

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Tese de Doutorado

# Correlações entre densidade de discordâncias de borda, tamanhos de cristalito e magnetismo em nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>

Acadêmico: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 22/11/2022



Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Tese de Doutorado

# Correlações entre densidade de discordâncias de borda, tamanhos de cristalito e magnetismo em nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>

Tese apresentada ao programa de pósgraduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Candidato: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 22/11/2022

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

г

V928c	Volnistem, Eduardo Azzolini Correlações entre densidade de discordâncias de borda, tamanhos de cristalito e magnetismo em nanopartículas de BiFeO3 / Eduardo Azzolini Volnistem Maringá, PR, 2022. 0 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos. Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.
	1. Criomoagem. 2. BiFeO3. 3. Nanomateriais. 4. Nanopartículas. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Dias, Gustavo Sanguino, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós- Graduação em Física. IV. Título.
	CDD 23.ed. 530

Márcia Regina Paiva - CRB-9/1267

#### EDUARDO AZZOLINI VOLNITEM

### DISCORDÂNCIAS DE BORDA, TAMANHO DE CRISTALITO E MAGNETISMO: UM ESTUDO EM NANOPARTÍCULAS DE BIFeO<sub>3</sub>

Tese apresentada à Universiade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. José Antônio Eiras Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro Programa de Pós-Graduação em Física - PFI/UEM

# Sumário

A	Agradecimentos		vi	
Resumo		vii		
A	Abstract			ix
1	Fun	damen	tação Teórica	1
	1.1	Discor	dâncias	. 1
		1.1.1	Propriedade das discordâncias	. 2
	1.2	O com	$posto BiFeO_3$	. 5
		1.2.1	Síntese do BiFeO $_3$	. 6
		1.2.2	Estrutura cristalográfica do $\mathrm{BiFeO}_3$	. 7
		1.2.3	Propriedades elétricas do BiFeO $_3$	. 8
		1.2.4	Propriedades magnéticas do $\operatorname{BiFeO}_3$	. 9
		1.2.5	Efeitos do tamanho no magnetismo em nanopartículas de $\mathrm{BiFeO}_3$ .	. 11
		1.2.6	Efeitos do $strain$ no magnetismo em nanopartículas de $\operatorname{BiFeO}_3$	. 15
	1.3	Criom	oagem	. 17
	1.4	Deterr	ninação do tamanho de cristalito, microdeformações e densidade de	
		discore	lância.	. 18
		1.4.1	O método de Williamson-Hall	. 19
		1.4.2	O método Williamson-Hall modificado	. 20
<b>2</b>	Mat	eriais	e Métodos	22
	2.1	Síntese	e das nanopartículas de BiFe $O_3$	. 22
		2.1.1	Moagem em altas-energias	. 22
		2.1.2	Tratamento térmico	. 22
	2.2	Criom	oagem	. 22
	2.3	Caract	zerizações estruturais	. 23
		2.3.1	Difração de raios X	. 23
		2.3.2	Determinação do tamanho de cristalito, <i>micro-strain</i> e densidade	
			de discordâncias	. 23
		2.3.3	Determinação das constantes elásticas	. 25
		2.3.4	Espectroscopia Raman	. 25
	2.4	Caract	erizações microestruturais	. 25
		2.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	. 25
		2.4.2	Microscopia de força atômica	. 25
		2.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão	. 26
	2.5	Caract	terizações magnéticas	. 26
		2.5.1	Magnetometria de amostra vibrante	. 26

		2.5.2	Field cooling e zero field cooling (FC-ZFC)	26
		2.5.3	Microscopia de força magnética	26
		2.5.4	Espectroscopia mösbauer	26
3	Res	ultado	s e discussão	<b>27</b>
	3.1	Caract	erizações estruturais	27
	3.2	Caract	erizações microestruturais	38
	3.3	Propri	edades magnéticas	43
		3.3.1	Magnetometria de amostra vibrante	43
		3.3.2	Magnetização em função da temperatura	48
		3.3.3	Microscopia de força magnética (MFM)	49
		3.3.4	Espectroscopia Mössbauer	52
		3.3.5	Espectrocopia Mössbauer à baixas temperaturas	56
Co	onclu	sões		60
	3.4	Perspe	ectivas	60
A	Arti	igos pı	iblicados relacionados ao tema da tese	62
в	Arti	igos pi	ublicados referentes a parcerias/colaborações durante o pe-	
	ríod	o do d	loutorado	63
Re	eferê	ncias E	Bibliográficas	67

# Lista de Figuras

1.1	Curva stress-strain para um material dúctil. As regiões nas quais ocorrem deformações elásticas e plásticas estão representadas e são separadas pelas	
	linhas tracejadas horizontais.	2
1.2	Representação esquemática de (a) uma discordância de borda, (b) uma	
	discordância do tipo parafuso e (c) discordância mista em um cristal com	
	estrutura cúbica. Adaptado de $[1]$	4
1.3	Representação esquemática da sequência do deslocamento de uma discor- dância de borda em uma estrutura cristalina cúbica sob a aplicação de uma	
	força $T_x$ . Adaptado de [1] $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	4
1.4	Ilustração do circuito de Burger $S \to F$ em (a) um cristal contendo uma	
	discordância de borda e (b) em um cristal perfeito. Adaptado de [2]	5
1.5	Diagrama de fases para o sistema pseudo-binário Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Adaptado	
	de [3]	7
1.6	Cela unitária nas representações (a) romboedral, (b) hexagonal e (c) pseudo- cúbica. A direção [111] nas representações romboedral e pseudo-cúbica corresponde à direção [001] na representação hexagonal. As setas amarelas	
	e azuis representam os deslocamentos dos cátion Bi e Fe, respectivamente.	
	As setas verdes representam a rotação dos octaedros. Adaptado de [4].	8
1.7	(a) Representação esquemática do ordenamento magnético tipo-G em um	
	célula unitária cúbica. (b) Representação esquemática de dois momen-	
	tos magnéticos rotacionados no plano (111) dando origem a um momento	
	magnético resultante $\mathbf{M}$	9
1.8	Representação esquemática da estrutura cicloidal de spins para o BiFeO <sub>3</sub> .	
	O vetor de polarização na direção $[111]_{Romboedral}$ é representado pela seta	
	vermelha enquanto a o vetor de propagação da cicloide na direção [10-	
	$1_{Bomboedral}$ é representado pela seta amarela. Adaptado de [5]	10
1.9	(A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas	
	de BiFeO <sub>3</sub> com diferentes tamanhos. Adaptado de $[6]$	11
1.10	(A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas	
	de BiFeO <sub>3</sub> com diferentes tamanhos. Adaptado de $[7]$	12
1.11	Magnetização em função da temperatura (FC-ZFC) com a aplicação de	
	1100 Oe para partículas de (a) 150 nm e (b) 54 nm. Adaptado de [8]	13
1.12	Magnetização em função da temperatura (FC-ZFC) com a aplicação de	
	200 Oe para diferentes tamanhos de nanopartículas para as amostras de	
	(a) Huang <i>et al.</i> e (b) <i>Park et al.</i> Adaptado de $[6,7]$	14
1.13	Espectros Mössbauer em função do tamanho para as amostras de (a) Cas-	
	tilho et al. [8] e (b) Park et al. [4] $\ldots \ldots \ldots$	15
1.14	Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall convencional []	20

3.1	Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para a amostra BFO-0.0. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ , $R_w p$ , $R_e \in \chi^2$ ) do refinamento se	
	encontram inseridos em cada difratograma.	28
3.2	Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) BFO- 0.0, (b) BFO-0.3, (c) BFO-0.6, (d) BFO-0.9 e (e) BFO-1.2. Os parâmetros	
	de confiabilidade ( $R_p$ , $R_w p$ , $R_e \in \chi^2$ ) para cada refinamento se encontram	
	inseridos em cada difratograma. Inserções: Ângulos de supertroca (Fe-O-Fe).	29
3.3	Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3.	
	Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ , $R_w p$ , $R_e e \chi^2$ ) para cada refinamento	
	se encontram inseridos em cada difratograma.	29
3.4	Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ , $R_w p$ , $R_e e \chi^2$ ) para cada refinamento	
	se encontram inseridos em cada difratograma.	30
3.5	Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ , $R_w p$ , $R_e e \chi^2$ ) para cada refinamento	
	se encontram inseridos em cada difratograma.	30
3.6	Análises pelo método de (a) Williamson-Hall convencional e (b) Williamson-	
	Hall modificado para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e	
	BFO-1.2	31
3.7	Volume do octa edro Fe $\mathrm{O}_6$ em função do nível de micro-strain. A inserção	
	ilustra a compressão do octa edro ${\rm FeO}_6.$	32
3.8	Tamanho de cristalito, micro-strain e densidade de discordâncias em função	
	do tempo de criomoagem.	33
3.9	(a) Espectros Raman para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-	
	0.9  e BFO-1.2. Ampliação dos detalhes dos modos Raman (a) E-1, A <sub>1</sub> -1 e	0.4
0.10	$A_1-2$ , e (b) $A_1-3$ , E-2, E-3 e E-4. Adaptado de [9]	34
3.10	Ajuste gaussiano para os picos do espectro Raman presentes na região dos	
	modos Al-1 e Al-2. (b) Largura a mela altura (FWHM) dos modos Al-1 e	
	A1-2 em lunção do micro-strain. (c) Espectro Raman e ajustes gaussianos	97
2 11	Mieroscopio eletrônico de verredure obtido por meio de elétrone secundários	57
0.11	Parta = a  amostra BEO 0.0 (a) Partículas dispersas sobre substrate de mica	
	(b) partícula individual	38
3 1 2	Microscopia eletrônica de varredura obtida por meio de elétrons secundários	00
0.12	para as amostras (a) BFO-0.3 (b) BFO-0.6 (c) BFO-0.9 e (d) BFO-1.2	39
3.13	Microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) BFO-0.0 e (b)	00
0.10	BFO-1.2.	40
3.14	(a) e (c) Topografias obtidas por meio de microscopia de forca atômica	
	de partículas individuais para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2. (b) e (d)	
	Reconstrucões em 3 dimensões.	40
3.15	Perfil topográfico para as amostra (a) BFO-0.0 e (b) BFO-1.2. Os perfis	~
	foram extraídos a partir das linhas vermelhas nas figuras 3.14 (a) e (c).	41
3.16	Representação esquemática do mecanismo microscópico de nanoestrutura-	
	ção a partir da introdução e mobilidade de discordâncias	42
3.17	(a) Microscopia de força atômica e microscopia de transmissão para a amos-	
	tra BFO-1.2 após processo de separação das nanopartículas individuais	43

3.18	Magnetização em função do campo magnético aplicado (H) para as amos-	
	tras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9, BFO-1.2. A inserção (I) apre-	
	senta detalhes da região central das curvas M x H para as amostras BFO-	
	0.0, BFO-0.6 e BFO-1.2.	44
3.19	(a) Magnetização máxima $(M_{15})$ e densidade de discordância $(\rho)$ em função	
	do <i>micro-strain</i> e (b) campo coercitivo $(H_C)$ em função da densidade de	
	discordância ( $\rho$ )	45
3.20	Ajustes usando o modelo fenomenológico de Langevin para as amostras (a)	
	BFO-0.0 e (b) BFO-1.2. A inserção (I) revela a imagem obtida por micros-	
	copia eletrônica de transmissão de uma partícula individual da amostra	
	BFO-1.2.	47
3.21	Magnetização em função da temperatura (curvas <i>field cooling</i> (FC) e <i>zero</i>	-
0	field cooling (ZFC)) para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2 com aplicação	
	de um campo magnético externo de 1000 Oe. Adaptado de [9]	48
3.22	(a)Topografia e (b) microscopia de força magnética das nanopartículas em	
	uma nanopartícula individual para a amostra BFO-0.0.	50
3.23	(a) Topografia e (b) microscopia de forca magnética em nanopartículas	
	individuais para as amostras BFO-1.2. (c) Perfil de linha da topografia e	
	fase magnética extraída de uma partícula destacada apresentada em (d) a	
	partir da linha traceiada em verde. [9]	51
3.24	(a) Topografia e (b) mapa do potencial elétrico de superfície de nanopartí-	-
0.21	culas para a amostra BFO-1.2.	52
3.25	Espectro Mössbauer para as amostras BFO-0.0 BFO-0.3 BFO-0.6 BFO-	-
5.20	0.9 BFO-1 2 obtidas a temperatura ambiente	53
3 26	Espectros Mössbauer para a amostra $BEO_1$ 2 obtidos a 80 K 20 K $e^{4}$ K	57
0.20	Espectros mossoador para a amostra Di O 1.2 obtidos a $00 \text{ K}$ , $20 \text{ K} \text{ C} \neq \text{K}$ .	01

# Agradecimentos

Meu sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação durante todo o processo de pesquisa, além das valiosas conversas, discussões e conselhos que me engrandeceram tanto profissional como pessoalmente. Posso dizer que, nessa fase, já o considero como um excelente colega de trabalho e amigo pessoal.

Agradeço também ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias pela coorientação e transmissão de conhecimento referente às técnicas de síntese e caracterizações empregadas nessa tese. Certamente, posso dizer que grande parte da experiência laboratorial adquirida, especialmente em técnicas de microscopia, adquiridas se devem à sua paciência, proatividade e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Maurício A. Custódio de Melo pela realização das medidas de espectroscopia Mösbauer realizadas na Technische Universität Braunschweig, na Alemanha. No mesmo sentido agradeço, além do Prof. Maurício, aos professores Stefan Süllow, Dirk Baabe e Fred Jochen Litterst pelas contribuições relacionadas às análises dos resultados de espectroscopia Mössbauer.

À professora Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte que possibilitou a realização das medidas de magnetização em função da temperatura (protocolos FC-ZFC).

À minha namorada, Adriane do Nascimento, pela paciência e apoio nos momentos de estresse e pelo companheirismo e alegria que foram fundamentais para minha estabilidade mental durante todo o período de doutorado.

Aos meu pais, que me deram suporte desde a escolha de minha profissão até os momentos difíceis enfrentados durante todo o processo de pós-graduação. Vossos conselhos, além de todo o suporte financeiro, foram fundamentais para que a realização desta tese fosse possível.

Aos colegas do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais, em especial aos colegas Daniel de Matos Silva, Roger Carvalho de Oliveira, Eduardo Augusto Castelli Astrath, Rafael Trautwein e Jaciele Márcia Rosso.

Aos amigos da estimada "salinha vip" de estudos da pós-graduação, pelas longas discussões regadas à café, ora academicamente produtivas, ora de descontração que tornaram todo o processo mais leve, meus sinceros agradecimentos.

Por fim, meus agradecimentos ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (Comcap/UEM) e às agências de fomento Capes, CNPq, Fundação Araucária e Finep pelo suporte financeiro.

### Resumo

O controle das propriedades ferroelétricas em óxidos cerâmicos multiferroicos é de extrema importância para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Neste sentido, a introdução controlada de defeitos lineares, como as discordâncias de borda, tem se mostrado uma ferramenta útil no controle dessas propriedades, como magnetismo, ferroelétricidade e ferroelasticidade, em óxidos cerâmicos multifuncionais. A ferrita de bismuto (BiFeO3) é um material multiferroico magnetoelétrico que apresenta ordenamentos antiferromagnético e ferroelétrico à temperatura ambiente, tornando-o uma excelente candidata para aplicações em spintrônica, produção de placas fotovoltaicas e fotocatálise, entre outras. Entretanto, a presença de uma cicloide incomensurável de spins, com periodicidade de 62 nm, resulta em um momento magnético nulo, impedindo a observação do efeito magnetoelétrico linear. O efeito do tamanho de partículas nas propriedades magnéticas do BiFeO $_3$  é relativamente bem estabelecido, atribuindo o surgimento de uma resposta ferromagnética fraca à quebra da cicloide em nanopartículas com tamanhos menores que 62 nm. No entanto, o efeito da densidade de discordâncias e, consequentemente, das microdeformações relativas (strain) é quase sempre ignorado nos estudos envolvendo nanopartículas. Nesta tese, nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> com diferentes tamanhos de cristalito, diferentes níveis de densidade de discordâncias (e de micro-strain) foram processadas por meio da criomoagem em altas energias. Os parâmetros de moagem foram ajustados para obtenção de amostras com tamanhos de cristalito variando de 106 nm até 23 nm, com densidades de discordâncias de  $3,85 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> até  $1,70 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> e níveis de microdeformações de 0,0004% até 1,2%. Os resultados demonstram que a criomoagem promove a nanoestruturação das amostras simultaneamente à introdução de defeitos lineares, como as discordâncias. Diversas mudanças estruturais, como a redução do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe e distorções do octaedro FeO<sub>6</sub>, fatores importantes para o magnetismo no BiFeO<sub>3</sub>, foram observadas. Além disso, uma melhora significativa das propriedades magnéticas do BiFeO<sub>3</sub>, como o aumento da magnetização em função do campo magnético aplicado (curvas  $M \times H$ ) e a mudança na forma das curvas de  $M \times H$ , a evolução de uma resposta puramente antiferromagnética, característica do BiFeO<sub>3</sub>, para uma curva característica de um comportamento ferromagnético fraco. Tais mudanças foram atribuídas à uma combinação da presença de nanopartículas compostas por monodomínios magnéticos, partículas nanoestruturadas e a presença de spins descompensados ao longo

das linhas de discordância. Além disso, um comportamento tipicamente ferromagnético fraco, resultando em magnetizações de 0,58 emu/g a um campo magnético de 15 kOe, foi observado. A espectroscopia Mössbauer descarta a formação de íons  $Fe^{2+}$  e revela a presença de uma contribuição superparamgnética. Nesse contexto, o controle do tamanho de cristalito combinado com o de densidade de discordâncias é proposto como uma ferramenta útil para o controle das propriedades magnéticas do BiFeO<sub>3</sub>.

Palavras chave: BiFeO<sub>3</sub>, Discordâncias, Magnetismo, Nanopartículas.

## Abstract

Controlling ferroic properties in multiferroic ceramic oxides is of utmost importance for the development of novel technological applications. In this sense, the controlled introduction of linear defects, such as edge dislocations, has arisen as a powerful tool for tuning magnetic, ferroelectricity and ferroelasticity in multifunctional ceramic oxides. Bismuth ferrite ( $BiFeO_3$ ) is a multiferroic magnetoelectric material presenting antiferromagnetism and ferroelectricity at room temperature, making it a promising candidate for developing new spintronic devices, solar cells and application as photocatalyst, among others. However, the existence of an incommensurate spin cycloid with periodicity of 62 nm, leads to a cancellation of the net macroscopic magnetization which inhibits the observation of the linear magnetoelectric effect. The effect of particle size on the magnetic properties is relatively consolidated and attributing the observation of a weak-ferromagnetic response to the breakdown of the cycloidal structure for nanoparticles with sizes below 62 nm. Nonetheless, the effects of dislocation densities and consequently, the strain effects, is virtually neglected in studies regarding BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. In this thesis, BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with different crystallite sizes, dislocation densities (and strain) were processed by high-energy ball cryomilling. Milling conditions have been adjusted for obtaining samples with crystallite sizes varying from 106 nm up to 23 nm, with dislocation densities from  $3.85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  up to  $1.70 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  and strain levels from 0.0004% up to 1.2%. The results shows that cryomilling promotes samples nanostructuration besides the introduction of linear defects, such as dislocations. Several structural changes, like the decreasing of Fe-O-Fe bound angle and  $FeO_6$  octahedral distortions, important components for the magnetism in  $BiFeO_3$  nanoparticles, were observed. Furthermore, a significant enhancement on the magnetic properties of  $BiFeO_3$ , such as the increase of the magnetic response as function of the applied magnetic field (M×H) and changes in the shapes of M×H curves, the evolution from an antiferromagnetic like response to a weak-ferromagnetic like one is observed. These changes were attributed to a combination of the presence of tiny nanoparticles composed of magnetic single domains, nanostructured particles and uncompensated spins along the dislocation lines. Also, a typical weak-ferromagnetic behavior, resulting in magnetization of 0.58 emu/g at 15 kOe, was observed. Mössbauer spectroscopy ruled out the formation of  $Fe^{2+}$  ions and also revealed the presence of a superparamagnetic contribution. The control of crystallite size along with dislocation density in  $BiFeO_3$  is proposed as a powerful tool for tuning its magnetic properties.

 ${\bf Keywords:} \ {\rm BiFeO}_3, \ {\rm Dislocations}, \ {\rm Magnetism}, \ {\rm Nanoparticles}.$ 

## Capítulo 1

# Fundamentação Teórica

### 1.1 Discordâncias

A existência de defeitos lineares, ou seja, discordâncias, foi apontada inicialmente por inferência, devido às incoerências entre estudos teóricos sobre deformações plásticas em metais e os resultados experimentais obtidos a partir de 1934 [2]. Para uma melhor compreensão desse tipo de defeito, é importante uma breve introdução histórica desses eventos, para, a partir daí, avançarmos para definições mais concretas em relação às discordâncias. Como citado no capítulo 1 (Introdução), os estudos relacionados às deformações plásticas em metais se alavancaram na década de 1920 [10]. Em um desses estudos, Frankel, em 1926, calculou a tensão de cisalhamento necessária para mover todos os átomos de um plano atômico para um plano vizinho, de forma que a simetria se mantenha a mesma, conforme ilustrado na figura 1. De acordo com esses cálculos, a tensão de cisalhamento  $(\tau)$ necessária para deslocar um plano de átomos sobre outro deveria ser de  $\tau = G/30$ , na qual G é o módulo de cisalhamento. Entretanto, a partir de 1934, as investigações experimentais conduzidas independentemente por Orowan [2], Polanyi [1] e Taylor [11], revelaram que os valores de  $\tau$  variavam de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-8</sup>G, sendo ordens de grandeza menores que o valor calculado por Frankel. Desta forma, formulou-se a hipótese de que um plano de átomos poderia se dar de forma, na qual, apenas uma parte desse plano se deslocaria. Uma representação desse deslocamento parcial é apresentada na figura 1.2. Essa hipótese deu origem à descoberta das discordâncias de borda (Edge dislocations), que futuramente foi confirmada, direta e indiretamente, por diversas técnicas experimentais. A partir daí, uma ampla e complexa teoria sobre discordâncias vem sendo desenvolvida. Como o objetivo do presente trabalho é explorar de forma experimental a introdução controlada de discordâncias, bem como sua correlação com alterações das propriedades físicas no  $BiFeO_3$ , iremos abordar e definir os conceitos relacionados às discordâncias de maneira qualitativa, com o propósito de fornecer uma base para a compreensão dos resultados a serem apresentados e discutidos no capítulo 4.

