressadas que as partículas obtidas com as esferas de 10 mm para o mesmo tempo de moagem (17,5 h).

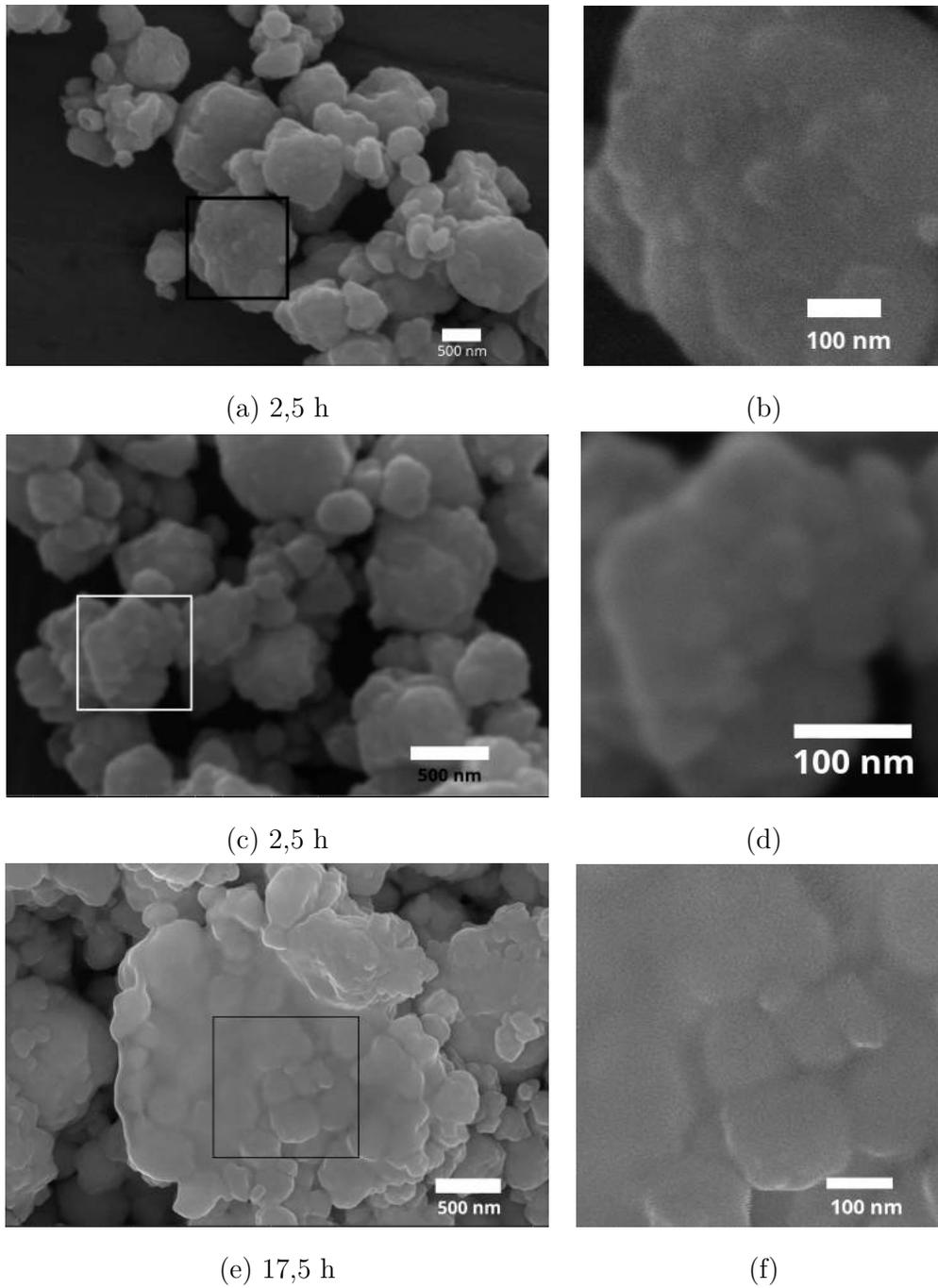


Figura 5.8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de  $BiFeO_3$  em pó após (a) 2,5 h, (c) 7,5 h e (e) 17,5 h de criomoagem realizada com esferas de 10 mm. (b,d,f) Ampliações das secções quadradas.