#### 1.1.1 Propriedade das discordâncias

Nas ciências dos materiais, a resposta de um material devido à aplicação de forças externas apresenta uma significante relevância nas propriedades, principalmente nas propriedades mecânicas. Basicamente, isso significa estudar a relação entre "stress" e "strain", ou seja, quanta deformação uma certa quantidade de "stress" pode causar. Analisando materiais dúcteis, como os metais, a resposta "stress-strain" contém duas regiões distintas, denominadas regiões de deformações elásticas e de deformações plásticas. A figura 1.1 ilustra uma curva "stress-strain" típica de um material dúctil. A região elástica dessa curva é linear, e corresponde às deformações reversíveis. Em outras palavras, remover a tensão externa na região elástica faz com que o material retorne ao seu estado inicial. Por outro lado, o oposto acontece nas deformações plásticas. As mudanças geradas na estrutura do material são permanentes e provocam alterações em suas propriedades.



Figura 1.1: Curva stress-strain para um material dúctil. As regiões nas quais ocorrem deformações elásticas e plásticas estão representadas e são separadas pelas linhas tracejadas horizontais.

Originalmente, deformações plásticas são facilmente observadas em metais como bandas deslizantes ("slip bands"), que podem ser compreendidas como um cisalhamento em relação ao restante da amostra [2]. Embora essas observações tenham sido feitas no final do século 19, a explicação do comportamento plástico requeria uma inspeção mais detalhada dos materiais. Eventualmente, o desenvolvimento da técnica de difração de raios-X forneceu as ferramentas necessárias para detalhar estruturas cristalinas e, ainda, deduzir que cristais reais são imperfeitos. Em outras palavras, materiais cristalinos possuem defeitos que podem ser entendidos como irregularidades em sua estrutura cristalina. A partir dessas possíveis irregularidades, os defeitos lineares resultantes de planos atômicos ligeiramente deslocados, denominados discordâncias, provaram ser os responsáveis pela deformação plástica [2, 12].

Para obtermos uma percepção mais clara das discordâncias em cristais, a figura 1.2 ilustra uma discordância de borda em um sistema cristalino com estrutura cúbica simples. Nos cristais com estruturas cúbicas, os átomos estão posicionados nas arestas de um cubo unitário com um vetor de rede **a**, e os cubos são multiplicados em todas as direções indefinidamente para formar o material em forma de *bulk*. Desta forma, a discordância de borda aparece como um plano atômico parcial extra inserido na estrutura original. O símbolo " $\perp$ "é utilizado como um marcador da posição da linha da discordância que se encontra perpendicular ao plano desta página. Ao aplicar uma tensão mecânica externa no cristal, as discordâncias presentes em seu interior tendem a se deslocar.

O deslocamento de uma discordância pode ser conservativo ou não conservativo [1]. No deslocamento conservativo, a discordância percorre ao longo do plano de deslizamento. Na figura 1.2 (a), esse plano é destacado pela linha tracejada enquanto a figura 2 mostra o deslocamento ao longo desse plano quando uma força  $T_x$  é aplicada na superfície superior do material considerando fixa a superfície inferior. Uma discordância se desloca de uma camada atômica para outra por meio da quebra das ligações atômicas no núcleo da discordância formando novas ligações até atingir a borda do material. Por outro lado, o deslocamento não conservativo ocorre quando a discordância se move perpendicularmente ao plano de deslizamento, e é chamado comumente de escalada ("dislocation climb"). Na prática, esse tipo de deslocamento exige uma difusão de átomos. Considerando o caso apresentado na figura 1.2(b), mais átomos precisam ser adicionados ou removidos para que a discordância possa se deslocar na direção y. Desta forma, pode-se afirmar que as discordâncias tendem a ocorrer mais facilmente por deslizamento do que por escalada, uma vez que a quantidade de energia necessária é menor. É importante ressaltar que as discordâncias do tipo borda não são as únicas existentes. A figura 1.2 (b) ilustra uma discordância do tipo parafuso ("screw dislocation") que é formada quando duas partes do cristal são "rasgadas" uma em relação à outra. Além disso, uma discordância ainda pode ser formada pela combinação de discordâncias do tipo borda e parafuso formando uma discordância mista, conforme ilustrado na figura 1.2(c).

Em geral, qualquer discordância pode ser associada a um vetor conhecido como vetor de Burgers  $(\vec{b})$ , uma "carga topológica" da discordância [1,12]. O vetor de Burgers pode ser definido contornando a linha de discordância com um circuito de Burgers (setas pretas) como ilustrado na figura 1.4. De uma maneira prática, o vetor de Burgers é a diferença entre os circuitos de Burgers em um cristal contendo uma discordância e outro circuito considerando um cristal perfeito. O sinal do vetor de Burgers é arbitrário, a depender do sentido definido para a construção do circuito de Burgers. Desta forma, caso hajam duas discordâncias próximas em sentidos opostos, o vetor de Burgers resultante será igual a zero.

A partir da definição do vetor de Burgers, é possível calcular a força que atua em uma



Figura 1.2: Representação esquemática de (a) uma discordância de borda, (b) uma discordância do tipo parafuso e (c) discordância mista em um cristal com estrutura cúbica. Adaptado de [1]



Figura 1.3: Representação esquemática da sequência do deslocamento de uma discordância de borda em uma estrutura cristalina cúbica sob a aplicação de uma força  $T_x$ . Adaptado de [1]

discordância. Considerando o esquema apresentado na figura 1.3(a), na qual a força  $T_x$ atua em um cristal de tamanho  $L_x \times L_y \times L_z$ , o strain  $\sigma_x$  pode ser obtido pela equação:

$$\sigma_{xy} = \frac{T_x}{L_x L_y} \tag{1.1}$$

A partir disso, considerando uma linha de discordância com  $\mathbf{b} = [b_x, 0, 0]$ , o trabalho W realizado pela força  $T_x$  causa um deslocamento na superfície superior (veja a figura 1.3(c)), dado por  $W = b_x T_x$ . Por outro lado, o mesmo trabalho é realizado por uma discordância descrita por uma força  $f_x$  definida por unidade de comprimento. Desta forma, quando uma discordância de comprimento  $L_z$  se move da borda esquerda para a borda direita do cristal, o trabalho requerido é dado por  $W = L_x f_x L_z$ . Combinando essas relações, podemos escrever a força  $f_x$  na forma.



Figura 1.4: Ilustração do circuito de Burger  $S \to F$  em (a) um cristal contendo uma discordância de borda e (b) em um cristal perfeito. Adaptado de [2]

$$f_x = b_x \sigma_{xy} \tag{1.2}$$

Generalizando a Eq. 2.2 para três dimensões obtemos a fórmula de Peach-Koehler

$$\vec{f} = (\sigma \cdot \vec{b}) \times \xi \tag{1.3}$$

que fornece a força  $\vec{f}$  de uma discordância com vetor de Burger  $\vec{b}$  e direção  $\xi$ , por unidade de comprimento em um campo de stress descrito pelo tensor  $\sigma$ .

O campo de stress é naturalmente afetado pela ação de qualquer força externa ou ainda por outras discordâncias. Como podemos interpretar as discordâncias com uma impureza no interior de um cristal, a própria discordância gera, por si só, um campo de *strain*. Esse campo de *strain* local pode afetar a estrutura cristalina de um material alterando significativamente suas propriedades físicas como o magnetismo, por exemplo. Nesse sentido, quanto maior a densidade de discordâncias no interior do material, maior o campo de *strain* e maior a probabilidade de alterações em suas propriedades.

### 1.2 O composto BiFeO<sub>3</sub>

A ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub>), é um dos poucos materiais monofásicos que apresenta, simultaneamente, os ordenamentos ferroelétricos e antiferromagnéticos à temperatura ambiente, tornando-o um material multiferroico protótipo para o desenvolvimento de dispositivos com aplicabilidade tecnológica [13, 14].

Smolenskii foi um dos pioneiros no estudo do  $BiFeO_3$  [15]. Apesar dos esforços, a

obtenção tanto de monocristais quanto de cerâmicas não foi bem sucedida resultando em amostras com altos valores de condutividade. Os estudos desse composto foram retomados fortemente a partir do ano de 2003 devido aos resultados reportados por Ramesh *et al.* [16], nos quais observaram altos valores de polarização remanente juntamente com uma forte resposta ferromagnética para filmes finos epitaxiais de BiFeO<sub>3</sub> crescidos sobre sobre um substrato de SrTiO<sub>3</sub>. Esse resultado foi confirmado posteriormente por Lebeugle e colaboradores por meio de medidas em monocristais [5]. Nesse sentido, o BiFeO<sub>3</sub> passou a ser um composto protótipo entre os materiais multiferroicos devido a coexistência de uma forte ferroeletricidade e antiferromagnetismo à temperatura ambiente. Tais propriedades resultaram em uma série de estudos por vários pesquisadores ao redor do mundo e muitas outras propriedades foram descobertas, que incluem o efeito fotovoltaico [17], propriedades fotocatalíticas [18] e ferroelasticidade controlável [19], entre outros.

### 1.2.1 Síntese do BiFeO<sub>3</sub>

Inicialmente, o BiFeO<sub>3</sub> pode ser sintetizado pela rota de estado sólido consistindo na mistura dos óxidos precursores Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> processados pela técnica de moagem em altas energias com tempos de moagem variando de 5 h a 120 h. Esse processo resultava facilmente em fases secundárias como o Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Até hoje, um dos maiores desafios relacionados a síntese do BiFeO<sub>3</sub>, seja na forma de partículas, corpos cerâmicos ou filmes finos, é a formação de fases secundárias como o Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> e Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [20]. O diagrama de fases para o sistema pseudo-binário Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apresentado na figura 1.5. Analisando o diagrama de fases, a temperatura necessária para o formação do BiFeO<sub>3</sub> é superior às temperaturas em que as fases Bi<sub>25</sub>FeO<sub>39</sub> e Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> são formadas. Sendo assim, uma técnica conhecida como "rapid liquid sintering" ou "Fast sintering", foi desenvolvida, consistindo na mistura estequiométrica dos óxidos precursores, resultando na obtenção do BiFeO<sub>3</sub> livre de fases secundárias por meio de um rápido aquecimento a altas temperaturas (< 800), seguido por um choque térmico até atingir a temperatura ambiente.



Figura 1.5: Diagrama de fases para o sistema pseudo-binário  $Bi_2O_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adaptado de [3]

Além dos métodos físicos mais tradicionais, rotas químicas como sol-gel [21], copreciptação [22], combustão [23], entre outras foram desenvolvidas para a síntese do BiFeO<sub>3</sub> monofásico fornecendo alternativas como o controle da morfologia e do tamanho de partículas.

### 1.2.2 Estrutura cristalográfica do BiFeO<sub>3</sub>

Para explorar as propriedades Físicas do BiFeO<sub>3</sub>, é essencial o entendimento de sua estrutura cristalina básica. A estrutura atômica do BiFeO<sub>3</sub> foi determinada por Michel *et al.* em 1969 [10] por meio de difração de raios X em um monocristal e por difração de nêutron em pó. À temperatura ambiente, o BiFeO<sub>3</sub> é cristalizado em uma estrutura romboedral pertencendo ao grupo espacial R3c (figura 1.6(a)). Os parâmetros de rede de sua célula unitária reportados à temperatura ambiente são de  $a = b = c = a_r =$ 5,63Å e ângulo romboedral de  $\beta_{romboedral} = 54, 4^o$  [10,24]. Essa estrutura se deriva de uma estrutura perovskita cúbica ideal (ABX<sub>3</sub>), consistindo de um octaedro BX<sub>6</sub> que compartilha os átomos das bordas [14].

A estrutura cristalina do BiFeO<sub>3</sub> também pode ser descrita na representação pseudocúbica (figura 1.6(c)) com parâmetros de rede  $a_{pc} = b_{pc} = c_{pc} = 3,965$  Åe ângulo pseudocúbico igual a  $\beta_{pc} = 89, 4^{o}$ . Nessa representação, os átomos de Bi se encontram nas arestas do cubo enquanto um átomo de Fe se encontra no interior da cela unitária ligado a 6 átomos de oxigênio formando o octaedro FeO<sub>6</sub>. À temperatura ambiente, o octaedro FeO<sub>6</sub> se encontra inclinado em relação a direção [1 1 1]<sub>pc</sub> e os cátions de Bi e Fe são deslocados na mesma direção. Alternativamente, essa estrutura pode ser expressa na representação hexagonal por meio da conexão entre duas estruturas perovskitas cúbicas na direção  $[111]_pc$ , como ilustrado na figura 1.6 (c). É importante ressaltar que existe uma importante distorção estrutural do octaedro de oxigênio com angulo de rotação de  $\omega = 11 - 14^{\circ}$  ao redor do eixo polar  $[111]_pc$ . Em uma perovskita cúbica ideal na qual os íons possuem tamanhos iguais, o ângulo de rotação do octaedro de oxigênio deve ser 0°. Entretanto, diferenças entre os raios iônicos resultam na distorção do octaedro FeO<sub>6</sub>. De acordo com a fórmula de tolerância de Goldshmid  $t = (r_{Bi} + r_O)/(r_{Fe}) + r_0)^{1/2}$ , na qual t representa o fator de tolerância [25], o valor reportado na literatura para o BiFeO<sub>3</sub> é de t = 0, 88, com os íons de Bi possuindo número de coordenação oito enquanto o íon de ferro se encontra com número de coordenação seis [10]. Como t < 1, o octaedro de oxigênio deve inclinar-se para ocupar o interior de uma cela unitária menor. Nessa representação, o vetor que define a direção da polarização elétrica espontânea (seta laranja) se dá paralelamente ao eixo c.



Figura 1.6: Cela unitária nas representações (a) romboedral, (b) hexagonal e (c) pseudocúbica. A direção [111] nas representações romboedral e pseudo-cúbica corresponde à direção [001] na representação hexagonal. As setas amarelas e azuis representam os deslocamentos dos cátion Bi e Fe, respectivamente. As setas verdes representam a rotação dos octaedros. Adaptado de [4].

#### 1.2.3 Propriedades elétricas do BiFeO<sub>3</sub>

A ferroeletricidade no BiFeO<sub>3</sub> é atribuída ao denominado par de elétrons livres "lone pair" dos elétrons no orbital  $s^2$  dos íons de Bi, caso similar ao encontrado para o PbTiO<sub>3</sub> [26]. Comprovações experimentais da existência da ferroeletricidade no BiFeO<sub>3</sub> vem sendo reportadas desde a década de 70. Um dos primeiros valores de polarização remanente  $(P_r)$ para monocristais de BiFeO<sub>3</sub> foi de apenas  $6\mu Ccm^{-2}$  [27]. De acordo com Teague e colaboradores [27] a causa para o baixo valor obtido de  $P_r$  está relacionada com correntes de fuga. Ademais, os autores estimaram que o valor de  $P_r$  deveria ser uma ordem de magnitude maior que o observado experimentalmente. Após 30 anos de pesquisa essa previsão foi finalmente comprovada por meio de medidas em filmes finos [16], monocristais [28] e em cerâmicas [29, 30]. Em 2003, Ramesh et al. [16] reportaram um inesperado valor de polarização remanente para um filme fino de BiFeO<sub>3</sub> com valor 15 vezes maior que o já observado em cerâmicas, estimulando significativamente a pesquisa nesse material. Posteriormente, um valor similar para  $P_r$  foi obtido para um monocristal [28], indicando que a presença de defeitos seriam a maior causa da presença de correntes de fuga em monólitos cerâmicos [31–33]. Com o avanço das pesquisas em cerâmicas de BiFeO<sub>3</sub> verificou-se que a formação de íons Fe<sup>2+</sup>, a formação de fases secundárias e a existência de vacâncias de oxigênio contribuem para os baixos valores de  $P_r$ .

### 1.2.4 Propriedades magnéticas do BiFeO<sub>3</sub>

O magnetismo no BiFeO<sub>3</sub> pode ser atribuídos a dois tipos de ordenamentos, um de curto e outro de longo alcance. O BiFeO<sub>3</sub> possui um ordenamento antiferromagnético do tipo G, resultado do ordenamento de curto alcance no qual o *spin*  $Fe^{3+}$  é cercado por seis spins antiparalelos em relação aos átomos de Fe vizinhos mais próximos [13,14], conforme ilustrado na figura 1.7. Como demonstrado na figura 1.7(a), todos os vizinhos dos spins  $Fe^{3+}$  se encontram arranjados antiparalelamente em relação aos outros de forma com que haja um ordenamento antiferromagnético no plano (111). No caso do BiFeO<sub>3</sub>, esses spins não se encontram perfeitamente antiparalelos devido ao acoplamento magnetoelétrico com a polarização que resulta em uma leve inclinação dos momentos magnéticos.



Figura 1.7: (a) Representação esquemática do ordenamento magnético tipo-G em um célula unitária cúbica. (b) Representação esquemática de dois momentos magnéticos rotacionados no plano (111) dando origem a um momento magnético resultante **M** 

Concomitantemente à essa estrutura de curto alcance, há uma superestrutura de longo alcance composta de uma cicloide de spins incomensurada nas sub-redes ordenadas antiferromagneticamente. A estrutura cicloidal de spins foi proposta inicialmente por Sosnowska et al. em 1982 a partir de experimentos de difração de nêutrons em pós [34]. Essa estrutura cicloidal possui uma longa periodicidade de 62-64 nm com vetor de propagação ao longo da direção  $[10-1]_R omboedral$ . O plano no qual os spins rotacionam mais facilmente (*"magnetic easy plane"*) é definido pelo vetor de propagação e pelo vetor de polarização. Uma ilustração da estrutura cicloidal de spins com seus respectivos vetores de propagação são apresentados na figura 1.8. Nessa estrutura, faz com que o momento magnético macroscópico resultante seja nulo. Esse é um dos principais fatores que estimulam as pesquisas relacionadas ao magnetismo no BiFeO<sub>3</sub>. Entretanto, a estrutura cicloidal de spins pode ser colapsada com a partir da aplicação de campos magnéticos extremamente altos (> 18 T) induzindo uma transição de uma estrutura modulada de spins antiferromagnéticos modulada para uma estrutura antiferromagnética uniforme. Como alternativa, a perturbação e/ou quebra da estrutura cicloidal pode ser provocada por fatores como redução do tamanho de partículas e por meio de deformações ("strain") provocados por substituição iônica (dopagem) [35], deposição de filmes em substratos específicos [36] ou por uma alta quantidade de defeitos no interior da amostra [37]. Essa transição é caracterizada pelo surgimento do efeito magnetoelétrico linear e um momento ferromagnético fraco [56-57]. O mecanismo de acoplamento magnetoelétrico no BiFeO<sub>3</sub> é dado da seguinte forma: A polarização ferroelétrica provoca uma quebra na simetria magnética local (de curto alcance), induzindo uma leve inclinação dos spins por meio do mecanismo de interação Dzyaloshinsky-Moriya. Assim, um pequeno momento magnético resultante (0,3 emu/g) pode ser detectado [38].



Figura 1.8: Representação esquemática da estrutura cicloidal de spins para o BiFeO<sub>3</sub>. O vetor de polarização na direção  $[111]_{Romboedral}$  é representado pela seta vermelha enquanto a o vetor de propagação da cicloide na direção  $[10-1]_{Romboedral}$  é representado pela seta amarela. Adaptado de [5]

Como o escopo desta tese é investigar o efeito das discordâncias nas propriedades

magnéticas do BiFeO<sub>3</sub>, faremos uma breve revisão dos trabalhos que discutem os efeitos de tamanho e do *strain* majoritariamente em nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>.

# 1.2.5 Efeitos do tamanho no magnetismo em nanopartículas de $BiFeO_3$

A relação direta entre a existência de uma cicloide de spins e as propriedades magnéticas no BiFeO<sub>3</sub> tem despertado o interesse da comunidade científica para a relação entre o efeito do tamanho de nanopartículas nas propriedades magnéticas desse material. Nesse sentido, diversos estudos à esse respeito surgiram, principalmente a partir dos anos 2000. Nesse sentido, Park et al. realizaram um estudo no qual sintetizaram partículas com diversos tamanhos (245 nm - 14 nm) correlacionando com as propriedades magnéticas. A figura 1.9 apresentam as curvas de magnetização vs campo aplicado para a série de amostras analisadas. Nesse trabalho, os autores reportaram um aumento sistemático da resposta magnética em função da redução do tamanho de partículas. Tanto o aumento da magnetização quanto a presença de uma resposta não linear são mais evidentes para partículas com tamanhos abaixo de 62 nm (período da cicloide de spins). Os autores argumentam que, para partículas com tamanhos abaixo de 62 nm, modifica a estrutura do ordenamento magnético de longo alcance, ou seja, da estrutura cicloidal de spins no BiFeO<sub>3</sub>. Além disso, relacionam o aumento da razão entre a área superficial e o volume das nanopartículas resulta em uma contribuição para a magnetização total devido a presença de spins descompensados na superfície das nanopartículas.



Figura 1.9: (A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de  $BiFeO_3$  com diferentes tamanhos. Adaptado de [6]

No mesmo sentido, Huang et al. [7] também investigaram os efeitos do tamanho de partícula na resposta magnética de nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>. Os resultados se encontram na figura 1.10. Na figura 1.10 (a) observa-se um comportamento similar ao reportado por Park et al. [6], ou seja, o aumento da magnetização máxima com a redução do tamanho de partícula. Entretanto, a contribuição não linear para partículas abaixo de 62 nm não é muito evidente. Para observar essa contribuição na magnetização, os autores subtraíram a componente linear conforme ilustrado na figura 1.10 (b). Observa-se claramente a um comportamento histerético para todos os tamanhos de partículas analisados. Curiosamente, a maior contribuição não linear foi obtida para partículas de 62 nm, exatamente a periodicidade da cicloide de spins. De acordo com os autores esse resultado se deve à uma contribuição adicional àquela relacionada aos spins descompensados na superfície, argumentando que tal contribuição é referente a anomalias estruturais como o aumento da distorção do octaedro FeO<sub>6</sub> ao longo da direção  $[111]_{pc}$ , causando um aumento na interação Dzyaloshinskii-Moria associado à supressão da cicloide de spins [7]. E importante ressaltar que outros autores também reportaram comportamentos muito similares aos apresentados por Park et al. [6] e Huang et al. [7] como pode se verificar nas referências [39–41].



Figura 1.10: (A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de  $BiFeO_3$  com diferentes tamanhos. Adaptado de [7]

Castilho *et al.* [8] reportaram resultados da magnetização em função da temperatura para partículas de 150 nm e 54 nm por meio do protocolo *"Field cooling"* e *"zero-field cooling"* (FC-ZFC) realizadas com a aplicação de um campo magnético externo de 1000 Oe, conforme apresentado na figura 1.11. Para partículas com 150 nm, os autores observaram uma separação entre as curvas de ZFC e FC na região de  $\sim 200$  K argumentando que presença dessa anomalia pode estar associada à diversos fatores como uma reorientação de spins [42], transição de vidro de spin [43] ou ainda uma transição de fase superficial [44]. Já para partículas com 54 nm, observou-se um aumento da magnetização em função da diminuição da temperatura, atingindo um máximo na regão de  $\sim 40$  K a partir da qual começa a magnetização começa a diminuir.



Figura 1.11: Magnetização em função da temperatura (FC-ZFC) com a aplicação de 1100 Oe para partículas de (a) 150 nm e (b) 54 nm. Adaptado de [8]

Huang et al. [7] e Park et al. [6] encontraram um comportamento similar para diferentes tamanhos de partículas, para amostras medidas em um campo magnético de 200 Oe. A figura 1.12 apresenta os resultados obtidos pelos autores para as curvas de FC-ZFC de suas diferentes amostras. Uma das características mais evidentes é a separação das curvas de FC-ZFC no regime de baixa temperatura, exceto para a amostra de 18 nm, na qual as curvas já se juntam próximo a 50 K. Essa separação é comum em sistemas onde há a coexistência de fases ferromagnéticas e anti-ferromagnéticas [7]. Embora a estrutura cicloidal de *spins* seja suprimida para as amostras com tamanhos de partículas menores do que 62 nm a interação antiferromagnética local ainda existe na partícula, gerando essa separação das curvas FC-ZFC. A segunda característica interessante é a presença de um "pico" próximo à 55 K, indicado por flechas na figura 1.12, semelhante ao pico que aparece nas curvas de Castilho et al [8]. Os autores atribuem o surgimento desse "pico"ao processo de relaxamento superparamagnético e o comportamento *spin-glass* [6, 8, 39, 41]. Por ultimo nota-se o comportamento das curvas, que para as amostras abaixo de 62 nm é dado por um rápido aumento de magnetização no regime de baixas temperaturas, que pode ser atribuído ao mecanismo de bloqueio magnético induzido pela competição entre energia térmica e energia de anisotropia magnética, seguido por um decaimento monótono até próximo a 300 K, causado pelo comportamento ferromagnético das partículas.



Figura 1.12: Magnetização em função da temperatura (FC-ZFC) com a aplicação de 200 Oe para diferentes tamanhos de nanopartículas para as amostras de (a) Huang *et al.* e (b) *Park et al.* Adaptado de [6,7]

Castilho *et al.* [8] e Park *et al.* [6] também observam o efeito do tamanho de partículas nos espectros Mössbauer. A figura 1.13 apresenta os espectros obtidos pelos autores, para suas diferentes amostras. Ambos os autores reportam, em temperatura ambiente, um espectro composto da superposição de um espectro quadripolar (dubleto) e um espectro magnético (sexteto). Nota-se uma assimetria presente, que é atribuída à presença de íons de Fe<sup>3+</sup> em dois diferentes ambientes cristalográficos, que diferem entre si principalmente no tamanho do gradiente de campo elétrico. A presença do dubleto é associada a presença de nanopartículas superparamagnéticas, também nota-se que a área desse dubleto aumenta significativamente em função da diminuição do tamanho de partículas.

Castilho *et al.* [8] aplicaram um campo magnético externo para verificar a existência da cicloide de spins nas nano-partículas e concluiram, ao analisar os parâmetros hiperfinos, que boa parte dos momentos magnéticos das nanopartículas ainda estão ordenados em uma estrutura cicloidal, e que a característica ferromagnética fraca, observada em suas amostras, tem origem em spins não compensados na superfície das nano-partículas e não em distorções da cicloide [8]. Park *et al.* [6] reportaram, resultados similares, concluindo que o aumento da magnetização ocorre devido ao aumento da razão de areá superficial e volume em função da diminuição do tamanho das partículas que faz com que contribuição dos *spins* presentes na superfície aumente [6].



Figura 1.13: Espectros Mössbauer em função do tamanho para as amostras de (a) Castilho *et al.* [8] e (b) *Park et al.* [4]

# 1.2.6 Efeitos do strain no magnetismo em nanopartículas de ${\rm BiFeO}_3$

Como todo óxido cerâmico, o BiFeO<sub>3</sub> possui uma limitação intrínseca em relação a deformações mecânicas. Sua natureza frágil frente à tensões mecânicas dificulta a introdução sistemática de strain, dificultando sua correlação entre deformações plásticas com as propriedades desse material. Entretanto, os recentes progressos na produção de filmes finos epitaxiais, permitiram a introdução controlada de strain a partir da utilização de substratos específicos que propiciaram interessantes descobertas a respeito da relação entre diferentes níveis de strain e as propriedades físicas do BiFeO<sub>3</sub> [45]. Nesse sentido, Sando et al. [45] realizaram um estudo sistemático com relação a resposta magnética em filmes finos epitaxiais de BiFeO<sub>3</sub>. Nesse estudo, diversos substratos foram utilizados para a produção de filmes finos com níveis de strain variando de -2,6% (strain compressivo) até 1,0% (strain trassivo) verificando uma íntima relação entre strain e a resposta magnética no BiFeO<sub>3</sub> como a possibilidade de modulação da estrutura cicloidal de spins e o aumento da resposta magnética macroscópica com a aplicação de um campo magnético externo. A partir da possibilidade de controlar as propriedades magnéticas no BiFeO<sub>3</sub>, notou-se a relevância da aplicação do conceito de engenharia de strain para esse composto. No entanto, a necessidade da utilização de substratos específicos para o controle dos níveis de strain restringem tais estudos a filmes finos limitando, consequentemente, possíveis aplicações tecnológicas. No contexto das nanopartículas, existem poucos estudos direcionado aos efeitos do Strain [46, 47].

O micro-strain em nanopartículas pode surgir da reestruturação da superfície ou devido a distúrbios localizados na rede causados, no BiFeO<sub>3</sub>, principalmente por vacâncias de oxigênio. Mocherla *el al.* [46] reportam amostras puras e livres de vacâncias de oxigênio, conforme demonstram por difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), os autores confirmam variações estruturais e mostram a coexistência de simetrias romboédricas e cúbicas. O aumento do micro-strain reduz a distorção romboédrica no BiFeO<sub>3</sub> levando ao surgimento de uma estrutura pseudo-cúbica local. Foi discernido a partir de nossas análises de DRX e TEM que com a redução no tamanho das partículas, a distorção romboédrica presente no BiFeO<sub>3</sub> (*R3c*) cessa e se torna mais pseudo-cúbica (*Pm3m*). Essa mudança estrutural local, causada pelo micro-strain, é acompanhada pela redução do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe, possivelmente levando a uma diminuição na rotação do octaedro FeO<sub>6</sub>.

Os autores observam uma mudança sistemática na intensidade relativa e na posição do pico de Raman (em 969, 1088 e 1271 cm<sup>-1</sup>) e atribuíram essa mudança à mudança no ângulo de ligação Fe-O-Fe devido ao *micro-strain* presente nas nanopartículas. À medida que a estrutura vai para pseudo-cúbica, o ângulo Fe-O-Fe aumenta.

Uma vez que suas amostras não apresentam impurezas e vacâncias de oxigênio os autores atribuem o aumento da magnetização da amostra com tamanho de 5 nm a defeitos estruturais e ao analisar as curvas de magnetização FC-ZFC, sugerem que a magnetização induzida por desordem local pode ser a razão para as propriedades magnéticas do tipo aglomerado de impurezas nesta amostra. Já para as amostras com tamanhos de partículas entre 20 e 30 nm foi observada uma diminuição acentuada da magnetização e isso pode ser explicado pelo alto *micro-strain* observado nessas amostras, uma vez que uma grande deformação superficial resulta em nanopartículas com área superficial maior e esta deformação superficial pode penetrar no núcleo de partículas pequenas, levando à aleatoriedade dos spins.

Ramos et al. [47] e Carranza et al. [48] reportam maiores níveis de micro-strain em partículas menores. Ramos et al. [47] também mostra que o momento magnético das nanopartículas diminui conforme o micro-strain diminui. Para estudar essa relação os autores realizaram cálculos de primeiros princípios utilizando DFT e descobriram que mesmo pequenas mudanças na rede devido ao micro-strain podem induzir um desequilíbrio de spin próximo ao nível de Fermi e, portanto, produzir um momento magnético líquido mesmo sem acoplamento de interações spin-órbita.

Além de existirem poucos trabalhos explorando os efeitos do *micro-strain* em nanopartículas de ferrita de bismuto ainda existe uma dificuldade em separar os efeitos causados pelo tamanho e pelo *strain*. Em geral, nota-se que o efeito do *strain* se dá principalmente em distorções na ligações de troca (Fe-O) e super-troca (Fe-O-Fe), modificando as propriedades magnéticas dos materiais.

### 1.3 Criomoagem

E notável o interesse, por parte dos cientistas de materiais, por materiais nanoestruturados. Assim, esse campo debruçou-se, nas últimas décadas, sobre diversos métodos de síntese capazes alcançar a nanoestruturação dos mais variados tipos de materiais com o propósito de revelar propriedades intrinsecamente relacionadas às escalas nanométricas. Sólidos particulados em escalas nanométricas são tipicamente obtidos por meio de duas abordagens conhecidos como "botom-up" e "top-down". A abordagem "bottom-up" inclui os métodos químicos como sol-gel [49], copreceptação [50] e síntese hidrotermal [51], que possuem como vantagem o controle de tamanho e morfologia das partículas sintetizadas apesar do baixo rendimento e alto custo. Já a abordagem "top-down" contemplam, em geral, métodos físicos como a técnica de moagem em altas energias [52]. Os métodos físicos, como a moagem em altas energias, apresentam como vantagem a produção de nanomateriais em larga escala com a desvantagem de possuir limitações ou dificuldades em relação ao controle e homogeneidade do tamanho e morfologia das partículas. A limitação quanto a redução do tamanho de partículas por meio desse método é evidente frente a tentativa de nanoestruturação de metais. Esse método consiste em subsequentes quebras e solda a frio das partículas, promovidas por choques constantes entre as bolas de moagem/partículas/parede do recipiente que, inevitavelmente, ocasionam um aumento significativo na temperatura do sistema que podem chegar a 200°C a depender das condições aplicadas [53]. Com esse aumento de temperatura, os processos de solda se tornam dominantes impossibilitando a redução dos tamanhos de partículas, principalmente as metálicas, que são mais sensíveis ao aumento da temperatura. A fim de transpor esse problema, Kumar et.al [54], em 2015, propuseram uma adaptação para que moagem em altas energias fosse realizada com a refrigeração do sistema de moagem por meio de Nitrogênio ou Hélio líquido. Aplicando esse método foi possível obter partículas de Prata (Ag) com tamanho médio de 5nm sem a formação de aglomerados [54].

A criomoagem é uma técnica frequentemente aplicada principalmente para o refinamento e dispersão de partículas nanométricas, principalmente aplicada em materiais metálicos. Esse processo envolve a transformação de discordâncias induzidas por deformações plásticas em contornos de grãos de alto ângulo devido às baixas temperaturas resultando na redução do tamanho de partículas [55]. A criomoagem combina métodos de moagem em altas-energias convencionais com temperaturas criogênicas. À temperaturas extremamente baixas, processos intrínsecos da HEBM como a recuperação dinâmica e recristalização nos materiais são suprimidos, resultando em uma rápida redução do tamanho de cristalito e na formação de partículas individuais em escala nanométricas. Nesse sentido, a criomoagem permite a obtenção de materiais nanoestruturados com tempos significativamente menores em comparação com técnicas de moagem convencionais [52]. Apesar de ser um método inicialmente desenvolvido para o processamento de metais, a criomoagem vem sendo aplicada no processamento de óxidos cerâmicos, como na ferrita de cobalto [56], por exemplo. Nesse tipo de material, observou-se um aumento significativo do micro-strain, e alterações nas propriedades magnéticas, sugerindo que a criomoagem pode ser utilizada para a introdução de deformações plásticas severas em nanopartículas, apresentando um aumento significativo da densidade de discordâncias em nanopartículas. De maneira geral, as vantagens da criomoagem podem ser resumidas como segue:

- 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 da densidade de discordâncias e do "micro-strain" na rede cristalina.

Sendo 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 [54].

### 1.4 Determinação do tamanho de cristalito, microdeformações e densidade de discordância.

#### O método de Scherrer

E fato conhecido que todos os materiais possuem defeitos em sua estrutura [6]. Essas deformações induzidas na rede cristalina juntamente com fatores de tamanho estrutural (tamanho de cristalito) e fatores instrumentais afetam diretamente a largura de linha dos pico de difração em um difratograma de raios X. Portanto, quanto maior o número de defeitos em uma estrutura cristalina, maior será a largura dos pico e, consequentemente, o material apresentará niveis maiores de microdeformações. partir dessa informação, é possível determinar o tamanho de cristalito (ou domínios estruturais coerente) e o nível de microdeformações [84,86].

Em 1918, Paul Scherrer descobriu uma relação que permite uma estimativa do tamanho médio de cristalito por meio do alargamento de um determinado pico no padrão de difração de raio X. Entretanto esse método apresenta uma limitação por considerar que o tamanho de cristalito é o única contribuição, exceto o alargamento instrumental, para o alargamento dos pico de difração. Essa consideração exclui a contribuição relacionada a presença de defeitos, ou seja, do nível de microdeformações [86]. A estimativa do tamanho médio de cristalitos pelo método de Scherrer é dada por [84]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta_\beta} \tag{1.4}$$

Na qual D representa o tamanho médio de cristalito em nanometros; K é a proporcionalidade da constante de Scherrer e está relacionada com a geometria da partícula;  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (geralmente,  $CuK_{\alpha}$ );  $\theta_{\beta}$  é o ângulo de Bragg para o pico relativo a um plano com seu respectivo índice de Miller pra um dado ângulo de difração. Em geral, para uma boa aproximação, assume-se que os cristalito possuem uma simetria esférica e, portanto, utiliza-se K = 0, 9 [86].

Como mencionado anteriormente, a largura de um pico de Bragg é resultado de uma combinação de parâmetros da amostra somadas aos efeito instrumentais. Por esse motivo, é de extrema importância levar em consideração uma correção referente ao alargamento causado pelo instrumento. Nesse contexto, a largura a meia altura é dada pela seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \tag{1.5}$$

na qual  $\beta_{exp}^2$  e  $\beta_{inst}^2$  representam as larguras a meia altura de um determinado pico causados pela amostra e pelo instrumento, respectivamente. Para a determinação de  $\beta_{inst}^2$  utiliza-se um material de referência, geralmente uma amostra padrão de silício (Si) altamente cristalino [92].

#### 1.4.1 O método de Williamson-Hall

Em 1953, Williamson e Hall incluiram uma correção ao modelo de Scherrer e propuseram um método que assume tanto a contribuição do tamanho de cristalito quanto a contribuição das microdeformações na rede cristalina para o alargamento dos picos de difração. Assim, o método de Williamson-Hall considera que a convolução desses efeitos é uma soma das contribuições do tamanho de domínio coerente (cristalito) ( $\beta_D$ ) e das microdeformações ( $\beta_S$ ). Portanto, a largura total do pico pode ser obtida pela equação:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S, \tag{1.6}$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon\sin\theta_{\beta} \tag{1.7}$$

Rearranjando a equação 1.7, temos:

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{\beta} = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta_{\beta} \tag{1.8}$$

A equação 1.8 é conhecida como a equação de Williamson-Hall [7], na qual  $\theta_{\beta}$  é o ângulo de Bragg relativo aos índices de *Miller* (*hkl*) e  $\epsilon$  representa o nível de microdeformações na rede cristalina.

O gráfico Williamson-Hall é uma representação da relação entre as variáveis  $\beta_{hkl}\cos\theta_{\beta}$ , no eixo Y e sin $\theta_{\beta}$ , no eixo X para tres ou mais picos de difração. Um exemplo é apresentado na figura 1.14 [Citação exemplo]. A partir desse grafico é possível extrair os valores estimados do tamanho de cristalito (D), aplicando o valor da intersecção da reta proveniente do ajuste linear com o eixo Y, além do nível de microdeformações presente na amostra ( $\epsilon$ ), dado pelo coeficiente angular da reta ajustada.



Figura 1.14: Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall convencional [].

Em resumo, o método Williamson-Hall é uma técnica indireta e efetiva, amplamente utilizada para determinar o tamanho de cristalito e tensão em nanopartículas a partir da análise da ampliação dos picos do difratograma.

#### 1.4.2 O método Williamson-Hall modificado

A densidade de discordância em materiais pode ser mensurada por método diretos como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [57] ou indiretamente por método como a difratometria de raio X [58]. Os métodos de medidas diretas fornecem informações microestruturais em uma área muito pequena da amostra, enquanto os métodos indiretos fornecem dados médios relacionados em uma área relativamente grande exposta à radiação. Nesse contexto, uma versão modificada do método de Williamson-Hall pode ser empregada para o calculo da densidade de discordâncias. No caso em que as distorções da rede cristalina sejam causadas exclusivamente por discordâncias, é possível quantificar sua contribuição em termos da teoria do contraste de discordâncias [59]. Em 1996, Ungár e Borbély [60] propuseram uma modificação no método Williamson-Hall incluindo um fator de contraste de discordância de modo a considerar a distribuição anisotrópica dos efeitos das discordâncias na largura a meia altura do picos do difratograma [61]]. Dessa maneira o termo  $\beta_s$ , relacionado às microdeformações pode ser escrito como:

$$\beta_s = \left(\frac{\pi M b}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2} (K C^{1/2}) \tag{1.9}$$

na qual M é o raio de corte das discordâncias, b é o módulo do vetor de Burger,  $\rho$  é a densidade de discordância, e  $\overline{C}$  é o fator de contraste médio das discordâncias. O fator de contraste da discordância C foi calculado considerando a seguinte equação para estruturas cúbicas [62]

$$\overline{C} = \overline{C}_{h00} \left( 1 - q \left( \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right) \right), \tag{1.10}$$

na qual  $\overline{C} \in \overline{C}_{h00}$  são os fatores de contraste médios para os planos  $\{hkl\}$  and  $\{h00\}$ . É importante ressaltar que, apesar da equação acima ter sido desenvolvida para sistemas cúbicos, podemos empregá-la para o BFO devido ao fato de sua distorção em relação à estrutura cúbica ideal ser muito pequena ( $\gamma 90^{\circ}$ ).

Após a determinação do valor de  $\overline{C}$ , a forma final para a equação utilizando o método de Williamson-Hall modificado é

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \Gamma(K\overline{C}^{1/2}), \qquad (1.11)$$

na qual

$$\Gamma = \left(\frac{\pi M b}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2}.$$

## Capítulo 2

# Materiais e Métodos

### 2.1 Síntese das nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>

#### 2.1.1 Moagem em altas-energias

As nanopartículas monofásicas de BiFeO<sub>3</sub> foram sintetizadas a partir da mistura dos óxidos precursores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,945%) (Sigma Aldrich, Alemanha) e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,945%) (Sigma Aldrich, Alemanha) combinando as técnicas de moagem utilizando um moinho de bolas de altas-energias e tratamento térmico. Os precursores foram misturados respeitando a proporção estequiométrica e então submetidos à moagem de alta energia usando um moinho planetário de bolas, Retsch PM-100 (Alemanha). A moagem foi realizada em um cadinho de aço inoxidável e esferas de aço-cromo com 3 mm de diâmetro. A razão Massa de bola para massa da amostra foi definida em 10:1 com velocidade de moagem foi definida em 400 RPM durante 12 h com pausa de 10 minutos a cada hora de moagem. Após a moagem, o pó resultante foi submetido a compactação usando uma prensa uniaxial com a utilização de uma matriz pastilhadora.