### 5.3 Caracterizações magnéticas

A figura 5.9 apresenta as histereses magnéticas, em função do tempo de criomoagem, para as amostras processadas com esferas de 10 mm. A curva  $M \times H$  referente à amostra de partida (0 h) ilustra um comportamento linear característico de materiais antiferromagnéticos, tal como esperado e amplamente reportado para o composto  $BiFeO_3$  [7, 6, 18]. Como não foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura, não é possível afirmar com absoluta certeza que o comportamento observado é antiferromagnético. Porém, de acordo com as temperaturas de transição de fase magnéticas reportada por Dias e colaboradores [69], que se valeram do mesmo processo de moagem e tratamento térmico (sinterização rápida e choque térmico) para o processamento de amostras policristalinas de  $BiFeO_3$ , acredita-se que o comportamento obtido para 0 h de criomoagem seja um comportamento antiferromagnético típico do  $BiFeO_3$ , à temperatura ambiente.

de co-precipitação, trabalho no qual são sintetizadas amostras de  $BiFeO_3$  com tamanho de cristalito de aproximadamente 50 nm. O fato do valor obtido nessa dissertação estar maior que o reportado na referência [26] pode estar relacionado com o valor do tamanho médio de cristalitos e também à presença de microdeformação, que dificulta a mobilidade dos domínios, aumentando  $M_r$ . Para tempos menores que 5 h de criomoagem, os valores de  $M_r$  são da mesma ordem dos reportados por Shami et. al. [26] enquanto para tempos superiores (10 h), quando o tamanho de cristalito é muito menor que o período da cicloide (cerca de 30 nm), observa-se um salto nesse valor.

Na figura 5.10 são apresentadas, respectivamente, as curvas de histerese magnética para as amostras 0 h, 2,5 h e 17,5 h processadas com esferas de 5 mm. Logo após o primeiro ciclo de moagem observa-se uma mudança abrupta de comportamento linear para não-linear além de valores de  $M_{15}$  próximos aos obtidos após 10 h de criomoagem com esferas de 10 mm. Colocando em números, a resposta magnética ( $M_{15}$ ) passa de 0,101 emu/g para 0,435 emu/g após 2,5 h de criomoagem com esferas de 5 mm. Tal mudança de comportamento com apenas 2,5 h de criomoagem está associada com a rápida redução do tamanho de cristalito, como observado na figura 5.7.

Tabela 5.2: Valores de magnetização a 15  $kOe$  ( $M_{15}$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_C$ ) para as amostras de  $BiFeO_3$  antes (0 h) e após o processo de criomoagem.

Tempo (h)	5 mm			10 mm		
	$M_{15}$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)	$M_{15}$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)
0	0,101	–	–	0,101	–	–
2,5	0,435	0,022	179	0,201	0,0079	169
5	0,423	0,0191	141	0,257	0,010	156
7,5	0,419	0,025	191	0,274	0,011	138
10	0,427	0,026	166	0,432	0,0266	138
17,5	0,462	0,249	142	0,470	0,0260	162

Considerando que o tamanho de cristalito representa uma média e a cicloide de spins no  $BiFeO_3$  possui um período de 64 nm, é possível que o aumento de  $M_{15}$  e de  $M_r$  estejam associados aos cristalitos que estão menores que o período da cicloide provocando a quebra da mesma. Além disso, a introdução de defeitos na rede cristalina pode provocar a distorção nos octaedros  $FeO_6$  e um aumento na interação de Dzyaloshinskii-Moriya [7], ou seja, a magnetização macroscópica deixa de ser suprimida pelo arranjo cicloidal dos spins. Após 10 h de criomoagem com esferas de 10 mm, e para todos os tempos de criomoagem com esferas de 5 mm, o tamanho médio de cristalitos é menor que 64 nm. Ou seja, deve haver uma quantidade significativa de cristalitos menores que o período da cicloide fazendo com que os valores de  $M_{15}$  e  $M_r$  aumentem significativamente. Com base nesses resultados pode-se afirmar que as propriedades magnéticas ligadas às dimensões do material têm relação direta com o tamanho de cristalito (caráter estrutural) mais do que com o tamanho da partícula em sí, como reportado previamente por Park e Huang [6, 7] em nanopartículas de  $BiFeO_3$  obtidos por rota química. De acordo com os ajustes de W-H, o tamanho médio de cristalito para 10 h de criomoagem é de 27 nm, corroborando com a ideia da quebra da cicloide.