#### 2.1.2 Tratamento térmico

Após a compactação as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização rápida. Nesse método a amostra compactada é inserida em um forno tubular, pré aquecido 875°C a uma taxa de aquecimento de XX, seguida de choque térmico à temperatura ambiente.

### 2.2 Criomoagem

A criomoagem foi realizada em um moinho de bolas do tipo planetário (Retsch, PM100) com um cadinho de aço endurecido no qual as amostras foram resfriadas à 77 K com a utilização de nitrogênio líquido. Os parâmetros de moagem foram ajustados para a obtenção de níveis de *micro-strain* (e densidade de discordâncias), conforme a tabela 2.1.
Amostra	RPM	Tamanho da	Massa da	Razão entre as massas esfera:amostra	Tempo
		esfera $(mm)$	esfera $(g)$	csicia.amostia	
BFO-0.3	250	$7,\!938$	$2,\!055$	20:1	$15 \min$
BFO-0.6	250	$7,\!938$	$2,\!055$	20:1	$90 \min$
BFO-0.9	250	$7,\!938$	2,055	20:1	$120 \min$
BFO-1.2	250	$7,\!938$	2,055	20:1	$150 \min$

Tabela 2.1: Condições de moagem utilizadas no protocolo de criomoagem.

A fim de simplificar as discussões as amostras foram nomeadas de acordo com os níveis de *micro-strain* como BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2 para os níveis de *strain* de 0,0004%, 0,27%, 0,65%, 0,94% e 1,25%, respectivamente.

# 2.3 Caracterizações estruturais

#### 2.3.1 Difração de raios X

As medições de difração de raio-X (XRD) foram realizadas em um composto de BiFeO3 usando uma fonte sincrotrônica localizada no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Brasil) . Um feixe monocromático de raios-X com comprimento de onda de 0,5 Å foi usado para coletar dados XRD na faixa de 2 $\Theta$  de 20 a 90. O comprimento de onda dos raios X incidentes foi de 1.238 Å. Os dados foram coletados com a utilização de um detector linear *Mythen 1K*, de resolução de 0,003°.

Os dados foram analisados usando o software FullProf para determinar a estrutura cristalina, tamanho cristalino e parâmetros de rede da amostra.

Os difratogramas foram obtidos no laboratório nacional de luz sincrotron na linha de difração de raios-X (XRD).

# 2.3.2 Determinação do tamanho de cristalito, *micro-strain* e densidade de discordâncias

#### O método de Williamson-Hall

A seguir, apresentamos a interpretação da metodologia para medir a microdeformação e o tamanho médio de cristalitos em um material. Este método, proposto por G. K. Williamson e W. H. Hall em 1953, permite separar as contribuições de tamanho médio de cristalitos e microdeformação na rede cristalina usando o perfil da difração obtido experimentalmente. A abordagem clássica do método de Williamson-Hall propõe que a largura dos picos de difração emergem como resultado da combinação do tamanho de cristalito e dos níveis de *micro-strain* de acordo com a equação a seguir:

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \Delta K^s, \tag{2.1}$$

na qual  $\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$ ,  $K = 2\cos\theta/\lambda$ ,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $\Delta\theta = \frac{\theta_i}{\theta_f}$  para cada pico de difração utilizado na análise, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do Raios-X.

Para o método de Williamson-Hall convencional,  $\Delta K^s = 4\epsilon \sin \theta / \lambda$  e a equação (1) toma a forma

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + 4\epsilon \sin \theta / \lambda, \qquad (2.2)$$

que pode ser escrita em sua forma clássica como:

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta.$$
(2.3)

Para o método de Williamson-Hall modificado, o termo relacionado ao *strain* pode ser escrito como

$$\Delta K^{d} = \left(\frac{\pi M b}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2} (K C^{1/2}), \qquad (2.4)$$

na qual M é o raio de corte das discordâncias, b é o módulo do vetor de Burger,  $\rho$  é a densidade de discordância, e C é o fator de contraste das discordâncias, calculado pelo programa gratuito ANZIC [62].

O fator de contraste da discordância C foi calculado considerando a seguinte equação para estruturas cúbicas [62]

$$\overline{C} = \overline{C}_{h00} \left( 1 - q \left( \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right) \right),$$
(2.5)

na qual  $\overline{C} \in \overline{C}_{h00}$  são os fatores de contraste médios para os planos  $\{hkl\}$  and  $\{h00\}$ .

É importante ressaltar que, apesar da equação acima ter sido desenvolvida para sistemas cúbicos, podemos empregá-la para o BFO devido ao fato de sua distorção em relação à estrutura cúbica ideal ser muito pequena ( $\gamma$  90°).

Após a determinação do valor de  $\overline{C}$ , a forma final para a equação utilizando o método de Williamson-Hall modificado é

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \Gamma(K\overline{C}^{1/2}), \qquad (2.6)$$

na qual

$$\Gamma = \left(\frac{\pi M b}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2}.$$

Além disso, para o cálculo de  $\overline{C}$ , são necessárias a introdução de algumas constantes

elásticas, nesse caso,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ . As constantes elásticas obtidas por meio de cálculos utilizando a teoria de densidade funcional (DFT). O fator de contraste médio ( $\overline{C}$ ) foi calculado assumindo apenas discordâncias do tipo borda no plano de escorregamento <1,1,1>1,1,0. A escolha do tipo de discordância e plano de escorregamento para o cálculo de  $\overline{C}$  foi realizada pelo fato de serem os únicos com evidências experimentais descritas na literatura [63].

#### 2.3.3 Determinação das constantes elásticas

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados por meio do código Quantum-Espresso [64], que adotou os dados cristalográficos fornecidos pelo refinamento Rietveld realizado para a amostra BFO-150, com o objetivo de melhorar a estimativa de  $\overline{C}$ . O conjunto de ondas planas utilizou energia de corte de 40 Ryd e potencial de troca e correlação GGA-PBE com correção de Hubbard (U = 4 eV) [64–66]. A amostragem de pontos k utilizada foi de 6×6×2 através do método de Monkhorst–Pack [67] além de correção de acoplamento spin órbita.

#### 2.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um espectrômetro confocal Bruker Senterra no intervalo de 1505 a 46 cm<sup>-1</sup> com 10 s de tempo de integração, 60 varreduras e resolução espectral de 2 cm<sup>-1</sup>.

# 2.4 Caracterizações microestruturais

As análises microestruturais das partículas foram realizadas disponível no complexo de apoio a pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para todas as caracterizações, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico por um sonicador de ponteira durante 5 minutos e depositadas nos substratos adequados para cada técnica.

#### 2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio de duplo feixe FEI (Scios). Após a dispersão, a solução foi depositada sobre um substrato de mica clivada, seca em estufa durante 12 h e recoberta com uma fina camada de ouro a fim de evitar o acúmulo de cargas elétricas durante as medidas.

#### 2.4.2 Microscopia de força atômica

As análises de topografia foram realizadas em um microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9700 no modo dinâmico utilizando ponteira de Si com constante de mola de 42 N/m e frequência de escaneamento de 0.5 Hz. A dispersão foi depositada sobre um substrato clivado de mica e seca em estufa durante 12 h. As imagens foram processadas/tratadas utilizando o software de licença aberta Gwyddion [68].

#### 2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um microscópio JEOL (JEM-1400) com energia de 120 kV. As amostras foram inicialmente dispersas em álcool isopropílico e depositadas em uma grade de carbono para microscopia de transmissão e seca à  $60^{\circ}C$  por 12 h.

# 2.5 Caracterizações magnéticas

#### 2.5.1 Magnetometria de amostra vibrante

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (curvas M X H), foram realizadas à temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante com campo magnético aplicado até 15 Koe.

#### 2.5.2 Field cooling e zero field cooling (FC-ZFC)

As medidas de magnetização em função da temperatura, Field cooling (FC) e zero field cooling (ZFC) foram realizadas em um magnetômetro do tipo SQUID (Quantum Design DynaCool Physical Property Measurement System) com a aplicação de um campo magnético externo de 1000 Oe na faixa de temperatura entre 5-300 K.

#### 2.5.3 Microscopia de força magnética

A microscopia de força magnética foi realizada em um microscópio de força atômica (Shimadzu-SPM9700) com a utilização de uma ponteira de Silício recoberta com Cobalto (Nano World) com constante de mola de 2,8 N/m e frequência de ressonância de 75 KHz magnetizada com um ímã permanente. As amostras particuladas foram dispersas em álcool isopropílico, depositadas sobre um substrato de mica e posicionado sobre um ímã permanente com campo magnético de 1,23 kOe.

#### 2.5.4 Espectroscopia mösbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer (<sup>57</sup>Fe) foram realizadas entre 4 K e 300 K com a utilização de uma fonte de <sup>57</sup>Co e de um criostato de fluxo de gás. A velocidade senoidal foi calibrada com a utilização de uma folha de  $\alpha$ Fe e todos os deslocamentos isoméricos são relacionados ao  $\alpha$ Fe.

# Capítulo 3

# Resultados e discussão

### 3.1 Caracterizações estruturais

A figura ?? apresenta os padrões de difração de raios X e os resultados de refinamento Rietveld para as cinco amostras de BiFeO<sub>3</sub>, selecionadas em função dos níveis de *microstrain* em cada uma delas. Todos os padrões de difração foram indexados como uma estrutura perovskita com simetria romboedral (R3c), de acordo com a ficha No. 86-1518 do banco de dados ICDD. É notável o alargamento dos picos em função do aumento do tempo de criomoagem devido a nanoestruturação, redução do tamanho de cristalito e aumento do *micro-strain*. Ainda, observa-se um ombro ao redor de  $2\theta = 24^{\circ}$  para as amostras BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2 como uma assinatura de uma possível transição de parte da amostra de um estado cristalino para um estado amorfo, induzido pelo processo de moagem [69].

Com o propósito de investigar as possíveis mudanças nos parâmetros estruturais, uma vez que esses parâmetros podem desempenhar um importante papel na alteração das propriedades magnéticas do BiFeO<sub>3</sub> [70], foi realizado o procedimento do refinamento Rietveld para o obtenção de dados como as distâncias entre as ligações Fe-O1 (ligação curta) e Fe-O2 (ligação longa) e o ângulo entre as ligações Fe-O-Fe (inserções nas figuras ?? (a) e (e)), apresentados na tabela 3.1. Os parâmetros de confiabilidade dos ajustes no refinamento Rietveld ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) são apresentados como inserção no interior das figuras ??, de (a) a (e), juntamente com as linhas de erro (em azul), indicando um bom ajustes para todas as amostras. É importante ressaltar que a técnica de difratometria de raios X apresenta uma limitação quanto a sensibilidade à posição dos átomos de oxigênio, o que explica a grande flutuação dos valores apresentados. Apesar dessa limitação, comparando os dados entre as amostas BFO-0.0 e BFO-1.2, observa-se um decréscimo do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe de 156° para 153° e um aumento da inclinação do octaedro FeO<sub>6</sub> de 12° para 13,5°, corroborando com a hipótese de que a criomoagem é capaz de introduzir defeitos causando em nanopartículas de BFO, distorcendo a rede cristalina.

De fato, a diminuição do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe, que contribuí com a chamada interação de supertroca, indica um aumento na interação entre os átomos de ferro. Essa diminuição do ângulo de supertroca vem sendo reportada por diversos autores como uma das possíveis causas da observação de um comportamento do tipo ferromagnético fraco no BiFeO<sub>3</sub> [71,72].



Figura 3.1: Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para a amostra BFO-0.0. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) do refinamento se encontram inseridos em cada difratograma.



Figura 3.2: Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras (a) BFO-0.0, (b) BFO-0.3, (c) BFO-0.6, (d) BFO-0.9 e (e) BFO-1.2. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) para cada refinamento se encontram inseridos em cada difratograma. Inserções: Ângulos de supertroca (Fe-O-Fe).



Figura 3.3: Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) para cada refinamento se encontram inseridos em cada difratograma.



Figura 3.4: Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) para cada refinamento se encontram inseridos em cada difratograma.



Figura 3.5: Difratogramas de raios X e refinamento Rietveld para as amostras BFO-0.3. Os parâmetros de confiabilidade ( $R_p$ ,  $R_w p$ ,  $R_e \in \chi^2$ ) para cada refinamento se encontram inseridos em cada difratograma.

Na figura 3.6 os ajustes realizados pelo método de Williamson-Hall convencional (WH)

Amostra	Fe-O1 (Å)	Fe-O2 (Å)	Fe-O-Fe ( $^{\circ}$ )
BFO-0.0	1,90	$1,\!97$	156,0
BFO-0.3	$1,\!89$	$2,\!10$	156,0
BFO-0.6	2,04	2,01	155,5
BFO-0.9	$1,\!90$	$2,\!10$	156,0
BFO-1.2	$2,\!15$	$2,\!11$	153,0

Tabela 3.1: Distâncias médias entre as ligações Fe-O1, Fe-O2 e ângulo médio entre as ligações Fe-O-Fe.

e Williamson-Hall modificado (WHM) para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2, são apresentados. A partir dos resultados obtidos, observa-se um crescimento contínuo no coeficiente angular do ajuste linear, tal como um aumento no valor do coeficiente linear (veja as equações de ajustes nas figuras 3.6 (a)), confirmando o aumento do nível de *micro-strain* interno e redução do tamanho de cristalito para as amostras submetidas à criomoagem.



Figura 3.6: Análises pelo método de (a) Williamson-Hall convencional e (b) Williamson-Hall modificado para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2.

Para obtermos uma densidade de discordâncias, o modelo de WHM foi utilizado conforme descrito na seção 2.2.2. Os valores obtidos para as contantes elásticas foram de  $C_{11} = 444.23 \ GPa, C_{12} = 554.91 \ GPa$  e  $C_{44} = 598.66 \ GPa$ , e são coerentes com os apresentados na literatura [73]. A partir desses valores, o fator de contraste médio das discordâncias obtido foi  $\overline{C} = 0,438$ , que foi aplicado para o cálculo da densidade de discordâncias ( $\rho$ ).

De acordo com as análises apresentadas na figura 3.6 (b), é notável aumento na inclinação das retas em função do aumento do nível de *micro-strain*. O aumento nos valores dos coeficientes angulares estão diretamente ligados ao aumento da densidade de discordâncias no interior da amostra.

Os valores de tamanhos de cristalito, nível de *micro-strain* e densidade de discordâncias estão compilados na figura 3.8. Uma redução significativa e contínua no tamanho de cristalito de aproximadamente 138 nm (BFO-0.0) para 23 nm (BFO-1.2) é observada juntamente com o aumento do *micro-strain*, de 0.004% para a amostra BFO-0.0, a até 1.2% para a amostra BFO-1.2. Uma redução brusca no tamanho de cristalito de 106 nm para 63 nm, mesmo para as amostras submetidas a tempos curtos (15 min) de criomomagem é observada. Uma redução do tamanho de cristalito quanto o aumento do *micro-strain* para tempos curtos de criomoagem já havia sido observada por Guzik et.al em partículas de  $Co_2Fe_2O_4$  [56].

Uma descoberta interessante é a redução praticamente linear do volume do octaedro  $FeO_6$  em função do aumento do *micro-strain*, conforme apresentado na figura 3.7. Esse resultado fornece fortes indícios de que o *strain* gerados pelas discordâncias são do tipo compressivo.



Figura 3.7: Volume do octaedro  $\text{FeO}_6$  em função do nível de *micro-strain*. A inserção ilustra a compressão do octaedro  $\text{FeO}_6$ .

Em relação a densidade de discordâncias, os valores variaram entre  $3,85 \times 10^{11}$  (BFO-0.0) e  $1,70 \times 10^{13}$  (BFO-1.2), revelando um aumento significativo na densidade devido aos

defeitos introduzidos no interior das partículas com o aumento do tempo de criomoagem. Esses resultados demonstram que a criomoagem pode ser um método eficaz para introdução de discordâncias, gerando o *micro-strain* e também para a redução do tamanho de cristalito, e pode ser empregado como uma alternativa viável à métodos mais complexos de introdução de altas densidades de discordâncias em óxidos cerâmicos como o HTP [74] e o ECHP [75].



Figura 3.8: Tamanho de cristalito, micro-strain e densidade de discordâncias em função do tempo de criomoagem.

È um fato conhecido que a criomoagem suprime o chamado processo de recuperação dinâmico durante o processo de moagem [76]. De fato, no instante em que ocorre o choque entre bolas de moagem, pó e paredes do cadinho várias discordâncias são formadas no interior da amostra [77]. Mesmo que o procedimento de moagem ocorra em baixas temperaturas, há um aumento súbito na temperatura local que fornece energia para um deslocamento parcial das discordâncias para a formação de sub-grãos, contornos de grãos e até a quebra do grão, permitindo a formação de partículas individuais com tamanhos reduzidos [78]. Com a rápida redução da temperatura, um grande número de discordâncias se mantém no interior das partículas como uma consequência da supressão do processo de recuperação dinâmico. Em outras palavras, parte das discordâncias são deslocadas e acumuladas nos contornos de grão, contribuindo para a nanoestruturação das partículas (redução do tamanho de cristalito e formação de nanopartículas individuais) enquanto outra parte continua estocada no interior das partículas, contribuindo com o aumento do *micro-strain*, possivelmente afetando as propriedades físicas, como as ferroelétricas [79], dielétricas [80] e magnéticas [81]. A fim de aprofundar as discussões referentes aos efeitos da criomoagem na estrutura cristalina do BiFeO<sub>3</sub>, a espectroscopia Raman foi empregada. A figura 3.9 ilustra os espectros Raman para as amostras de BiFeO<sub>3</sub> com diferentes níveis de densidade de discordância. Todos os 13 modos óticos longitudinais (LO) e transversais (TO) e os modos de fônons  $4A_1 + 9E$ , os quais são esperados para estruturas com simetria R3c, estão bem definidos e podem ser observados para todas as amostras processadas (3.9). Esses resultados confirmam que a introdução das discordâncias nas nanopartículas não altera a simetria romboedral da estrutura cristalina do BFO, corroborando com os resultados obtidos por DRX. Os modos de baixa frequência (< 400 cm<sup>-1</sup>), A<sub>1</sub>-i (1<i<3) e E-j (1<j<9), foram atribuídos às ligações Bi-O, enquanto os modos de alta frequência estão relacionados às ligações Fe-O [82]. No entanto, diversos autores atribuíram, recentemente, a banda observada em 260 cm<sup>-1</sup> (modo E-2) ao deslocamento de átomos de Fe [82].



Figura 3.9: (a) Espectros Raman para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2. Ampliação dos detalhes dos modos Raman (a) E-1, A<sub>1</sub>-1 e A<sub>1</sub>-2, e (b) A<sub>1</sub>-3, E-2, E-3 e E-4. Adaptado de [9].

Embora a atribuição dessas bandas seja ainda objeto de discussão, os resultados apresentados sugerem que os modos E-1, A<sub>1</sub>-1 e A<sub>1</sub>-2 estão relacionados com o deslocamento dos átomos de Bi, enquanto o modo A<sub>1</sub>-3 correspondem ao modo do tipo "soft" relacionado ao átomo de oxigênio [83]. Considerando os modos de baixa frequência, é possível observar a predominância de 3 modos Raman que apresentam mudanças com o aumento da densidade de discordâncias. O efeito do aumento da densidade de discordâncias nos modos A<sub>1</sub>-1 e A<sub>1</sub>-2 é perceptível e uma investigação mais profunda desses modos se faz necessária. Para tanto, essas bandas foram ajustadas usando funções gaussiana, e os ajustes são apresentadas na figura 3.10. É importante frisar que a gaussiana adicional (E<sub>1</sub>) foi utilizada devido aos efeitos na assimetria da banda analisada e não afeta as conclusões finais da análise a seguir. Os ajustes gaussianos revelam um importante alargamento dos modos  $A_1$ -1 e  $A_1$ -2. A largura a meia altura do modo  $A_1$ -1 apresentou um aumento de 20 cm<sup>-1</sup> para 27 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.10 (b)) e o modo  $A_1$ -2, um aumento de 14 cm<sup>-1</sup> para 15 cm<sup>-1</sup>. Além disso, a fusão observada entre esses modos também foi relacionada, de acordo com Chuauhan e colaboradores [84], à distorções da rede cristalina. Outra observação relevante quanto aos modos  $A_1$ -1 e  $A_1$ -2 é que a mudança da intensidade relativa, observada com o aumento da densidade de discordâncias, é uma evidência da presença de um mecanismo de espalhamento dependente dos spins (*"Spin dependent mechanism"*). Sabe-se que que a intensidade de um modo Raman, para um sistema magneticamente ordenado, pode ser expressada pela equação a seguir [82]

$$I = \frac{R + M < S_i S_j >}{S^2} \tag{3.1}$$

na qual R é uma componente independente do spin, M é o momento magnético e $< S_i S_i >$  $/S^2$ é a função de correlação do spin vizinho mais próximo. Nesse sentido, possíveis mudanças no ordenamento magnético, devido à reorientação dos spins, leva a diferentes contribuições de  $\langle S_i S_j \rangle / S^2$ , resultando na alteração da intensidade relativa entre os modos  $A_1$ -1 e  $A_1$ -2 [82]. Um alargamento do modo E-1 também é observado com o aumento da densidade de discordâncias. Esse efeito pode ser atribuído à anarmonicidade da rede e desordens provocadas por flutuações no sítio do Bi, causadas pelo aumento do micro-strain que, por sua vez, é consequência do aumento da densidade de discordâncias. Esse resultado vai ao encontro dos resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, no qual as ligações Bi-O presentes no dodecaedro BiO<sub>12</sub> são alteradas pelo "strain". Além disso, os modos A<sub>1</sub>-3, E-2 e E-3 são atribuídos à inclinações ou distorções do octaedro  $FeO_6$  [85]. Após a introdução das discordâncias, os modos E-2 e E-3 diminuem, enquanto o modo E-4 apresenta um significativo alargamento, que varia de 4 para 8 cm<sup>-1</sup>. Yang et al [17], reportaram uma alteração e um "redshift" na frequência para os modos E-3 e E-4 para pós de BiFeO<sub>3</sub> submetidos à uma alta pressão hidrostática ( $\tilde{3}$  GPa), resultando em mudanças no octaedro FeO<sub>6</sub>. Para a amostra BFO-0.0, os modos E-5 e E-6, em 347 e 367  $\rm cm^{-1}$ são bem intensos e definidos. Com a introdução das discordâncias e sua permanência no interior das partículas, essas duas bandas se sobrepõem se tornando uma única banda alargada. Um resultado similar também é observado para os modos E-7 e E-8. Ainda de acordo com Yang et al. [17], o modo E-6, próximo a 370 cm<sup>-1</sup>, diminui à 3 GPa e desaparece à 7 GPa, em função de um reordenamento estrutural do BFO. De fato, durante o processo de moagem em altas-energias, seja à temperatura ambiente ou à baixas temperaturas, as partículas são submetidas à uma grande pressão local provocada pelo choque na interface bolas/amostra/cadinho durante o processo de síntese. Como exposto anteriormente, a baixa temperatura durante a técnica de criomoagem suprime o processo dinâmico de recuperação, permitindo que grande parte das discordâncias geradas permaneçam no interior das partículas mesmo após a amostra retornar à temperatura ambiente. A relação entre os resultados aqui apresentados com os resultados reportados para medidas realizadas com pressão externa por outros autores [33,85,86] sugerem fortemente que a criomoagem favorece a criação e a estocagem de discordâncias pela supressão da processo dinâmico de recuperação, o que cria um campo de "strain" no interior das partículas, levando a propriedades comparáveis àquelas causadas pela aplicação de uma pressão externa. Para verificar os efeitos dessa pressão interna causados pela densidade de discordâncias nas propriedades estruturais, os modos  $2A_4$ ,  $2E_8 e 2E_9$  foram analisados. Esses modos foram atribuídos aos "overtones" dos modos Raman de primeira ordem  $2E_8$  $e 2E_9 e$  associados com as ligações Fe-O1 e Fe-O2, respectivamente [33, 85, 86]. Neste sentido, as alterações nesses modos também estão relacionadas com distorções do octaedro  $FeO_6$ . Observa-se uma mudança significativa nesses modos (Figura 3.10 (c)) em que o modo  $2A_4$ , centrado em 966 cm<sup>-1</sup>, desaparece, enquanto o  $2E_8$  se desloca de 1098 para 1113 cm<sup>-1</sup>, tornando-se um "ombro"do modo  $E_9$ . Ao mesmo tempo,  $E_9$  também se desloca de 1274 para 1285 cm<sup>-1</sup>. Essas alterações nas frequências e largura de banda estão associadas à interações ferromagnéticas fracas entre os íons  $Fe^{3+}$  causadas pela modulação de deslocamentos iônicos [85]. Embora as atribuições desses modos com relação aos parâmetros estruturais continua em discussão, tais alterações indicam alterações no octaedro  $FeO_6$ , gerando, consequentemente, mudanças na resposta magnética. De fato, Kumar *et* al. [82] reportaram a relação entre um forte acoplamento spin-rede nos modos  $2E_8 e 2E_9$ com o ordenamento magnético em pós de  $BiFeO_3$ .



Figura 3.10: Ajuste gaussiano para os picos do espectro Raman presentes na região dos modos A1-1 e A1-2. (b) Largura a meia altura (FWHM) dos modos A1-1 e A1-2 em função do micro-strain. (c) Espectro Raman e ajustes gaussianos no intervalo de 800-1600 cm<sup>-1</sup>. Adaptado de [9].

# 3.2 Caracterizações microestruturais

E consenso que a microestrutura apresenta grande influência na resposta magnética em nanopartículas de BFO [6,7]. Por esse motivo, uma análise detalhada dos efeitos da criomoagem na microestrutura desse composto se faz necessária.

As figuras 3.11 (a) e (b) apresentam micrografias para a amostra BFO-0.0. Na figura 3.11 (a) observam-se várias partículas dispersas. A micrografia de uma partícula individual da amostra BFO-0.0 é apresentada na figura 3.11 (b). Esse tipo de microestrutura é característica da moagem em altas-energias à temperatura ambiente, como resultado dos processos cíclicos de quebras e soldas à frio durante o processo [87]. Como o processo de moagem da amostra de partida (BFO-0.0) foi realizado à temperatura ambiente, o processo de solda a frio apresenta grande influência no resultado final, dando às partículas um aspecto amalgamado.



Figura 3.11: Microscopia eletrônica de varredura obtida por meio de elétrons secundários para a amostra BFO-0.0. (a) Partículas dispersas sobre substrato de mica. (b) partícula individual.

As micrografias referentes às amostras BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2 estão apresentadas nas figuras 3.12(a)-(d), respectivamente. Nota-se claramente uma mudança na microestrutura em comparação com amostra BFO-0.0. As inserções nas figuras 3.12 (a) e (d) apresentam ampliações das regiões demarcadas em preto (quadrados tracejados), revelando que as partículas resultantes do processo de criomoagem são compostas por um agregado de partículas menores que 100 nm. Além disso, é possível notar, visualmente, uma redução do tamanho desses aglomerados com o aumento do tempo de criomoagem.



Figura 3.12: Microscopia eletrônica de varredura obtida por meio de elétrons secundários para as amostras (a) BFO-0.3, (b) BFO-0.6, (c) BFO-0.9 e (d) BFO-1.2.

Para fins de comparação as figuras 3.13 (a) e (b) mostram, lado a lado, micrografias ampliadas para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2. De acordo com He et.al e Lavernia et.al [88, 89], o processo de nanoestruturação durante a MAE se dá, do ponto de vista macroscópico, a partir de fraturas das partículas maiores promovidas pelo aumento de strain como resultado dos sucessivos impactos provocados em direções aleatórias (pelo processo de moagem), enquanto o processo de solda à frio é o responsável pela formação da microestrutura até um determinado momento em que a moagem atinge um estado de equilíbrio. Quando realizada a temperaturas criogênicas, as partículas são mais susceptíveis a fraturas transgranulares [90] mesmo nos minutos iniciais da moagem resultando na formação de nanopartículas ao mesmo tempo em que o processo de recuperação dinâmica (processo precursor da solda a frio) é parcialmente suprimido [91]. O resultado é a formação de partículas com microestrutura composta pela solda a frio dessas nanopartículas, dando origem a partículas nanoestruturadas. É importante ressaltar que apesar desse mecanismo ser discutido majoritariamente para metais, as microestruturas apresentadas na figura 3.12 apresentam um aspecto aspecto muito semelhante aos reportados por Guzik et.al em partículas criomoídas de  $Co_2 FeO_4$  [56], sugerindo que o mesmo mecanismo ocorre para óxidos cerâmicos.



Figura 3.13: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) BFO-0.0 e (b) BFO-1.2.

Para uma análise mais detalhada da microestrutura, a topografia de duas partículas individuais (BFO-0.0 e BFO-1.2), de tamanhos semelhantes (aproximadamente 250 nm), nas figuras 3.14 (a)-(d) foram analisadas por microscopia de força atômica. As figuras 3.14 (a) e (c) apresentam as imagens topográficas obtidas para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2, enquanto as figuras 3.14 (c) e (d) apresentam as respectivas reconstruções em 3 dimensões. A partir de uma inspeção visual verifica-se que, para a amostra BFO-0.0, os sub-grãos formados apresentam tamanhos nitidamente maiores quando comparados com a amostra BFO-1.2.



Figura 3.14: (a) e (c) Topografias obtidas por meio de microscopia de força atômica de partículas individuais para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2. (b) e (d) Reconstruções em 3 dimensões.

O perfil de linha (figura 3.15) confirma, quantitativamente, a observação anterior. Ao longo da linha analisada na figura 3.15 (a), verifica-se dois sub-grãos de 94 e 218 nm. Já para a amostra BFO-1.2 (figura 3.15 (b)) a linha analisada revela a existência de 4 sub-grãos com tamanhos variando de 36 a 45 nm.



Figura 3.15: Perfil topográfico para as amostra (a) BFO-0.0 e (b) BFO-1.2. Os perfis foram extraídos a partir das linhas vermelhas nas figuras 3.14 (a) e (c).

A nível microscópico a formação de sub-grãos e a redução do tamanho de cristalito podem ser descritas, analisando a geração e mobilidade das discordâncias geradas durante o processo de moagem em altas-energias [88, 89, 92]. Uma representação esquemática do processo de nanoestruturação a partir das discordâncias é apresentada na Figura 3.16. Considerando uma partícula inicial virtualmente sem discordâncias (densidade de discordâncias desconsideráveis) (figura 3.16(a)), quando submetida ao processo de moagem em altas-energias uma certa quantidade de energia é introduzida nas partículas devido a pressão exercida na interface esfera/partícula/vaso de moagem.

Parte dessa energia é introduzida na forma de discordâncias nos minutos iniciais da criomoagem (figura 3.16(b)) [91]. A cada choque, mais discordâncias são introduzidas nas partículas, ou seja, há um aumento na densidade de discordâncias com o aumento do tempo de moagem. Ao atingir uma certa densidade de discordâncias, esses defeitos tendem a se deslocar e começam a interagir entre si por meio de um mecanismo complexo de alinhamento, aniquilação e recombinação [92]. Tal interação resulta em um acúmulo de discordâncias formando sub-contornos de grãos, ou contornos de grãos de baixo ângulo [92,93] (figura 3.16(c)). Com o aumento do tempo de criomoagem, as discordâncias adicionais são absorvidas pelos contornos de sub-grãos transformando-os, por um mecanismo de rotação, em contornos de grãos reais (contorno de grãos de alto ângulo) [92,93] (figura3.16(d).



Figura 3.16: Representação esquemática do mecanismo microscópico de nanoestruturação a partir da introdução e mobilidade de discordâncias.

Mesmo após o término desse processo, o processo de introdução de discordâncias continua a ocorrer com o aumento do tempo de criomoagem. Como a mobilidade das discordâncias depende sensivelmente da temperatura [94], parte das discordâncias geradas contribuem para o mecanismo de nanoestruturação enquanto a rápida redução da temperatura faz com que certa quantidade permanece estocada no interior dos sub-grãos, conforme verificado pelas análises de WHM. Ainda, esse processo pode resultar na quebra dos sub-grãos em nanopartículas individuais. Nesse sentido, é plausível assumir que quanto maior o tempo de criomoagem, maior a probabilidade da existência de nanopartículas individuais (sem a presença de sub-grãos). Para verificar a existência de nanopartículas individuais, partículas da amostra BFO-1.2 foram dispersas em álcool isopropílico. Após 5 minutos de decantação, as partículas sobrenadantes foram coletadas e analisadas. A figura 3.17 (a) apresenta uma quantidade significativa de nanopartículas com tamanhos variando entre 15 e 60 nm, enquanto a figura 3.17(b) revela uma nanopartícula individual com tamanho menor que 20 nm. Esses resultados confirmam a hipótese levantada anteriormente sobre a presença de nanopartículas individuais na amostra BFO-1.2. De acordo com Park *et.al* [6] e Huang *et.al* [7] a presença de partículas menores que o período da cicloide de spins presentes no BiFeO<sub>3</sub> resultam em uma resposta magnética não linear associada à supressão da cicloide.



Figura 3.17: (a) Microscopia de força atômica e microscopia de transmissão para a amostra BFO-1.2 após processo de separação das nanopartículas individuais.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que os pós submetidos a criomoagem resultam em (1) partículas maiores compostas por subpartículas menores que 100 nm e (2) nanopartículas individuais (< 100 nm) com altas densidades de discordâncias, conforme verificado pelas análises de WHM. Essa composição microestrutural deve apresentar uma contribuição significativa na resposta magnética que será discutida na seção a seguir.

### 3.3 Propriedades magnéticas

#### 3.3.1 Magnetometria de amostra vibrante

A figura 3.18 ilustra as histereses magnéticas para todo o conjunto de amostras analisadas, enquanto a inserção (I) revela detalhes do campo coercitivo  $(E_C)$  e magnetização remanente  $(M_R)$  para as amostras BFO-0.0, BFO-0.6 e BFO-1.2, respectivamente. Observa-se um aumento da máxima magnetização a um campo magnético aplicado de 15 kOe  $(M_{15})$  em função do *micro-strain*.



Figura 3.18: Magnetização em função do campo magnético aplicado (H) para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9, BFO-1.2. A inserção (I) apresenta detalhes da região central das curvas M x H para as amostras BFO-0.0, BFO-0.6 e BFO-1.2.

Para a amostra BFO-0.0, a qual praticamente não há *micro-strain* e o tamanho médio de cristalito (106 nm) excede o período da cicloide de spins, observa-se uma curva típica (histerese) de materiais antiferromagnéticos, amplamente reportada para BFO na forma de "Bulk" [14]. Com o aumento do tempo de criomoagem nota-se, também, um aumento significativo em M<sub>15</sub> juntamente com a mudança na característica da curva. A partir da amosta BFO-0.3, verifica-se o surgimento de uma componente não linear sutil que continua aumentando até a amostra BFO-1.2. Os valores de M<sub>15</sub>,  $E_C$  e  $M_R$  são apresentados na tabela 3.2. Além do aumento notável de M<sub>15</sub> de 0,1 emu/g (BFO-0.0) para 0,58 emu/g (BFO-1.2), observa-se também um aumento significativo tanto nos valores de  $E_C$  (de 0 até 180 Oe) quanto de  $M_R$  (de 0 até 0,055 emu/g) sugerindo a existência de um comportamento ferromagnético-fraco para as partículas submetidas ao processo de criomoagem.

De fato, os resultados reportados por Park *et.al* [6] e Huang *et.al* [7] afirmam que tais mudanças são resultado da quebra da cicloide de spins causando o aumento da magnetização e o surgimento de um comportamento ferromagnético-fraco em nanopartículas de

Tabela 3.2: Magnetização a um campo magnético aplicado de 15 kOe ( $M_{15}$ ), campo coercitivo ( $E_C$ ) e magnetização remanente ( $M_R$ ) para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9, BFO-1.2.

Sample	$M_{15} (emu/g)$	$H_C$ (Oe)	$M_R (emu/g)$
BFO-0.0	0,10	0	0
BFO-0.3	0,16	115	0,002
BFO-0.6	$0,\!27$	140	0,012
BFO-0.9	0,46	160	0,038
BFO-1.2	$0,\!58$	180	$0,\!055$

BFO com tamanhos abaixo do período da cicloide de spins. Entretanto, a complexidade microestrutural apresentada na seção 4.2, como resultado do processo de criomoagem, dificulta uma correlação direta entre os tamanhos de partícula ou cristalito com as mudanças nas respostas magnéticas. Sendo assim, é possível que outros mecanismos estejam contribuindo com as mudanças na resposta magnética. A figura 3.19, apresentam os valores de  $M_{15}$  e da densidade de discordâncias ( $\rho$ ) em função dos valores de *micro-strain* (figura 3.19 (a)) e o comportamento de  $H_C$  em função da densidade de discordâncias (figura 3.19 (b)). Na figura 3.19 (a) é notável uma correlação entre os comportamentos de  $M_{15}$  e  $\rho$  em função do *micro-strain* sugerindo que a densidade de discordâncias tem um papel relevante na resposta magnética em nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub>.



Figura 3.19: (a) Magnetização máxima  $(M_{15})$  e densidade de discordância  $(\rho)$  em função do *micro-strain* e (b) campo coercitivo  $(H_C)$  em função da densidade de discordância  $(\rho)$ 

Nesse sentido, um mecanismo alternativo para o surgimento de um comportamento ferromagnético e/ou ferromagnético-fraco foi reportado, para o caso do BFO, por Agrawal et.al [63]. Nesse mecanismo, os núcleos das discordâncias apresentam pequenas quantidade de íons Fe<sup>3+</sup> resultando na presença de spins descompensados, que resultam em um comportamento ferromagnético ao longo das linhas de discordâncias, causando uma quebra local de simetria local. Um resultado semelhante foi obtido por Sugiyama *et al.* [95] para o material antiferromagnético NiO, levando esses autores a propor um mecanismo similar. Desta forma, considerando as altas densidades de discordâncias nas partículas de BiFeO<sub>3</sub> e as mudanças estruturais apresentadas na seção 4.1, provocadas pela criomoagem, é razoável assumir que as mudanças nas respostas magnéticas, tais como o aumento de  $M_{15}$ ,  $H_C$  e  $M_R$  possuam uma contribuição que pode ser analisada por meio desse mecanismo. Outro fenômeno que dá suporte a presença desse mecanismo é o aumento de  $H_C$  em função da densidade de discordâncias, conforme apresentado na figura 3.19 (b). De fato, a presença de discordâncias pode atuar dificultando a mobilidade das paredes de domínio magnético, resultando em um aumento do campo coercitivo como amplamente reportado para o caso dos materiais ferromagnéticos [96–99]. É importante salientar que quanto maior a densidade de discordâncias, maior é a força coercitiva. Em outras palavras,  $H_c$  aumenta proporcionalmente ao aumento da densidade de discordâncias [100]. Embora a origem dessa descompensação de spins ao longo das linhas de discordâncias tem sido atribuída a diferentes causas, como alterações locais na estequiometria [101] e à quebra de simetria do sistema [63], mais pesquisas teóricas e experimentais devem ser realizadas com o propósito de elucidar as estruturas das discordâncias e os mecanismos que causam as alterações nas propriedades ferroicas em materiais do tipo perovskita. Todavia, os resultados até então apresentados, que correlacionam a mudança da resposta magnética diretamente com as altas densidades de discordâncias, vão ao encontro da ideia da relação entre spins descompensados ao longo das linhas de discordâncias no interior das partículas com o aumento da resposta/comportamento magnético em materiais antiferromagnéticos.

Para uma melhor compreensão das contribuições lineares e não lineares observadas nas curvas de M x H, bem como para o cálculo do tamanho médio dos domínios magnéticos aplicamos o modelo fenomenológico baseado na teoria de Langevin [102]. Para um sistema isotrópico, a dependência do campo magnético aplicado na magnetização de um determinado material se dá na forma [103]:

$$M = M_S L\left(\frac{\mu L}{K_B}T\right) \tag{3.2}$$

em que  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $K_B$  é a constante de Boltzman e L é a função de Langevin, dada por:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \tag{3.3}$$

 $\operatorname{com} x = \frac{\mu H}{K_B T}.$ 

Uma expressão mais genérica, que fornece informações sobre o ordenamento magnético e possíveis efeitos de inclinação de spins de superfície é dada por:

$$M = \chi H + M_S L \frac{\mu H}{K_B T} \tag{3.4}$$

na qual  $\chi$  é a susceptibilidade magnética das nanopartículas, usada inicialmente como parâmetro inicial para a primeira curva de MXH. Desta forma, é possível separar as dependências lineares e não lineares das curvas iniciais de magnetização. Os ajustes para as amostra BFO-0.0 e BFO-1.2 são apresentadas na figura 3.20 (a) e (b), respectivamente.



Figura 3.20: Ajustes usando o modelo fenomenológico de Langevin para as amostras (a) BFO-0.0 e (b) BFO-1.2. A inserção (I) revela a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma partícula individual da amostra BFO-1.2.

Para a amostra BFO-0.0, observa-se claramente a existência de uma componente puramente linear para a magnetização em função de H, sugerindo um comportamento puramente antiferromagnético, como amplamente reportado para o BFO em forma de "Bulk" [6,7]. Já para a amostra BFO-1.2, observa-se uma significativa contribuição não linear para a magnetização, típica de materiais ferromagnéticos (ou superparamagnéticos) até um campo aplicado de 6 kOe. A partir desse valor de campo, verifica-se um comportamento linear, revelando a dominância da contribuição antiferromagnética. Considerando os parâmetros de ajuste, os volumes da células unitárias  $(V_{cell})$  obtidas por meio do refinamento Rietveld (V),  $V_{cell}=3.7503 \text{ nm}^3$  (para BFO-0.0) e  $V_{cell}=3.7537 \text{ nm}^3$  (para BFO-1.2) e os valores do momento magnético por célula unitária ( $\mu = 3.9 \ \mu_B$ ), obtidos de valores reportados na literatura (via difração de nêutrons em baixas temperaturas) [104]. A partir dessas análises, o tamanho estimado para o tamanho do domínio magnético foi de 36 nm, que está de acordo com os resultados obtidos pela análise de Williamson-Hall e o tamanho de uma partícula individual (39 nm) obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Veja a inserção (i) na Figura 3.20) (b). Esse resultado, indica a possível presença de nanopartículas compostas por monodomínios magnéticos, uma vez que o tamanho do domínio magnético calculado pela equação de Langevin se encontra muito próximo do tamanho observado pelas técnicas de microscopia.

#### 3.3.2 Magnetização em função da temperatura

Para observar o comportamento magnético das amostras BFO-0.0 e BFO-1.2 em função da temperatura, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura empregando os protocolos de *field cooling* e *zero field cooling* (FC-ZFC), submetidas a um campo magnético externo de 1000 Oe, e esses resultados são apresentados na figura 3.21.



Figura 3.21: Magnetização em função da temperatura (curvas *field cooling* (FC) e *zero field cooling* (ZFC)) para as amostras BFO-0.0 e BFO-1.2 com aplicação de um campo magnético externo de 1000 Oe. Adaptado de [9].