No contexto do estudo de nanopartículas magnéticas, a equação de Langevin (4.1) é um modelo teórico muito utilizado para modelar o comportamento superparamagnético, em

que um termo não linear é associado à contribuição ferromagnética e um termo linear à paramagnética. No caso do  $BiFeO_3$  extrapolamos o modelo associando o termo linear ao ordenamento antiferromagnético característico da cela unitária do  $BiFeO_3$  e a parte não linear como uma contribuição de ferromagnetismo fraco. Nossa ideia é avaliar fenomenologicamente como essas contribuições se comportam em relação ao tempo de criomoagem, ou seja, como os efeitos advindo desse processo de síntese altera as propriedades magnéticas.

A figura 5.13 apresenta os ajustes dos dados de  $M \times H$  utilizando a equação de Langevin, dada na forma:

$$\left( \frac{\mu H}{K_B T} \right) = \coth \left( \frac{\mu H}{K_B T} \right) - \frac{K_B T}{\mu H} \quad (4.1)$$

sendo  $\mu$  o momento magnético das nanopartículas,  $H$  o campo magnético aplicado e  $K_B$  a constante de Boltzmann. Separando tais contribuições por meio do ajuste do primeiro quadrante da curva de histerese magnética com a equação 4.1 é possível notar o aumento da contribuição não-linear com o avanço do tempo de moagem para as amostras moídas com esferas de 10 mm, como ilustrado na figura 5.14. Para 2,5 h, figura 5.13 (a), a contribuição linear é dominante, o que sugere um comportamento macroscópico antiferromagnético [69], ou ainda um possível comportamento paramagnético proveniente de alguma amorfização que possa ter ocorrido durante o processo de criomoagem. Um pequeno aumento da contribuição não linear é observado até 7,5 h. Porém, a componente linear ainda é dominante. A partir de 10 h de criomoagem, figura 5.13(d), a contribuição não linear passa a ser dominante, e faz com que o sistema tenha um comportamento macroscópico não-linear típico de um material ferromagnético fraco. Mas como os domínios são muito pequenos temos uma interação blindada pela agitação térmica suprimindo  $M_r$ . Além do caráter qualitativo da curva de  $M \times H$  é possível estimar o tamanho dos domínios magnéticos presentes nas partículas. Assumindo uma distribuição de momentos magnéticos descrita por uma distribuição lognormal, dada por:

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu \sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ \frac{-1}{2\sigma^2} \ln \left[ \frac{\mu}{\langle \mu \rangle} \right] \right] \quad (4.2)$$

e partículas preferencialmente esféricas [73], além de considerações envolvendo a estru-

tura, como o volume da cela unitária ( $12,6 \text{ nm}^3$ ) (obtido da literatura por refinamento de nêutrons [74]) e o valor do momento magnético por cela unitária ( $\mu = 4,11\mu_B$ ) (Também obtido da literatura [75, 73, 76]), é possível calcular o tamanho médio dos domínios magnéticos a partir do momento magnético obtido por meio ajustes com a equação de Langevin. Além disso, combinando as equações 4.1 e 4.2 é possível obter a magnetização na forma:

$$M(H, T) = \int \mu L \left( \frac{\mu H}{K_B T} \right) f(\mu) d\mu L \quad (4.3)$$

A figura 5.13 (f) apresenta a evolução do tamanho médio de cristalito obtido por meio das análises de W-H e a evolução dos tamanhos médio de domínio magnético por meio dos cálculos utilizando os ajustes de Langevin. Os tamanhos médios dos domínios magnéticos calculados ( $d_{mag}$ ) estão apresentados na tabela 5.3. Verifica-se que para tempos menores que 10 h há um distanciamento entre os valores de tamanhos médios de cristalitos e os tamanhos médios dos domínios magnéticos. Esse resultado indica que quando o tamanho estrutural é muito maior que o tamanho médio dos domínios magnéticos, observa-se a predominância do comportamento linear (situação de polidomínios). A partir de 10 h os tamanhos de ambos são menores que o período da cicloide de spins indicando a possível presença de monodomínios magnéticos na amostra e resultando na predominância da componente não-linear da magnetização. Outro dado interessante é que os maiores valores de magnetização são obtidos quando o tamanho médio de cristalito se encontram próximos à metade do valor da cicloide magnética ( $\approx 32 \text{ nm}$ ). É possível que (vide figura 5.12), arranjo esquemático de spins), quebrando a cicloide de spins ao meio, observe-se máxima magnetização na direção -y enquanto a mesma se anula nas demais direções, fazendo com que uma magnetização resultante seja observada dando origem ao comportamento não-linear.