Para a amostra BFO-0.0, as curvas FC e ZFC revelam que a magnetização diminui no intervalo entre 300 e 100 K. A partir daí, a magnetização volta a aumentar, como uma assinatura do antiferromagnetismo presente nessa amostra, conforme demonstrado anteriormente. Além disso, observa-se uma anomalia por volta de 50 K (inserção (i) na figura 3.21(a)). Essa anomalia também foi observada por Park *et al.* [6] em partículas com tamanho maior que 95 nm. Abaixo dessa temperatura, a magnetização aumenta significativamente. Esse comportamento é atribuído ao comportamento ferromagnético fraco à baixas temperaturas e está de acordo com os resultados reportados por Chowdhury et al. [105] e Ahmad et al. [106]. Tais observações estão de acordo, considerando o tamanho médio de cristalito calculado para essa amostra (106 nm), e pode-se inferir que o comportamento ferromagnético fraco para o BFO-0.0 se restringe à baixas temperaturas, como esperado. Por outro lado, analisando a amostra com maior densidade de discordâncias (BFO-1.2 - Figura 3.21(b)), as curvas FC e ZFC apresentam claramente uma separação entre elas na região de 176 K, chamada de temperatura de irrervesibilidade, indicando uma transição para um estado magnético bloqueado com a diminuição da temperatura [43, 107, 108]. Ademais, uma anomalia é observada em 52.1 K, na qual a magnetização é máxima. Essa anomalia, destacada na inserção (ii) na Figura 3.21 (b), é usualmente atribuída a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e está relacionada a um processo de bloqueio dos momentos magnéticos associado à presença de partículas ou cristalitos com dimensão nanométrica [43, 109].

É importante ressaltar que Huang et.al [7] levantam a hipótese dessa anomalia estar relacionada com um efeito de pinagem de domínio antiferromagnético, ou seja, uma dificuldade na mobilidade das paredes de domínios. De acordo com esses autores, tal efeito é associado à presença de defeitos distribuídos de maneira não uniforme. Interessantemente, tal hipótese corrobora com os aumentos do campo coercitivo em função do aumento da densidade de discordâncias (3.19 (b)), conforme discussão realizada na seção anterior.

#### 3.3.3 Microscopia de força magnética (MFM)

Para averiguar a possível presença de nanopartículas compostas por monodomínios magnéticos, aplicamos a microscopia de força magnética (MFM, do inglês Magnetic Force Microscopy). As figuras 3.22 (a) e (b) apresentam os resultados de topografia (obtida por AFM) e diferença de fase magnética (obtida por MFM) para uma partícula da amostra BFO-0.0. Como esperado, nenhum sinal magnético foi detectado. Nessas partículas, em que o tamanho se encontra na faixa dos 500 nm (com tamanho médio de cristalito de 106 nm), com baixa densidade de discordâncias e, consequentemente, sem um nível significativo de *micro-strain* (0,004%), é provável que a presença da estrutura cicloidal esteja inibindo qualquer sinal ferromagnético ou superparamagnético, ou seja, nenhum sinal magnético macroscópico pôde ser detectado pela ponteira magnética.

A figura 3.23 (a) ilustra a topografia de diversas nanopartículas individuais pertencentes a amostra BFO-1.2, na qual observam-se várias nanopartículas com tamanho lateral entre 20 e 45 nm e altura máxima de 23 nm, aproximadamente. O resultado da MFM, realizado na mesma região, é apresentado na figura 3.23 (b), na qual observa-se a diferença de fase magnética em diversas nanopartículas, apresentando características de monodomínios magnéticos como o contraste claro-escuro (destacadas pelos círculos pretos). Esse tipo de resposta é muito similar àquelas reportadas por diversos autores para nanopartículas com resposta ferromagnética e/ou superparamagnética [110–113]. Um perfil de



Figura 3.22: (a)Topografia e (b) microscopia de força magnética das nanopartículas em uma nanopartícula individual para a amostra BFO-0.0.

linha (Figura 3.23 (c)) foi extraído da nanopartícula destacada na figura 3.23 (d). O perfil extraído da imagem de topografia, para essa partícula revela uma altura de 20 nm e tamanho lateral de 37 nm. A diferença observada entre o tamanho lateral e altura pode ser explicada pelo efeito de convolução que pode ocorrer em medidas de AFM devido à geometria da ponteira utilizada em medidas de nanopartículas muito pequenas [114,115]. O perfil da diferença de fase magnética apresenta uma inversão de fase que varia de -0,17 (°) a 0,20 (°). Essa inversão de fase é característica de monodomínios em nanopartículas ferromagnéticas ou superparamagnéticas, na qual apresentam dipolos magnéticos (seta azul e vermelha na Figura 3.23 (d)) induzidos pela aplicação de um campo magnético vertical. Apesar da ausência de medidas de susceptibilidade AC para uma confirmação inequívoca do caráter superparamagnético dessas nanopartículas, a visualização de monodomínios (dipolos) magnéticos via MFM em nanopartículas individuais com tamanhos menores que 40 nm, juntamente com o aumento expressivo da componente não linear verificada nos ajustes usando o modelo de Langevin, e a existência de uma temperatura de bloqueio, fornecem fortes indícios de que uma componente superparamagnética possa estar contribuindo para a resposta magnética total. De maneira geral, as caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas estão de acordo com os pré requisitos teóricos reportados por Ederer et. al [116] e Dixit et al. [117] para a existência de uma resposta ferromagnética-fraca macroscópica no BiFeO<sub>3</sub>, bem como com os resultados experimentais reportados por Ramazanoglu et al. [118] para monocristais de BiFeO<sub>3</sub> com altos níveis de *micro-strain* e cicloide de spins suprimida.

Nesse sentido, tais condições permitiram a captura de imagens via MFM que comprovam inequivocamente a resposta magnética macroscópica em nanopartículas de  $BiFeO_3$ com alta densidade de discordâncias (e, consequentemente, de altos níveis de micro-strain).

É importante ressaltar que as medidas de MFM são extremamente sensíveis a interações eletrostáticas [115,119] e, portanto, é necessário descartar qualquer efeito eletrostático



Figura 3.23: (a) Topografia e (b) microscopia de força magnética em nanopartículas individuais para as amostras BFO-1.2. (c) Perfil de linha da topografia e fase magnética extraída de uma partícula destacada apresentada em (d) a partir da linha tracejada em verde. [9]

que possa ser erroneamente interpretado como resposta magnética.

Para tanto, foram realizadas medidas de microscopia de força Kelvin (KFM), em nanopartículas com tamanhos e morfologias similares às investigadas via MFM. Na figura 3.24, observa-se que a resposta do potencial elétrico na superfície das partículas não apresenta inversão de fase, provando que os efeitos eletrostáticos não afetaram, ao menos qualitativamente, os resultados na análise por MFM.

Ainda, para mensurar a magnetização da nanopartícula apresentada na figura 3.23 (d), o método reportado por Sievers *et al.* [120] foi aplicado para calcular a magnetização da nanopartícula destacada na figura 3.23 (d) (Mais informações sobre o método aplicado pode ser encontrada no apêndice A). De modo geral, esse método permite o cálculo da magnetização de partículas individuais por meio da calibração da ponteira utilizada durante a medida de MFM, utilizando nanopartículas magnéticas bem caracterizadas. O fator de calibração pode ser obtido pela seguinte equação:

$$C(h)^{-1} = \Delta \phi \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{6}{\pi} \cdot \frac{1}{M_S}$$
(3.5)

na qual  $\Delta \phi$  é a fase magnética, d é o tamanho da partícula e  $M_S$  é a magnetização de



Figura 3.24: (a) Topografia e (b) mapa do potencial elétrico de superfície de nanopartículas para a amostra BFO-1.2.

saturação da partícula utilizada como referência. Aqui, utilizamos amostras padrões de  $CoFe_2O_4$ . O resultado obtido para a partícula analisada foi de 0,536 emu/g, o que está de acordo com os resultados observados na histerese magnética para a amostra BFO-1.2. Portanto, é razoável assumir que os monodomínios magnéticos presentes na amostra BFO-1.2 estão diretamente relacionadas com os resultados observados nas medidas macroscópicas, como nas curvas me MxH e microscópicas como nos espectros Mösbauer que serão apresentados e discutidos a seguir.

#### 3.3.4 Espectroscopia Mössbauer

A figura 3.25 (a) ilustra os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9 e BFO-1.2. Todos os espectros foram ajustados a partir do modelo de dois sextetos (S1 e S2, linhas azuis e verdes, respectivamente) e por um dubleto (D, linha vermelha). Para simplificar a discussão, analisaremos os sextetos  $S_1$  e  $S_2$ .

De acordo com esse modelo, a rotação do octaedro  $\text{FeO}_6$  e o deslocamento dos íons de Fe levam a diferenciação do comprimento das ligações Fe-O. Assim, dois "sítios distintos" de Fe são gerados devido a quebra de simetria local gerando um gradiente de campo elétrico no núcleo de Fe [121]. Como resultado, o espectro Mössbauer apresenta dois sextetos sobrepostos, dois valores de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{hf}$ ) e gradiente de campo elétrico (EFG).

Entretanto, um modelo alternativo tem sido utilizado para o ajuste de espectros Møssbauer assumindo distribuições dos valores de  $B_h f$  e  $Q_S$  como resposta da mudança contínua dos ângulos entre o vetor  $B_{hf}$  e o eixo do gradiente de campo elétrico na cicloide de spins [121–124]. Conforme proposto por Russarov et al. [124], esse modelo leva em conta a anarmonicidade da estrutura cicloidal de spins no BiFe<sub>3</sub> no qual os dois valores



Figura 3.25: Espectro Mössbauer para as amostras BFO-0.0, BFO-0.3, BFO-0.6, BFO-0.9, BFO-1.2 obtidas a temperatura ambiente.

distintos de  $B_{hf}$  são atribuídos às contribuições perpendiculares  $(B_{\perp})$  e paralelas  $(B_{\parallel})$  em relação a orientação os momentos magnéticos do átomo de Fe na direção de propagação da cicloide de spins [111]. De acordo com os resultados de Zalessky *et al.* [125], o campo hiperfino total pode ser descrito matematicamente como:

$$B(\theta) = B_{\parallel} - (B_{\parallel} - B_{\perp})\sin^2\theta \tag{3.6}$$

na qual  $\theta$  representa o ângulo entre a direção de  $B_{hf}$  em um dado spin  $Fe^{3+}$  e a direção  $[111]_romboedral$ .

Consequentemente o desdobramento quadrupolar  $(Q_s)$  é dado pela equação:

$$QS(\theta) = Q_0 \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} \tag{3.7}$$

na qual  $Q_0$  é o módulo de QS.

Ambos os modelos foram comparados por Pierzga e colaboradores [121] concluindo que o ajuste realizado por dois sextetos é uma aproximação válida como alternativa ao modelo fundamentado em distribuições de campo hiperfino. De fato, o ajuste utilizando o modelo de de dois sextetos se mostrou satisfatório de acordo com a literatura [126–129]. Desta forma, o sexteto S1 foi associado à contribuição perpendicular  $(B_{\perp})$  enquanto S2 corresponde à contribuição paralela ao eixo de polarização  $\vec{P}$  ao longo da direção [111]<sub>romboedral</sub>. Os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente.

Amostra	Subespectro	$\delta \ (mm/s)$	$B_{hf}$ (T)	QS (mm/s)	$\Gamma (\rm{mm/s})$	Area (%)
	S1	0,38	50,1	0,34	0,38	50
BFO-0.0	S2	0,36	$49,\! 6$	-0.07	$0,\!38$	43
	D	$0,\!27$	-	$0,\!8$	0,9	7
	S1	0,38	50,3	0,34	0,38	50
BFO-0.3	S2	$0,\!39$	49,9	-0,12	$0,\!37$	43
	D	$0,\!29$	-	0,83	$1,\!0$	7
BFO-0.6	S1	0,42	50,2	0,21	0,51	35
	S2	0,32	$49,\! 6$	-0,08	0,51	31
	D	$0,\!28$	-	0,8	$0,\!67$	34
	S1	0,34	49,9	0,15	0,54	35
BFO-0.9	S2	$0,\!43$	49,3	-0.02	$0,\!54$	30
	D	$0,\!29$	-	0,8	0,71	34
	S1	0,41	49,9	0,16	0,54	27
BFO-1.2	S2	0,31	49,3	-0,07	$0,\!54$	25
	D	$0,\!29$	-	$0,\!83$	$0,\!62$	48
Error		$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 2$

Os valores obtidos para os deslocamentos isomérico de ambos os sextetos  $(S_1 \in S_2)$ , obtidos à temperatura ambiente e apresentados na tabela 3.3, correspondem à presença de íons Fe<sup>3+</sup> [130,131], descartando a presença de íons Fe<sup>2+</sup>. Além disso, todos os valores de IS se encontram no intervalo que caracteriza que os íons Fe<sup>3+</sup> se encontram em um ambiente octaédrico (FeO<sub>6</sub>).

A redução nos valores de QS para o sexteto S1 de 0,34 para 0,16 mm/s pode ser atribuída a uma distorção compressiva do octaedro FeO<sub>6</sub> e/ou o deslocamento dos íons de Fe ao longo da direção  $[111]_{romboedral}$ . Chauhan *et al.* [132] reportaram resultados similares

para nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> dopadas com Ca. Esses resultados corroboram com a redução do volume do octaedro FeO<sub>6</sub> ( $V_{octa}=10.992$  Å para  $V_{octa}=10.732$  Å) e com as evidências das distorções do octaedro fornecidas pelos resultados obtidos na espectrocopia Raman. No mesmo sentido, Xiao e colaboradores [133] reportam a redução nos valores de QS para filmes finos de BiFeO<sub>3</sub> a presença de um campo de *strain* compressivo originado pela interface filme-substrato em filmes finos. Nesse sentido, a redução de QS para  $S_1$ pode ser atribuída a um comportamento ferromagnético-fraco relacionado à distorções provocadas pelas altas densidades de discordâncias. Os valores negativos de QS para o sexteto  $S_2$  são relacionados a um ordenamento dos momentos magnéticos ordenados antiparalelamente, que representam o antiferromagnetismo [134].

É evidente a uma assimetria entres as intensidades das linhas 1 e 6. Essa assimetria pode ser associada diretamente à presença de uma estrutura cicloidal de spins presentes no BiFeO<sub>3</sub> relacionada à correlação angular local entre as direções de  $B_{hf}$  e o gradiente de campo elétrico no eixo principal. Ressalta-se que a assimetria é observada em todos os espectros indicando a presença da cicloide de spins mesmo nas amostras em que o tamanho médio de cristalitos é menor que 62 nm.

Uma análise mais detalhada pode ser realizada analisando a largura de cada linha do espectro Mössbauer. Para a amostra BFO-0.0 as larguras de linhas encontradas foram  $\Gamma_1 = 0,46, \Gamma_2 = 0,55, \Gamma_3 = 0,60, \Gamma_4 = 0,50, \Gamma_5 = 0,45 \text{ e} \Gamma_6 = 0,63 \text{ mm/s}$  levando à relação  $\Gamma_1 < \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 > \Gamma_5 \in \Gamma_3 > \Gamma_4$ . Essa relação entre os valores de  $\Gamma$  é o resultado da correlação entre o desdobramento quadrupolar e o campo magnético hiperfino [135] e é atribuída por diversos autores como uma assinatura de uma estrutura cicloidal de spins incomensurada típica do BiFeO<sub>3</sub> [136]. Já para a amostra BFO-1.2 as larguras de linhas obtidas são  $\Gamma_1=0,59$ ,  $\Gamma_2=0.55$ ,  $\Gamma_5=0.54$  e  $\Gamma_6=0.76$  mm/s o que leva a relação  $\Gamma_1 < \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5$ . De acordo com essa análise, para uma destruição completa da cicloide de spins a seguinte relação deve ser satisfeita:  $\Gamma_1 = \Gamma_6$ ,  $\Gamma_2 = \Gamma_5 \in \Gamma_3 = \Gamma_4$  [135, 136] levando a uma simetria perfeita das intensidades, que não é observado para essa amostra. Assim, o fato de obtermos  $\Gamma_1 > \Gamma_6 \in \Gamma_2 = \Gamma_5$ , revela um forte indício de que uma certa estrutura cicloidal ainda se encontra presente, porém em uma configuração diferente. Nesse contexto, levando em consideração a forte interação de Dzyaloshinsky-Moria no BiFeO<sub>3</sub>, mesmo com a quebra da cicloide devido a introdução das discordâncias, ela persiste e tende a formar, ao final, uma série de diferentes cicloides com comprimentos distintos. Assim, é razoável assumir que há uma relação entre as larguras de linha ( $\Gamma$ ) e a densidade de defeitos.

Além de S1 e S2, todos os espectros apresentam um dubleto (D) que pode estar associado a origem de um comportamento superparamagnético causado pela presença nanopartículas com tamanhos menores de 62 nm (período da cicloide de spins presente no BiFeO<sub>3</sub>). Para a amostra BFO-0.0, essa componente corresponde apenas  $7\% \pm 2\%$ da área total do espectro, não afetando significativamente o comportamento magnético macroscópico. A área do dubleto D aumenta de  $7\% \pm 2\%$  para  $48\% \pm 2\%$  quando comparada com a amostra BFO-1.2. É interessante ressaltar que o valor de QS para D não sofre alterações significativas indicando que o comportamento superparamagnético é relacionado ao aumento da quantidade de nanopartículas compostas por monodomínios magnéticos como os revelados por microscopia de força magnética (seção 2.3.3).

Todas as linhas de ressonância apresentam um alargamento significativo em comparação com a largura de linha experimental (0,24 mm/s) indicando uma distribuição inomogênea dos parâmetros hiperfinos [122].

Além disso, é possível observar a contribuição de um dubleto que pode estar associada a um comportamento superparamagnético causado pela presença de nanopartículas com tamanhos menores que 62 nm que podem existir mesmo na amostra BFO-0.0 uma vez que o valor de 106 nm estimado pelo método de Williamson-Hall representa um tamanho médio de cristalito. Entretanto, a área de dubleto (para BFO-0.0) representa apenas  $7\% \pm$ 2% da área total do espectro, não afetando significativamente o comportamento magnético macroscópico. Essas suposições são confirmadas quando comparada com os espectros para as demais amostras, nas quais o tamanho médio de cristalito se encontram abaixo do período da cicloide. correspondendo a um aumento da contribuição superparamagnética devido a presença de uma maior quantidade de partículas com tamanho abaixo do período da cicloide. A quebra e/ou modificação nessa estrutura cicloidal de spins também pode ser observada na assimetria entre a parte esquerda do espectro Mösbauer, observados principalmente entre as linhas 1 e 6.

Como pode ser observado, essa assimetria é evidente para a amostra BFO-0.0 e diminui para as demais amostras. Pode-se salientar que, a partir da amostra BFO-0.6, praticamente não há diferenças significativas na assimetria. Porém, observa-se claramente um aumento na área dos dubletos (veja os valores na tabela 3.3), indicando que o aumento na magnetização resultante não se dá apenas pela presença de partículas pequenas, mas também pode estar sendo causada pelo aumento da densidade de discordâncias (e do *micro-strain*), uma vez que a estrutura cicloidal já se encontra quebrada a partir da amostra BFO-0.6. Embora os efeitos do tamanho de partículas e/ou cristalitos sejam significativamente relevantes e amplamente aceitos na comunidade científica, grande parte dos trabalhos relacionados à mudanças nas propriedades magnéticas do BiFeO<sub>3</sub> minimizam ou até negligenciam os possíveis efeitos das discordâncias.

#### 3.3.5 Espectrocopia Mössbauer à baixas temperaturas

Os espectros Mössbauer obtidos à baixas temperaturas para a amostra BFO-1.2 são apresentados na figura 3.26 (b) e os parâmetros associados aos ajustes são encontrados na tabela 3.4. Os espectros foram ajustados com os mesmos sub-espectros (S1, S2 e D) observados para o espectro obtido a temperatura ambiente além de um terceiro sexteto altamente alargado como resultado dos efeitos de relaxação relacionados a desaceleração das flutuações superparamagnéticas bem como da presença dos spins descompensados ao longo das linhas de discordância [137, 138].



Figura 3.26: Espectros Mössbauer para a amostra BFO-1.2 obtidos a 80 K, 20 K e 4 K.

Temperatura	Subspectro	$\delta \ ({\rm mm/s})$	$B_{hf}$ (T)	QS (mm/s)	$\Gamma \ (mm/s)$	Area (%)
90 K	S1	$0,\!47$	54,9	0,26	0,43	30
	S2	$0,\!44$	$54,\!3$	-0,13	$0,\!43$	24
00 1	D	0,39	-	0,94	0,83	35
	Relaxação	$0,\!39$	50	0	0,8	10
	S1	$0,\!47$	54,9	0,28	$0,\!47$	30
20 K	S2	$0,\!44$	$54,\!5$	-0,13	$0,\!47$	24
20 K	D	-	-	-	-	-
	Relaxação	0,41	50	0	0,6	46
	S1	0,48	54,7	0,28	0,41	28
1 K	S2	$0,\!46$	$54,\!5$	-0,13	$0,\!41$	24
4 17	D	-	-	-	-	-
	Relaxação	0,41	50	0	0,6	48
Erro		$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 2$

Tabela 3.4: Parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos espectros Mössbauer para a amostra BFO-1.2 obtidos a 80 K, 20 K e 4 K.