vamente, comparando o tamanho médio de cristalitos obtidos pelo método de  $BiFeO_3$  com o tamanho médio estimado dos domínios magnéticos (figura 5.14 (d)) observa-se a possibilidade da existência de monodomínios magnéticos nessas amostras, uma vez que o tamanho dos domínios estruturais é muito próximo ao tamanho calculado para os domínios magnéticos, dando origem ao comportamento não-linear (ferromagnetismo fraco).

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas

### 6.1 Conclusões

As análises realizadas nas amostras de  $BiFeO_3$  submetidas ao processo de criomoagem permitiram algumas conclusões sobre o comportamento estrutural e das propriedades físicas verificadas nesse composto como resultado do processo de síntese. Com os resultados de difração de raios X, associado às análises de Williamson-Hall e Scherrer, permitiram concluir que o processo de criomoagem inclui uma alta quantidade de defeitos (em até 1%) além de provocar uma significativa redução no tamanho médio de cristalito, de 144 nm para aproximadamente 30 nm, após o processo de criomoagem.

Quanto à microestrutura, foi possível concluir que apesar da redução no tamanho das partículas, o processo de criomoagem não foi capaz de suprimir o processo de solda a frio resultando em aglomerados de nanopartículas para 2,5 h de criomoagem com esferas de 10 mm, enquanto para tempos maiores observou-se partículas compactas resultado das deformações provocadas pelo longo tempo em que as partículas sofreram choques das esferas. Para a criomoagem realizada com as esferas de 5 mm foi possível constatar que as mesmas tendem mais a quebrar as partículas do que deformá-las e, sendo assim, mesmo após 17,5 h de criomoagem as mesmas se apresentam compactas. Portanto, em relação à microestrutura, a criomoagem não foi efetiva para obtenção de nanopartículas mas efetiva para obtenção de partículas com tamanho de cristalito muito pequeno.

As caracterizações por meio da magnetometria de amostra vibrante permitiram concluir que tanto a redução do tamanho médio de cristalitos quanto os alto valores de

"micro-strain" são capazes de quebrar/modificar a estrutura cicloidal de spin característica do  $BiFeO_3$  fazendo com que houvesse uma mudança bastante significativa na resposta magnética do material. Sendo assim, conclui-se que o caráter estrutural (tamanho de cristalito associado às microdeformações) é o principal responsável pelas mudanças das respostas magnéticas.

A correlação entre tamanho de domínio magnético e tamanho médio de cristalito sugere a existência de monodomínios magnéticos.

As técnicas de microscopia de força Kelvin e de piezorespostas permitiram concluir que as partículas obtidas a partir da criomoagem com esferas de 10 mm são ferroelétricas.

Em resumo, é possível dizer que a criomoagem é um processo bastante eficiente para a obtenção de partículas de  $BiFeO_3$  com tamanho de cristalito muito pequeno além de provocar um alto grau de deformação nas amostras provocando, consequentemente, mudanças drásticas no comportamento magnético e ferroelétrico das partículas de  $BiFeO_3$ .

## 6.2 Perspectivas

O trabalho desenvolvido durante o período mestrado gerou diversas perspectivas para futuros trabalhos dentre as quais podemos citar:

- Um estudo mais aprofundado relacionando os resultados estruturais de strain com medidas mais sistematizadas e precisas de FT-IR para comprovar as deformações induzidas no processo;
- Trabalhos envolvendo análises de microscopia eletrônica de alta resolução para a visualização da estrutura e arranjo dos domínios estruturais;
- Medidas magnéticas em função da temperatura nas amostras submetidas à criomoagem para confirmação do ordenamento magnético;
- Estudos sistemáticos da evolução do comportamento ferroelétrico com os parâmetros de moagem como o tempo, por exemplo;

- Estudos de sinterização dos pós obtidos para a produção de corpos cerâmicos e suas caracterizações.