Para um tratamento adequado do espectro referente a relaxação no espectro Mössbauer é necessário um modelo combinando distribuições hiperfinas estáticas não homogêneas com detalhes da dinâmica de spins magnéticos nas nanopartículas. Na ausência desse modelo para o sistema em questão, limitaremos a discussão a um modelo fenomenológico simplificado que permite uma interpretação qualitativa dos efeitos da temperatura no espectro Mössbauer. Enquanto as rápidas flutuações resultantes da contribuição superparamagnética (da ordem de 100 GHz) dá origem a um dubleto alargado, as frações de volume que resultam em flutuações mais lentas foram ajustadas usando o modelo de Blume-Tjon [139], negligenciando qualquer distribuição das frequências de relaxação que indiscutivelmente estão presentes devido a distribuição de tamanhos de partículas. A partir da variação das áreas espectrais em função da temperaturas (tabela 3.4), observa-se que a contribuição superparamagnética encontrada para a medida realizada à temperatura ambiente (sub-espectro D, em vermelho) é transformado, lentamente em um sexteto relativo aos fenômenos de relaxação que se tornam mais estáticos com o decréscimo da temperatura. A contribuição do dubleto D varia de 48% da área total do espectro obtido a 300 K para 35% a 80 K chegando a 0% à temperatura de 20 K. Em uma abordagem usual, a temperatura na qual a área do sub-espectro referente ao fenômeno de relaxação corresponde a metade da área total, corresponde a uma temperatura média de bloqueio  $(T_B)$ . De acordo com os ajustes realizados nos espectros obtidos, a temperatura de bloqueio deve ocorrer entre 80 K e 20 K, o que está de acordo com o valor de  $T_B$  (52,1 K) verificados nas análises das curvas de FC-ZFC para a amostra BFO-1.2. Os padrões de
relaxação obtidos nas temperaturas de 20 e 4 K representam flutuações lentas e, na escala temporal da espectroscopia Mössauer, representam contribuições quase estáticas. É notável a similaridade do espectro reportado por Park *et al.* [6] para nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> com tamanho de 14 nm. Enquanto o dubleto observado a temperatura ambiente revela um alto desdobramento quadrupolar, o mesmo não ocorre para os sub-espectros de relaxação indicando uma ampla distribuição dos ângulos entre o campo magnético hiperfino local e o gradiente de campo elétrico, como esperado para uma estrutura altamente distorcida pelo *strain*. Apesar das simplificações utilizadas no modelo aplicado, é possível concluir a partir da forma do espectro de relaxação que os momentos magnéticos nas nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> não estão flutuando livremente mas interagindo por meio de interações magnéticas dipolares, devido a presença já confirmada anteriormente via MFM. Visualmente, é possível observar que o campo magnético hiperfino no espectro de relaxação é menor que o observado para os subespectros S1 e S2 à 4K. Esse comportamento é frequentemente observado em nanocristais abaixo da temperatura de bloqueio, como demonstrado por diversos autores [140–142] como consequência da excitação magnética coletiva.

### Conclusões

A técnica de criomoagem em altas energias foi utilizada para processar as nanopartículas, resultando em amostras com diferentes tamanhos de cristalito, densidades de discordâncias e níveis de microdeformações. A análise estrutural revelou que a introdução de discordâncias de borda afeta significativamente a estrutura do BiFeO3, levando à redução do ângulo de supertroca, redução do volume da cela unitária e distorções do octaedro FeO6. Além disso, a criomoagem em altas energias produziu nanoestruturação das partículas por meio do alinhamento de parte das discordâncias, formando sub-grãos em escala nanométrica e nanopartículas individuais.

Análises magnéticas demonstraram que a redução do tamanho de cristalito combinada com o aumento da densidade de discordâncias resultou no aumento da magnetização, com claro viés de correlação. Mudanças nas curvas de M×H foram observadas, mudanças essas atribuídas ao surgimento de comportamento ferromagnético fraco e superparamagnético. A espectroscopia Mössbauer confirmou o comportamento superparamagnético e, a partir das larguras de linhas observadas, concluiu-se que mesmo com a quebra da estrutura cicloidal de spins, a forte interação de Dzyaloshinsky-Moria leva à formação de novas estruturas cicloidais, afetando a resposta magnética.

Em resumo, a criomoagem se revelou uma técnica eficaz para a nanoestruturação e introdução de defeitos lineares, permitindo o controle das propriedades magnéticas do BiFeO3. Além disso, a gerência do strain por meio da criomoagem amplia a gama de aplicações deste material em campos como fotocatálise e fabricação de dispositivos eletrônicos miniaturizados.

#### **3.4** Perspectivas

Entre as perspectivas de trabalhos, sugere-se:

- Realizar ensaios de difração de Nêutrons para elucidar o arranjo das sub-redes magnéticas e obter maiores informações da estrutura cicloidal de spins em nanopartículas de BiFeO<sub>3</sub> com altas densidades de discordâncias.
- Caracterizar a morfologia das discordâncias à nível atômico por meio da combinação das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

e espectroscopia de energia de perda de elétrons (EELS).

• Investigar a correlação entre tamanho de cristalito, densidade de discordâncias e *strain* nas propriedades ferroelétricas, fotovoltaicas e no acoplamento magnetoelétrico, lançando mão das técnicas de microscopia de força de piezoresposta e microscopia de força Kelvin.

### Apêndice A

## Artigos publicados relacionados ao tema da tese

- Volnistem, E.A.; Oliveira, R. C.; Perin, G. H.; Dias, G. S.; Melo, M. A. C.; Cotica, L. F.; Santos, I. A.; Süllow, S.; Baabe, D.; Litterst, F. J.. "Controlled dislocation density as enhancer of the magnetic response in multiferroic oxide nanoparticles". APPLIED MATERIALS TODAY, 2022. (Aceito para publicação).
- Volnistem, E. A.; Mackova, L.; Muniz, R. F.; Estrada, F. R.; De Nóbrega, S. M.; Dias, G. S.; Freitas, V. F.; Cótica, L. F.; Dos Santos, I. A. On the effects of dislocations on the magnetism of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v. 887, p. 161421, 2021.
- Volnistem, E. A.; Leonardo, J. P.; Silva, V. S.; Silva, D. M.; Dias, G. S.; Cotica, L. F.; Santos, I. A. *Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO3 nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain*. POW-DER TECHNOLOGY, v. 347, p. 215-219, 2019.
- Dias, G. S.; Volnistem, E. A.; Leonardo, J. P.; Silva, D. M.; Cotica, L. F.; Garcia, D. On the unusual magnetic response of cryomilled BiFeO<sub>3</sub> polycrystals. FERROELECTRICS, v. 534, p. 146-151, 2018.

### Apêndice B

# Artigos publicados referentes a parcerias/colaborações durante o período do doutorado

- Weinand, W. R.; Cruz, J. A.; Medina, A. N.; Lima, W. M.; Sato, F.; Da Silva Palacios, R.; Gibin, M. S.; Volnistem, E. A.; Rosso, J. M.; Santos, I. A.; Rohling, J. H.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Da Silva, C. G.; Dos Santos, E. X.; Scatolim, D. B.; Gavazzoni, A.; Queiroz, A. F.; Companhoni, M. V. P.; Nakamura, T. U.; Hernandes, L.; Bonadio, T. G. M.; Miranda, L. C. M. "Dynamics of the natural genesis of β-TCP/HAp phases in postnatal fishbones towards gold standard biocomposites for bone regeneration". SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, v. 279, p. 121407, 2022.
- Truite, C.V.R.; Noronha, J. N. G.; Prado, G. C.; Santos, L. N.; Palacios, R. S.; Nascimento, A.; Volnistem, E.A.; Crozatti, T. T. S.; Francisco, C. P.; Sato, F.; Weinand, W. R.; Hernandes, L.; Matioli, G. "Bioperformance Studies of Biphasic Calcium Phosphate Scaffolds Extracted from Fish Bones Impregnated with Free Curcumin and Complexed with -Cyclodextrin in Bone Regeneration". BIOMOLECULES, v. 12, p. 383, 2022.
- Rosso, J.M.; Volnistem, E.A.; Santos, I.A.; Bonadio, T.G.M.; Freitas, V.F. Leadfree NaNbO3-based ferroelectric perovskites and their polar polymerceramic composites: Fundamentals and potentials for electronic and biomedical applications. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 48, p. 19527-19541, 2022.
- Rodrigues, F.; Volnistem, E. A.; Dias, G. S.; Santos, I.A.; Cotica, L. F. "Magnetic Nanorings for Biomedical Applications". Advanced Nano Research,

v. 5, p. 1-7, 2022.

- Malherbi, M. S.; Dias, L. C.; Lima, M. S.Z.; Ribeiro, L. G.; Freitas, V. F.; Bonadio, T. G. M.; Silva, L. M.; Souza, G. B.; Volnistem, E. A.; Rosso, J. M.; Silva, D. M.; Cótica, L. F.; Weinand, W. R.; Santos, I. A. "Electrically stimulated bioactivity in hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate/polyvinylidene fluoride biocomposites". Journal of Materials Research and Technology - JMR&T, v. 20, p. 169-179, 2022.
- Astrath, E.A.C.; Volnistem, E.A.; Oliveira, R.C.; Barbosa, R.R.; Santana, A.J.; Ferreira, A.C.; Silva, D.M.; Dias, G.S.; Cótica, L.F.; Santos, I.A.; Dias, L.C.; Bonadio, T.G.M.; Freitas, V.F. "Conduction mechanisms in thin (0.6)BiFeO3-(0.4)PbTiO3 films". Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 17, p. 2888-2896, 2022.
- Molin Filho, R. G. D.; Rosso, J. M.; Volnistem, E. A.; Vanderlei, R. D.; Longhi, D. A.; Souza, R. C. T.; Paraiso, P. R.; Jorge, L. M. M. "Pozzolanicity identification in mortars by computational analysis of micrographs". Computers and Concrete, v. 27, p. 2-184, 2021.
- Oliveira, R. C.; Volnistem, E. A.; Astrath, E. A. C.; Dias, G. S.; Santos, I. A.; Garcia, D.; Eiras, J. A. "La doped BiFeO3 ceramics synthesized under extreme conditions: Enhanced magnetic and dielectric properties". Ceramics International, v. 47, p. 20407-20412, 2021.
- Prado, G. C.; Weinand, W. R.; Volnistem, E.A.; Baesso, M. L.; Noronha, J. N.; Truite, C. V.; Sousa, B. M.; Bonadio, T. G. M.; Reis, P. J.; Hernandes, L. "Physicochemical and bone regeneration studies using scaffoldings of pure natural hydroxyapatite or associated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>". Materials Chemistry and Physics, v. 272, p. 124922, 2021.
- Silva, L.E.J.; Volnistem, E.A.; Dias, G.S.; Cótica, L.F.; Santos, I.A.; Fiorentin, E.R.; De Oliveira, M.A.; Witchemichen, D.H.; Freitas, V.F.; Bonadio, T.G.M. "Polyvinylidene fluoride - Hydroxyapatite 0-3 biocomposite filaments processed by twin-screw extrusion". Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 125, p. 104891, 2021.
- Volnistem, E. A.; Bini, R. D.; Rosso, J. M.; Cotica, L. F.; Dias, G. S.; Santos, I. A. "Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of BiFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanointerfaces". CERAMICS INTERNA-TIONAL, v. 46, p. 18768-18777, 2020.

- 12. Geraldino, H; Freitas, T; Manholer, D; Franca, F; Oliveira, J; Volnistem, E.A; Lima, A. R.; Bertotti, M.; Girotto, E.; Garcia, J. "Electrochemical generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using gas diffusion electrode improved with rGO intensified with the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO catalyst for degradation of textile wastewater". JOURNAL OF WATER PROCESS ENGINEERING, v. 36, p. 101377, 2020.
- Astrath, E. A. C.; Junior, L. S.; Silva, D. M.; Dias, G. S.; Volnistem, E. A.; Bini, R. D.; Oliveira, R. C.; Bonadio, T. G. M.; Santos, I. A.; Cotica, L. F.; Freitas, V. F. "On the stable coexistence of the orthorhombic and rhombohedral symmetries in BiFeO<sub>3</sub> compound". FERROELECTRICS, v. 545, p. 119-126, 2019.
- Molin Filho, R. G. D.; Rosso, J. M.; Volnistem, E. A.; Vanderlei, R. D.; Colpini, L. M. S.; Ferrer, M. M.; Paraíso, P. R.; Jorge, L. M. "Sugarcane Bagasse Ash Micronized Using Air Jet Mills for Green Pozzolan in Brazil". IN-TERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL ENGENEERING, v. 2019, p. 1-10, 2019.
- Rosso, J. M.; Burato, J. A.; Freitas, V. F.; Silva, D. M.; Volnistem, E. A.; Santos, G. M.; Bonadio, T. G. M; Cotica, L. F.; Dias, G. S.; Santos, I. A. "Evidence of the stable existence of a morphotropic phase boundary in the BaTiO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> system". MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, p. 121794, 2019.
- 16. Molin Filho, R. G. D.; Colpini, L. M. S.; Ferrer, M. M.; Nagano, M. F.; Rosso, J. M.; Volnistem, E. A.; Paraíso, P. R.; De Matos Jorge, L. M. "Characterization of different sugarcane bagasse ashes generated for preparation and application as green products in civil construction". Clean Technologies and Environmental Policy, v. x, p. 1-12, 2019
- Rosso, J. M.; Bonadio, T. G. M.; Freitas, V. F.; Volnistem, E. A.; Dias, G. S.; Cótica, L. F.; Silva, D. M.; Burato, J. A.; Dos Santos, I. A. "On the synthesis and characterization of environmentally friendly BTNN-PVDF bulk composites". FERROELECTRICS, v. 545, p. 70-79, 2019.
- Rosso, J. M.; Bonadio, T. G. M.; Freitas, V. F.; Volnistem, E. A.; Dias, G. S.; Cótica, L. F.; Silva, D. M.; Burato, J. A.; Dos Santos, I. A. "On the synthesis and characterization of environmentally friendly BTNN-PVDF bulk composites". FERROELECTRICS, v. 545, p. 70-79, 2019.
- 19. Thiago V. Moreno ; Nilson E. Souza Filho; Andressa Novatsk; Luis C. Malacarne ; Gustavo S. Dias ; Volnistem, E. A.; Nelson G. C. Astrath. "Characterization

of Heat Diffusion Properties of Rubberized Two-Layer Systems Using Open Photoacoustic Cell Spectroscopy". APPLIED SPECTROSCOPY, v. 72, p. 251-256, 2018.

- Moreira, D.; Gigliolli, A.; Falco, J.; Julio, A.; Volnistem, E. A.; Chagas, F.; Toledo, V.; Ruvolo-Takasusuki, C. "Toxicity and Effects of the Neonicotinoid Thiamethoxam on Scaptotrigona bipunctata Lepeletier, 1836 (Hymenoptera: Apidae)". ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY (ONLINE), v. 33, p. 463-475, 2018.
- Moreira, Daiani Rodrigues; Sinópolis Gigliolli, Adriana Aparecida; Falco, José Ricardo Penteado; Julio, Alison Henrique Ferreira; Volnistem, Eduardo Azzolini; Chagas, Francieli Das; Toledo, Vagner De Alencar Arnaut De; Ruvolo-Takasusuki, Maria Claudia Colla. "Cover Image". ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY, v. 33, p. i-i, 2018.
- 22. Mincache, A.; Oliveira, O. G.; Silva, D. M.; Volnistem, E. A.; Dias, G. S.; Santos, I. A.; Cotica, L. F. "Synthesis and ferroic and multiferroic studies on Bi<sub>(1-x)</sub>Nd<sub>(x)</sub>Fe<sub>0.99</sub>Co<sub>0.01</sub> O<sub>3</sub> compositions". FERROELECTRICS, v. 534, p. 114-120, 2018.

### **Referências Bibliográficas**

- V. Bulatov, V. Bulatov, and W. Cai, Computer Simulations of Dislocations. Osmm Series, OUP Oxford, 2006.
- [2] P. Anderson, J. Hirth, and J. Lothe, *Theory of Dislocations*. Cambridge University Press, 2017.
- [3] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, "β phase and γ-β metal-insulator transition in multiferroic BiFeo<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 014110, Jan 2008.
- [4] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, and S. Lee, "Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 433202, oct 2014.
- [5] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, "Electric-field-induced spin flop in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 227602, Jun 2008.
- [6] T.-J. J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, "Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 766–772, mar 2007.
- [7] "Peculiar magnetism of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2907, oct 2013.
- [8] M. E. Castillo, V. V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, "Effect of particle size on ferroelectric andmagnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 355701, aug 2013.
- [9] E. A. Volnistem, L. Macková, R. F. Muniz, F. R. Estrada, S. M. de Nóbrega, G. S. Dias, V. F. Freitas, L. F. Cótica, and I. A. dos Santos, "On the effects of dislocations on the magnetism of bifeo3 nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161421, 2021.

- [10] J. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. James, "Ferroelectric bifeo3 x-ray and neutron diffraction study," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [11] G. I. Taylor, "The mechanism of plastic deformation of crystals. part i.—theoretical," Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, vol. 145, no. 855, pp. 362–387, 1934.
- [12] D. Hull and D. J. Bacon, Introduction to dislocations. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [13] N. Wang, X. Luo, L. Han, Z. Zhang, R. Zhang, H. Olin, and Y. Yang, "Structure, Performance, and Application of BiFeO<sub>3</sub> Nanomaterials," *Nano-Micro Letters*, vol. 12, no. 1, p. 81, 2020.
- [14] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and applications of bismuth ferrite," Advanced Materials, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [15] G. A. Smolenskiĭ and A. I. Agranovskaya, "Dielectric polarization and losses of some complex compounds," 1958.
- [16] 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, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures," *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [17] Y. Yang, L. G. Bai, K. Zhu, Y. L. Liu, S. Jiang, J. Liu, J. Chen, and X. R. Xing, "High pressure raman investigations of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 385901, aug 2009.
- [18] E. A. Volnistem, R. D. Bini, D. M. Silva, J. M. Rosso, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, "Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of bifeo3/fe3o4 nanointerfaces," *Ceramics International*, vol. 46, no. 11, Part B, pp. 18768–18777, 2020.
- [19] M. Muneeswaran, A. Akbari-Fakhrabadi, M. A. Gracia-Pinilla, and J. C. Denardin, "Structural, electrical, ferroelastic behavior, and multiferroic properties of BiFeO3," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 16, pp. 13141– 13149, 2020.
- [20] D. V. Karpinsky, E. A. Eliseev, F. Xue, M. V. Silibin, A. Franz, M. D. Glinchuk, I. O. Troyanchuk, S. A. Gavrilov, V. Gopalan, L.-Q. Chen, and A. N. Morozovska,

"Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (Bi-FeO3)," *npj Computational Materials*, vol. 3, no. 1, p. 20, 2017.

- [21] J. K. Kim, S. S. Kim, and W.-J. Kim, "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic bifeo3," *Materials Letters*, vol. 59, no. 29, pp. 4006–4009, 2005.
- [22] M. Y. Shami, M. Awan, and M. A. ur Rehman, "Phase pure synthesis of bifeo3 nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method," *Journal of Alloys* and Compounds, vol. 509, no. 41, pp. 10139–10144, 2011.
- [23] N. Asefi, M. Hasheminiasari, and S. M. Masoudpanah, "Solution Combustion Synthesis of BiFeO3 Powders Using CTAB as Fuel," *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 409–415, 2019.
- [24] F. Kubel and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>," Acta Crystallographica Section B, vol. 46, pp. 698– 702, Dec 1990.
- [25] V. Goldschmidt, "Darstellung und eigenschaften des kryst allisierten bornitrides,"
   O. Hassel: Die Kristallstruktur des Bornitrides, BN.—Norsk Geol. Tidskrift, 1926.
- [26] D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, and C. A. Randall, "Crystal and domain structure of the bifeo3-pbtio3 solid solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 5, pp. 3313–3318, 2003.
- [27] J. R. Teague, R. Gerson, and W. James, "Dielectric hysteresis in single crystal bifeo3," *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [28] R. P. S. M. Lobo, R. L. Moreira, D. Lebeugle, and D. Colson, "Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeo<sub>3</sub> single crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 172105, Nov 2007.
- [29] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, "Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic bifeo3," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, p. 172115, 2007.
- [30] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruette, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, "Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) bifeo3 thin films due to epitiaxial-induced transitions," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 25, pp. 5261–5263, 2004.
- [31] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, "Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped bifeo3," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2005.

- [32] Y.-H. Lee, J.-M. Wu, Y.-L. Chueh, and L.-J. Chou, "Low-temperature growth and interface characterization of bifeo3 thin films with reduced leakage current," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 17, p. 172901, 2005.
- [33] M. K. Singh, S. Ryu, and H. M. Jang, "Polarized raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films with pseudo-tetragonal symmetry," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 132101, Oct 2005.
- [34] I. Sosnowska, "Comments on the unusual magnetic structure of bifeo3," Ferroelectrics, vol. 79, no. 1, pp. 127–130, 1988.
- [35] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, "Bifeo3: A review on synthesis, doping and crystal structure," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [36] J.-C. Yang, Q. He, P. Yu, and Y.-H. Chu, "Bifeo3 thin films: A playground for exploring electric-field control of multifunctionalities," *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, no. 1, pp. 249–275, 2015.
- [37] E. A. Volnistem, J. M. Leonardo, V. S. Silva, D. M. Silva, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, "Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain," *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.
- [38] A. Zvezdin, A. Kadomtseva, S. Krotov, A. Pyatakov, Y. Popov, and G. Vorob'ev, "Magnetoelectric interaction and magnetic field control of electric polarization in multiferroics," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 300, no. 1, pp. 224–228, 2006. The third Moscow International Symposium on Magnetism 2005.
- [39] V. Annapu Reddy, N. Pathak, and R. Nath, "Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nano-particles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 206–212, 2012.
- [40] S. Goswami, D. Bhattacharya, and P. Choudhury, "Particle size dependence of magnetization and noncentrosymmetry in nanoscale BiFeO<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07D737, 2011.
- [41] Y. Hong, J. Li, H. Bai, Z. Song, G. Li, M. Wang, and Z. Zhou, "Role of finite-size effect in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles to enhance ferromagnetism and microwave absorption," *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 1, p. 013103, 2020.

- [42] M. K. Singh, R. S. Katiyar, W. Prellier, and J. F. Scott, "The almeida-thouless line in BiFeO<sub>3</sub>: is bismuth ferrite a mean field spin glass?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 042202, dec 2008.
- [43] M. K. Singh, W. Prellier, M. P. Singh, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, "Spin-glass transition in single-crystal BiFeO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 144403, Apr 2008.
- [44] R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schülli, P. Cevc, R. Blinc, S. S. Wong, T.-J. Park, M. Alexe, M. A. Carpenter, J. F. Scott, G. Catalan, and B. Dkhil, "Surface phase transitions in BiFeO<sub>3</sub> below room temperature," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 184104, May 2012.
- [45] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, and M. Bibes, "Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO3 films by epitaxial strain," *Nature Materials*, vol. 12, p. 641, apr 2013.
- [46] P. S. Mocherla, C. Karthik, R. Ubic, M. Ramachandra Rao, and C. Sudakar, "Effect of microstrain on the magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 132409, 2014.
- [47] E. Ramos, A. Cardona-Rodriguez, D. Carranza-Celis, R. Gonzalez-Hernandez, D. Muraca, and J. G. Ramírez, "Strain-controlled ferromagnetism in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 18, p. 185703, 2020.
- [48] D. Carranza-Celis, A. Cardona-Rodríguez, J. Narváez, O. Moscoso-Londono, D. Muraca, M. Knobel, N. Ornelas-Soto, A. Reiber, and J. G. Ramírez, "Control of multiferroic properties in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [49] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, and E. Chavez-Angel, "Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials," *Gels*, vol. 7, no. 4, 2021.
- [50] I. M. Kolthoff, "Theory of coprecipitation. the formation and properties of crystalline precipitates," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, no. 3, pp. 860–881, 1932.
- [51] J. A. Darr, J. Zhang, N. M. Makwana, and X. Weng, "Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: Applications and future directions," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 17, pp. 11125–11238, 2017. PMID: 28771006.

- [52] D. V. Dudina and B. B. Bokhonov, "Materials development using high-energy ball milling: A review dedicated to the memory of m.a. korchagin," *Journal of Compo*sites Science, vol. 6, no. 7, 2022.
- [53] S. Lala, T. Maity, M. Singha, K. Biswas, and S. Pradhan, "Effect of doping (Mg,Mn,Zn) on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered hydroxyapatites synthesized by mechanical alloying," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2389–2397, 2017.
- [54] N. Kumar and K. Biswas, "Fabrication of novel cryomill for synthesis of high purity metallic nanoparticles," *Review of Scientific Instruments*, vol. 86, no. 8, p. 083903, 2015.
- [55] D. Witkin and E. Lavernia, "Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling," *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 1, pp. 1–60, 2006.
- [56] M. N. Guzik, K. M. Golasiński, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback, and S. Deledda, "Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 440–448, 2017.
- [57] N. Miller, E. E. Haller, G. Koblmüller, C. S. Gallinat, J. S. Speck, W. J. Schaff, M. E. Hawkridge, K. M. Yu, and J. W. Ager, "Effect of charged dislocation scattering on electrical and electrothermal transport in n-type inn," *Physical Review B*, vol. 84, p. 075315, 2011.
- [58] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, and S. M. Monirvaghefi, "Flow stress analysis of twip steel via the xrd measurement of dislocation density," *Materials Science* and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, vol. 527, pp. 2759–2763, 2010.
- [59] D. Nakaji, V. Grillo, N. Yamamoto, and T. Mukai, "Contrast analysis of dislocation images in tem–cathodoluminescence technique," *Journal of Electron Microscopy*, vol. 54, pp. 223–230, 2005.
- [60] T. Ungár, "Dislocation model of strain anisotropy," Powder Diffraction, vol. 23, no. 2, p. 125–132, 2008.
- [61]
- [62] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, and T. Ungár, "Computer program *ANIZC* for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in

elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, pp. 160–162, Feb 2003.

- [63] P. Agrawal, M. Campanini, A. Rappe, S. Liu, V. Grillo, C. Hébert, R. Erni, D. Passerone, and M. D. Rossell, "Structure and properties of edge dislocations BiFeO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 034410, Mar 2019.
- [64] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, Sept. 2009.
- [65] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [66] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 276, pp. 238–257, Nov. 1963.
- [67] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [68] D. Nečas and P. Klapetek, "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis," *Central European Journal of Physics*, vol. 10, pp. 181–188, 2012.
- [69] L. Piot, S. Le Floch, T. Cornier, S. Daniele, and D. Machon, "Amorphization in Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 11133–11140, may 2013.
- [70] J. Wei, C. Wu, Y. Liu, Y. Guo, T. Yang, D. Wang, Z. Xu, and R. Haumont, "Structural Distortion, Spin-Phonon Coupling, Interband Electronic Transition, and Enhanced Magnetization in Rare-Earth-Substituted Bismuth Ferrite," *Inorganic Chemistry*, vol. 56, no. 15, pp. 8964–8974, 2017.
- [71] S. Lisenkov, D. Rahmedov, and L. Bellaiche, "Electric-field-induced paths in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> from atomistic simulations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 047204, Jul 2009.

- [72] J. Wei, R. Haumont, R. Jarrier, P. Berhtet, and B. Dkhil, "Nonmagnetic fe-site doping of BiFeO<sub>3</sub> multiferroic ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 10, p. 102509, 2010.
- [73] S. L. Shang, G. Sheng, Y. Wang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, "Elastic properties of cubic and rhombohedral BiFeO<sub>3</sub> from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 052102, Aug 2009.
- [74] K. Edalati, "Review on recent advancements in severe plastic deformation of oxides by High-Pressure Torsion (HPT)," *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, no. 1, p. 1800272, 2019.
- [75] R. Z. Valiev and T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement," *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 7, pp. 881–981, 2006.
- [76] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. S. Tiwary, "Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials," *International Materials Reviews*, vol. 66, no. 7, pp. 493–532, 2021.
- [77] D. Shi, Z. Guo, and N. Bedford, "5 Nanomagnetic Materials," in *Nanomaterials and Devices* (D. Shi, Z. Guo, and N. Bedford, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 105–159, Oxford: William Andrew Publishing, 2015.
- [78] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J. J. Suñol, and M. Dammak, "Characterization of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe(Al): Crystallite Size and Dislocation Density," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, p. 712407, 2010.
- [79] E. N. Ubushaeva, E. V. Likhushina, K. G. Abdulvakhidov, M. A. Vitchenko, B. K. Abdulvakhidov, V. B. Shirokov, N. V. Lyanguzov, Y. I. Yuzyuk, E. M. Kaidashev, and I. V. Mardasova, "Effect of mechanical activation on physical properties of relaxor ferroelectric Pb<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub> ceramics," *Technical Physics Letters*, vol. 37, no. 10, p. 952, 2011.
- [80] K. Edalati, M. Arimura, Y. Ikoma, T. Daio, M. Miyata, D. J. Smith, and Z. Horita, "Plastic deformation of BaTiO<sub>3</sub> ceramics by high-pressure torsion and changes in phase transformations, optical and dielectric properties," *Materials Research Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 216–221, 2015.
- [81] S. Absalyamov, "The influence of high pressure and shear load on the magnetic properties of magnetite," *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*, vol. 38, no. 2, pp. 136– 138, 2002.

- [82] M. Kumar, M. Arora, S. Chauhan, and S. Joshi, "Raman spectroscopy probed spin-two phonon coupling and improved magnetic and optical properties in Dy and Zr substituted BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 236–242, 2017.
- [83] D. Voll, A. Beran, and H. Schneider, "Variation of infrared absorption spectra in the system  $Bi_2Al_{4x}Fe_xO_9$  (x = 0–4), structurally related to mullite," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 33, no. 8, pp. 623–628, 2006.
- [84] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, and S. Katyal, "A comparative study on structural, vibrational, dielectric and magnetic properties of microcrystalline bifeo3, nanocrystalline bifeo3 and core-shell structured BiFeO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Journal* of Alloys and Compounds, vol. 666, pp. 454–467, 2016.
- [85] Y. Yang, J. Sun, K. Zhu, Y. Liu, J. Chen, and X. Xing, "Raman study of BiFeO<sub>3</sub> with different excitation wavelengths," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, no. 1, pp. 171–174, 2009.
- [86] M. O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A. P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, and V. Gopalan, "Two-phonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic bifeo3," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 2, p. 022511, 2008.
- [87] F. Delogu and G. Mulas, "5 kinetic processes and mechanisms of mechanical alloying," in *High-Energy Ball Milling* (M. Sopicka-Lizer, ed.), pp. 92–110, Woodhead Publishing, 2010.
- [88] J. He and E. J. Lavernia, "Development of nanocrystalline structure during cryomilling of Inconel 625," *Journal of Materials Research*, vol. 16, no. 9, pp. 2724–2732, 2001.
- [89] H. Jiang, H. Hu, and E. Lavernia, "Synthesis of Fe-rich Fe–Al nanocrystalline solid solutions using ball milling," *Journal of materials research*, vol. 14, no. 5, pp. 1760– 1770, 1999.
- [90] J. Fong and A. S. for Testing Materials. Committee E-9 on Fatigue, Basic Questions in Fatigue. No. Nº 1;Nº 924 in ASTM special technical publication, ASTM, 1988.
- [91] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. S. Tiwary, "Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials," *International Materials Reviews*, vol. 66, no. 7, pp. 493–532, 2021.

- [92] Y. Xun, F. A. Mohamed, and E. J. Lavernia, "Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, no. 2, pp. 573–581, 2004.
- [93] Z. Wu, Y. Liang, E. Fu, J. Du, and P. Wang, "The process and mechanisms for the transformation of coarse grain to nanoscale grain in tungsten by ball milling," *Powder Technology*, vol. 326, pp. 222–227, 2018.
- [94] J. S. Langer, "Thermal effects in dislocation theory," Phys. Rev. E, vol. 94, p. 063004, Dec 2016.
- [95] I. Sugiyama, N. Shibata, Z. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Ferromagnetic dislocations in antiferromagnetic NiO," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 266–270, 2013.
- [96] A. Kurtzig and J. Patel, "Interaction of magnetic domain walls and individual dislocations," *Physics Letters A*, vol. 33, no. 2, pp. 123–125, 1970.
- [97] A. K. Lindquist, J. M. Feinberg, R. J. Harrison, J. C. Loudon, and A. J. Newell, "Domain wall pinning and dislocations: Investigating magnetite deformed under conditions analogous to nature using transmission electron microscopy," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 120, no. 3, pp. 1415–1430, 2015.
- [98] J. Fidler, H. Kirchmayer, and P. Skalicky, "Pinning of magnetic domain walls at dislocations and precipitates in Co<sub>5</sub>Sm crystals," *Philosophical Magazine B*, vol. 43, no. 5, pp. 765–780, 1981.
- [99] R. Taylor, J. Jakubovics, B. Astié, and J. Degauque, "Direct observation of the interaction between magnetic domain walls and dislocations in iron," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 31-34, pp. 970–972, 1983.
- [100] I. A. Timofeev and E. F. Kustov, "To the theory of dynamic magnetization and magnetic reversal of a ferromagnet," *Russian Physics Journal*, vol. 49, no. 3, pp. 260– 267, 2006.
- [101] T. Shimada, T. Xu, Y. Araki, J. Wang, and T. Kitamura, "Multiferroic dislocations in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>," *Nano Letters*, vol. 17, no. 4, pp. 2674–2680, 2017. PMID: 28291945.
- [102] D. Mattis, The Theory of Magnetism. No. v. 1 in Springer series in solid-state sciences, Springer-Verlag, 1981.
- [103] S. A. Makhlouf, F. Parker, and A. Berkowitz, "Magnetic hysteresis anomalies in ferritin," *Physical Review B*, vol. 55, no. 22, p. R14717, 1997.

- [104] S. Pillai, D. Tripathi, T. Ahmad Para, A. Das, T. Shripathi, and V. Shelke, "Confirmation of enhanced magnetic moment in interface-engineered BiFeO<sub>3</sub>-LaMnO<sub>3</sub> composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 16, p. 164103, 2016.
- [105] M. Basith, A. Billah, M. Jalil, N. Yesmin, M. A. Sakib, E. K. Ashik, S. E. Hoque Yousuf, S. S. Chowdhury, M. S. Hossain, S. H. Firoz, and B. Ahmmad, "The 10% Gd and Ti co-doped BiFeO<sub>3</sub>: A promising multiferroic material," *Journal of Alloys* and Compounds, vol. 694, pp. 792–799, 2017.
- [106] B. Ahmmad, K. Kanomata, K. Koike, S. Kubota, H. Kato, F. Hirose, A. Billah, M. A. Jalil, and M. A. Basith, "Large difference between the magnetic properties of ba and ti co-doped BiFeO<sub>3</sub> bulk materials and their corresponding nanoparticles prepared by ultrasonication," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, p. 265003, may 2016.
- [107] L. Wu, C. Dong, H. Chen, J. Yao, C. Jiang, and D. Xue, "Hydrothermal synthesis and magnetic properties of bismuth ferrites nanocrystals with various morphology," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 12, pp. 3922–3927, 2012.
- [108] B. Liu, B. Hu, and Z. Du, "Hydrothermal synthesis and magnetic properties of single-crystalline BiFeO<sub>3</sub> nanowires," *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 8166–8168, 2011.
- [109] B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, "Low temperature surface spin-glass transition in γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 181–184, Jan 1998.
- [110] S. Schreiber, M. Savla, D. Pelekhov, D. Iscru, C. Selcu, P. Hammel, and G. Agarwal, "Magnetic force microscopy of superparamagnetic nanoparticles," *Small*, vol. 4, no. 2, pp. 270–278.
- [111] L. Angeloni, D. Passeri, S. Corsetti, D. Peddis, D. Mantovani, and M. Rossi, "Single nanoparticles magnetization curves by controlled tip magnetization magnetic force microscopy," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 18000–18011, 2017.
- [112] C. Moya, Iglesias-Freire, X. Batlle, A. Labarta, and A. Asenjo, "Superparamagnetic versus blocked states in aggregates of Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles studied by mfm," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 17764–17770, 2015.
- [113] M. Dutta, K. Natarajan, S. Betal, R. P. Prasankumar, A. S. Bhalla, and R. Guo, "Magnetoelastoelectric coupling in core-shell nanoparticles enabling directional and mode-selective magnetic control of THz beam propagation," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 13052–13059, 2017.

- [114] Y. Gan, "Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy," *Surface Science Reports*, vol. 64, no. 3, pp. 99–121, 2009.
- [115] O. Kazakova, R. Puttock, C. Barton, H. Corte-León, M. Jaafar, V. Neu, and A. Asenjo, "Frontiers of magnetic force microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 6, p. 060901, 2019.
- [116] C. Ederer and N. A. Spaldin, "Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 060401, Feb 2005.
- [117] H. Dixit, J. H. Lee, J. T. Krogel, S. Okamoto, and V. R. Cooper, "Stabilization of weak ferromagnetism by strong magnetic response to epitaxial strain in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," *Scientific Reports*, vol. 5, no. July, pp. 1–9, 2015.
- [118] M. Ramazanoglu, M. Laver, W. Ratcliff, S. M. Watson, W. C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, S. Lee, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin, "Local weak ferromagnetism in single-crystalline ferroelectric BiFeO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 207206, Nov 2011.
- [119] C. Liu, J. Ma, J. Ma, Y. Zhang, J. Chen, and C.-W. Nan, "Cautions to predicate multiferroic by atomic force microscopy," *AIP Advances*, vol. 7, no. 5, p. 055003, 2017.
- [120] S. Sievers, K.-F. Braun, D. Eberbeck, S. Gustafsson, E. Olsson, H. W. Schumacher, and U. Siegner, "Quantitative measurement of the magnetic moment of individual magnetic nanoparticles by magnetic force microscopy," *Small*, vol. 8, no. 17, pp. 2675–2679, 2012.
- [121] A. Pierzga, A. Błachowski, K. Komędera, K. Ruebenbauer, A. Kalvane, and R. Bujakiewicz-Korońska, "Orientation of the electric field gradient and ellipticity of the magnetic cycloid in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," *Philosophical Magazine*, vol. 97, no. 3, pp. 168–174, 2017.
- [122] J. Landers, S. Salamon, M. Escobar Castillo, D. C. Lupascu, and H. Wende, "Mössbauer study of temperature-dependent cycloidal ordering in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6061–6065, 2014. PMID: 25310004.
- [123] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and I. Margiolaki, "Search for new modulations in the BiFeO<sub>3</sub> structure: SR diffraction and Mössbauer studies," *Solid State Communications*, vol. 140, no. 7, pp. 359–363, 2006.
- [124] Rusakov, Vyacheslav, Pokatilov, Vyacheslav, Sigov, Alexander, Matsnev, Mikhail, and Pyatakov, Alexander, "Temperature mössbauer study of the spatial spin-

modulated structure in the multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," *EPJ Web Conf.*, vol. 185, p. 07010, 2018.

- [125] A. Zalesskii, A. Zvezdin, A. Frolov, and A. Bush, "57fe nmr study of a spatially modulated magnetic structure in bifeo3," *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 71, no. 11, pp. 465–468, 2000.
- [126] C. Blaauw and F. van der Woude, "Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, pp. 1422–1431, apr 1973.
- [127] I. Santos, H. Grande, V. Freitas, S. de Medeiros, A. Paesano, L. Cótica, and E. Radovanovic, "Structural, microstructural and mössbauer spectral study of the BiFe<sub>1x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mechanosynthesized system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 32, pp. 3721–3724, 2006. Glasses and Related Materials 7.
- [128] V. Freitas, H. Grande, S. de Medeiros, I. Santos, L. Cótica, and A. Coelho, "Structural, microstructural and magnetic investigations in high-energy ball milled BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>FeO<sub>3</sub> powders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 461, no. 1, pp. 48–52, 2008.
- [129] R. Xiao, T. Hu, X. Yuan, J. Zhou, X. Ma, and D. Fu, "Studies of La and Pr driven reverse distortion of FeO<sub>6</sub> octahedral structure, magnetic properties and hyperfine interaction of BiFeO<sub>3</sub> powder," RSC Adv., vol. 8, pp. 12060–12068, 2018.
- [130] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, and A. Govaert, "On the mossbauer parameters in BiFeO<sub>3</sub>," *Solid State Communications*, vol. 18, no. 5, pp. 645–646, 1976.
- [131] M. Ncube, D. Naidoo, K. Bharuth-Ram, D. Billing, H. Masenda, D. R. Sahu, B. K. Roul, and R. M. Erasmus, "XRD and Mössbauer spectroscopy study of Ho doped BiFeO<sub>3</sub>," *Hyperfine Interactions*, vol. 219, no. 1, pp. 83–88, 2013.
- [132] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S. C. Katyal, and M. Singh, "Substitution driven structural and magnetic transformation in Ca-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 43080–43090, 2016.
- [133] R. Xiao, V. O. Pelenovich, and D. Fu, "Spin cycloid destruction in pr doped bifeo3 films studied by conversion-electron mossbauer spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 1, p. 012901, 2013.
- [134] A. Sinha, B. Bhushan, Jagannath, R. Sharma, S. Sen, B. Mandal, S. Meena, P. Bhatt, C. Prajapat, A. Priyam, S. Mishra, and S. Gadkari, "Enhanced dielectric, magnetic and optical properties of Cr-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic nanoparticles synthesized by sol-gel route," *Results in Physics*, vol. 13, p. 102299, 2019.

- [135] R. Brand, "Improving the validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys: Part i: Unpolarized source," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 28, no. 3, pp. 398–416, 1987.
- [136] D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, C. Meneghini, and G. Aquilanti, "Eu doping in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics studied by mossbauer and EXAFS spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 356001, aug 2010.
- [137] V. Kuncser, G. Schinteie, R. Alexandrescu, I. Morjan, L. Vekas, and G. Filoti, "Magnetic configuration and relaxation in iron based nano-particles: A mössbauer approach," in *Trends in Nanophysics* (V. Bârsan and A. Alexandru, eds.), ch. 5, pp. 297–314, Berlin: Springer, 2010.
- [138] M. A. Chuev, "The role of an uncompensated spin in the formation of a hyperfine structure of the Mössbauer spectra of antiferromagnetic nanoparticles," *Doklady Physics*, vol. 57, no. 11, pp. 421–426, 2012.
- [139] M. Blume and J. A. Tjon, "Mössbauer spectra in a fluctuating environment," Phys. Rev., vol. 165, pp. 446–456, Jan 1968.
- [140] "Mössbauer studies of thermal excitations in magnetically ordered microcrystals," *Applied physics*, vol. 11, no. 1, pp. 63–66, 1976.
- [141] S. Mørup, H. Topsøe, and B. S. Clausen, "Magnetic properties of microcrystals studied by Mössbauer spectroscopy," *Physica Scripta*, vol. 25, pp. 713–719, jun 1982.
- [142] R. R. Gabbasov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, M. A. Polikarpov, and V. Y. Panchenko, "Size effect of Mössbauer parameters in iron oxide nanoparticles," *Hyperfine Interactions*, vol. 226, no. 1, pp. 383–387, 2014.