# Referências Bibliográficas

- [1] N. A. Spaldin e M. Fiebig. *Science* **309**(5733), 391–392 (2005).
- [2] J. F. Scott. *Nature Materials* **6**(4), 256–257 (2007).
- [3] Y. T. Z. M. J. Zehetbauer. *Bulk Nanostructured Materials*. (2009).
- [4] R. S. Katiyar e J. F. Meng. *Ferroelectrics* **229**(1-4), 201–206 (1999).
- [5] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-a. Einarsrud e T. Grande. *Chemistry of Materials* **19**(13), 6478–6484 (2007).
- [6] T.-j. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh e S. S. Wong. (2007).
- [7] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue e J. Zhu. *Scientific reports* **3**, 2907 (2013).
- [8] W. Kaczmarek e Z. Pajak. *Solid State Communications* **17**, 807–810 (1975).
- [9] M. I. Morozov, N. A. Lomanova e V. V. Gusarov. *Russian Journal of General Chemistry* **73**(11), 1676–1680 (2003).
- [10] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan e J. F. Scott. *Physical Review B* **77**(1), 014110 (2008).
- [11] M. Valant, A.-k. Axelsson, N. Alford e P. Bifeo. *Society* **19**(October), 5431–5436 (2007).
- [12] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho e L. Fuentes. *Integrated Ferroelectrics* **126**(1), 47–59 (2011).

- [13] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson e W. J. James. *Journal of Physical Chemistry C* **32**, 1315–1320 (1971).
- [14] V. G. Bhide e M. Multani. *Solid State Communications* **3**, 1965 (1965).
- [15] H. Naganuma. In *Ferroelectrics - Physical Effects*, M. Lallart, editor, chapter 16. InTech, Rijeka (2011).
- [16] J. R. Teague, R. Gerson e W. J. James. **8**(90), 1073–1074 (1970).
- [17] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig e R. Ramesh. *Science (New York, N.Y.)* **299**(5613), 1719–1722 (2003).
- [18] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco e S. Fusil. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **76**(2), 1–8 (2007).
- [19] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont e J. Kreisel. *Applied Physics Letters* **90**(17), 17–20 (2007).
- [20] G. Catalan e J. F. Scott. *Advanced Materials* **21**(24), 2463–2485 (2009).
- [21] I. Sosnowska, T. P. Neumaier e E. Steichele. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 4835–4846 (2000).
- [22] C. Tabares-Munoz, J. P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier e H. Schmid. *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 1051 (1985).
- [23] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko e L. Kepiński. *Journal of the European Ceramic Society* **27**(13-15), 4399–4402 (2007).
- [24] K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano, A. Duvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker, V. Seipelak, K. L. D. Silva e A. Düvel. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**(15), 7209–7217 (2011).
- [25] X. Wang, Y. Zhang e Z. Wu. *Materials Letters* **64**(3), 486–488 (2010).

- [26] M. Y. Shami e M. S. Awan. *Journal of Alloys and Compounds* **509**(41), 10139–10144 (2011).
- [27] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell e T. Grande. *Journal of the American Ceramic Society* **90**(11), 3430–3434 (2007).
- [28] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che e Z. Meng. *Journal of Crystal Growth* **291**(1), 135–139 (2006).
- [29] Y. P. Wang, L. Zhou, M. F. Zhang, X. Y. Chen, J.-M. Liu e Z. G. Liu. *Applied Physics Letters* **84**(10), 1731–1733 (2004).
- [30] Zhong-Hua Dai e Y. Akishige. *Ceramics International* **38**, S403–S406 (2012).
- [31] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya e A. Sen. *Materials Research Bulletin* **44**(3), 555–559 (2009).
- [32] Q. Jiang, H. Ning, Q. Zhang, M. Cain, M. J. Reece e H. Yan. *Journal of Materials Chemistry C* **1**(36), 5628 (2013).
- [33] W. Callister e D. Rethwisch. *Materials science and engineering: an introduction*, volume 94. (2007).
- [34] D. Askeland, P. Fulay e W. Wright. (2010).
- [35] J. Valasek. *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*. Tese de Doutorado, University of Minnesota, (1920).
- [36] K. C. K. Kao. *DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*.
- [37] M. E. Lines e A. M. Glass. (1997).
- [38] A. Mesquita. 03 (2011).
- [39] K. . H. J. Buschow e F. R. Boer de. *Physics of magnetism and magnetic materials*. Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [40] B. D. Cullity e S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction, 3rd edition*. (2001).

- [41] T. Kimura. *Annual Review of Materials Research* **37**(1), 387–413 (2007).
- [42] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott e J. F. *Nature* **442****759**(August), 759–765 (2006).
- [43] M. Fiebig. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(8), R123–R152 (2005).
- [44] N. Ikeda. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(43), 434218 (2008).
- [45] Y. Tokura, S. Seki e N. Nagaosa. *Reports on Progress in Physics* **77**(7), 076501 (2014).
- [46] H. Katsura, N. Nagaosa e A. V. Balatsky. *Physical Review Letters* **95**(5), 1–4 (2005).
- [47] I. A. Sergienko e E. Dagotto. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **73**(9), 1–5 (2006).
- [48] I. It e M. These. (I), 407–409 (1983).
- [49] L. L. Hench e J. K. West. *Chemical Reviews* **90**(1), 33–72 (1990).
- [50] F. Kruis, H. Fissan e A. Peled. *Journal of Aerosol Science* **29**(5-6), 511–535 (1998).
- [51] C. Suryanarayana. *Progress in Materials Science* **46**(1-2), 1–184 (2001).
- [52] S. Goswami, D. Bhattacharya e P. Choudhury. *Journal of Applied Physics* **109**(7), 21–23 (2011).
- [53] S. Li. , 219.
- [54] L. Yang, Q. Qu, Y. Shi, Y. Wu e T. Van Ree. *High-Energy Ball Milling*. (2010).
- [55] M. Suryanarayana, C., Grant Norton. *X-Ray Diffraction A practical Approach*, volume 53. (1998).
- [56] N. Kumar, K. Biswas e R. K. Gupta. *RSC Adv.* **6**(112), 111380–111388 (2016).
- [57] M. N. Guzik, K. M. Golasiński, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback e S. Deledda. *Journal of Alloys and Compounds* **721**, 440–448 (2017).

- [58] B. Q. Han, J. Ye, F. Tang, J. Schoenung e E. J. Lavernia. *Journal of Materials Science* **42**(5), 1660–1672 (2007).
- [59] A. Mukhopadhyay. 07 (2015).
- [60] A. Padilha e F. Filho. *Técnicas de análise Microestrutural*. Hemus, São Paulo, (1985).
- [61] J. Ricardo, D. A. Kaschny e R. Vieira. **1**, 42–50 (2005).
- [62] S. Foner. *Review of Scientific Instruments* **30**(7), 548–557 (1959).
- [63] O. SALA. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Ciencia & Tecnologia. UNESP, (1996).
- [64] P. W. Atkins e J. De Paula. *Físico-química*. Number v. 2. Livros Técnicos e Científicos, (2008).
- [65] T. Tunde, O. Globalfoundries, P. View, T. U. Dresden, P. View e T. T. Olawumi. (April).
- [66] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy*. (2012).
- [67] D. Sarid, R. Coratger, F. Ajustron e J. Beauvillain. (1991).
- [68] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel e S. Lee. *Surface Science Reports* **66**(1), 1 – 27 (2011).
- [69] Dias GS, Catellani, Cotica LF, Santos IA, Freitas VF e Y. F. *Intergrated Ferroelectrics* **174**(July), 43–49 (2016).
- [70] V. Maria Teresa Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao e M. Nygren. *Nanotechnology* **15**(9), 1113–1117 (2004).
- [71] A. Agbelele, D. Sando, C. Toulouse, C. Paillard, R. D. Johnson, R. Rüffer, A. F. Popkov, C. Carrétéro, P. Rovillain, J. M. Le Breton, B. Dkhil, M. Cazayous, Y. Gallais, M. A. Méasson, A. Sacuto, P. Manuel, A. K. Zvezdin, A. Barthélémy, J. Juraszek e M. Bibes. *Advanced Materials* **29**(9), 1–8 (2017).

- [72] G. V. S. Rao, C. N. R. Rao e J. R. Ferraro. *Appl. Spectrosc.* **24**(4), 436–445 jul (1970).
- [73] L. F. Cótica, I. A. Santos, E. M. Giroto, E. V. Ferri e A. A. Coelho. *Journal of Applied Physics* **108**(6) (2010).
- [74] a. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło e a. W. Hewat. *Acta Physica Polonica A* **117**(2), 296–301 (2010).
- [75] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille e A. Gukasov. *Phys. Rev. Lett.* **100**(22), 227602 jun (2008).
- [76] E. Ferrari, F. da Silva e M. Knobel. *Physical Review B* **56**(10), 6086–6093 (1997).