



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

**Efeitos da criomoagem nas propriedades
estruturais, microestruturais e magnéticas em
nanopartículas do composto BiFeO_3**

Acadêmico: Hugo Nasser Machado

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, Agosto de 2022



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

**Efeitos da criomoagem nas propriedades
estruturais, microestruturais e magnéticas em
nanopartículas do composto BiFeO_3**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Estadual de Maringá, como parte dos requi-
sitos para obtenção do título de Mestre em
Física

Acadêmico: Hugo Nasser Machado

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, Agosto de 2022

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

M149e

Machado, Hugo Nasser

Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas em nanopartículas do composto BiFeO₃ / Hugo Nasser Machado. -- Maringá, PR, 2022.
125 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. BiFeO₃. 2. Criomoagem. 3. Tamanho de cristalito. 4. Micro-deformação. 5. Magnetização. I. Dias, Gustavo Sanguino, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.41

HUGO NASSER MACHADO

**EFEITOS DA CRIOMOAGEM NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS EM NANOPARTÍCULAS DO
COMPOSTO BIFE₂O₃**

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

Aprovado em: Maringá, 02 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof.^a Dr.^a Flávia Regina Estrada
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
Laboratório Nacional Luz Síncrotron

Sumário

Resumo	9
Abstract	10
1 Desenvolvimento Teórico	14
1.1 Estrutura Cristalina	14
1.1.1 Vetores de Translação de Rede	14
1.1.2 Célula Unitária	15
1.1.3 Tipos Fundamentais de Redes	16
1.1.4 Sistema de Índices para Planos Cristalinos	19
1.2 Materiais magnéticos	19
1.3 Interações magnéticas	20
1.3.1 Interação dipolar magnética	20
1.3.2 Interações de troca	21
1.3.3 Interação Dzyaloshinskii-Moriya	22
1.4 Ordens magnéticas	23
1.4.1 Diamagnetismo	23
1.4.2 Paramagnetismo	24
1.4.3 Ferromagnetismo	25
1.4.4 Antiferromagnetismo	28
1.4.5 Configurações espirais	30
1.5 Ferroeletricidade	30
1.6 Materiais multiferroicos magnetoelétricos	32
2 O composto BiFeO₃	34
2.1 Breve revisão bibliográfica	34
2.2 Características	35
2.2.1 Aplicação de técnicas extremas na preparação do BiFeO ₃	38
3 Métodos Experimentais	40
3.1 Difractometria de raios X - DRX	40
3.2 Moagem em altas energias	45
3.2.1 Tipo de moinho	47
3.2.2 Velocidade de moagem	47
3.2.3 Tempo de moagem	47
3.2.4 Razão entre a massa da amostra e a massa das esferas	47
3.2.5 Temperatura	48
3.3 Criomoagem	48

3.4	Modelo de Burgio	52
3.5	Magnetometria de amostra vibrante - VSM	52
3.6	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	54
4	Procedimentos Experimentais	56
4.1	Obtenção do composto BiFeO ₃	56
4.1.1	Preparação das amostras	56
4.1.2	Criomoagem	58
4.1.3	Difratometria de raios X - DRX	59
4.1.4	Magnetometria de amostra vibrante - VSM	59
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	60
5	Resultados e Discussões	61
5.1	Caracterizações estruturais	61
5.2	Caracterizações microestruturais	75
5.3	Caracterizações magnéticas	91
	Conclusões	105
A	Magneton de Bohr e Energia de um momento de dipolo magnético	107
A.1	Magneton de Bohr	107
A.2	Energia de um momento de dipolo magnético	108
B	Ajuste linear dos dados de tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i>.	110
	Referências Bibliográficas	113

Agradecimentos

À Deus, o Senhor.

À minha querida esposa pelo seu amor, companheirismo e compreensão.

À minha mãe pelo seu amor, apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

À minha avó e ao meu avô pelo cuidado, amor e sabedoria transmitida.

À minha irmã pela amizade e atenção dedicadas quando sempre precisei.

Ào meu orientador pela amizade, paciência e valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

À todos os meus amigos da pós graduação e membros do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo. Em especial, agradeço a Roger Carvalho Oliveira e Eduardo Arzzolini Volnistem pela disposição e companheirismo.

Também quero agradecer à Universidade Estadual de Maringá e o seu corpo docente que demonstrou estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

Agradeço à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Lista de Figuras

1	Número de publicações por ano do composto BiFeO_3 a partir do ano de 1980. Retirado da referência [1]. Busca por BiFeO_3 em todos os campos.	13
1.1	A estrutura cristalina (c) é formada pela incorporação da base (b) nos pontos que constituem a rede (a). Adaptado de [2].	15
1.2	Representação de uma estrutura cristalina, constituída pela repetição da célula unitária de eixos a_1 , a_2 e a_3 . Adaptado de [2].	16
1.3	Possíveis configurações das redes do bidimensionais (tipo i). Adaptado de [2]. .	17
1.4	As quatorze configurações das redes tridimensionais (tipo ii). [3]	18
1.5	Representação dos índices (h,k,l) de alguns planos de um cristal cúbico. As dimensões do cubo são unitárias. Adaptado de [2].	19
1.6	Representação do comportamento dos momentos de dipolo magnético antes (a) e após (b) a aplicação de um campo magnético externo. A ação do campo externo provoca a mudança na orientação dos momentos de dipolo magnético na direção contrária ao campo externo, resultando em um gráfico de magnetização (M) por campo magnético aplicado (H) como o ilustrado em (c). O gráfico em (d) ilustra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um diamagneto. Adaptado de [4]	24
1.7	Representação do comportamento dos momentos de dipolo magnético antes (a) e sob a ação (b) de um campo magnético externo. A ação do campo externo provoca a orientação dos momentos de dipolo magnético na mesma direção do campo externo, resultando em um gráfico de magnetização (M) por campo magnético aplicado (H) como o ilustrado em (c). O gráfico em (d) ilustra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um paramagneto. Adaptado de [4]	25

1.8	Histerese ferromagnética associada ao comportamento do momentos dos domínios magnético. No ponto M_s (magnetização de saturação) os momentos de dipolo magnético estão todos orientados no mesmo sentido do campo magnético externo (de intensidade H_s). Em M_r observa-se a magnetização remanescente (com a retirada do campo magnético os momentos de dipolo sofrem leves mudanças em suas orientações) e por último, em H_c ,é representado o campo necessário para levar a magnetização novamente a zero (campo coercitivo).	27
1.9	Representação do comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um ferromagneto. T_c representa a temperatura de Curie, na qual ocorre a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética. Adaptado de [5],	28
1.10	Representação da disposição antiparalela dos momentos de dipolo magnético em (a). Nas figuras (b) e (c) estão dispostos, respectivamente, os comportamentos da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado e do inverso susceptibilidade magnética em função da temperatura para um antiferromagneto. Adaptado de [4]	29
1.11	Representação da disposição dos momentos de dipolo magnético presentes nos ordenamentos antiferromagnéticos do tipo A, C e G.	29
1.12	Ilustração esquemática de configurações espirais de momentos de dipolo magnético. a , configuração senoidal, b , configuração parafuso e c , configuração cicloidal. Retirado da referência [5].	30
1.13	Ilustração das ordens ferroicas: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Seus parâmetros de ordem são, respectivamente, (M), (P) e (ϵ). A aplicação de um campo elétrico (E), magnético (M) ou uma tensão mecânica (σ) tem como consequência alterações no estado inicial de um dos ordenamentos ferroicos. Em situações nas quais há acoplamento entre duas ou mais ordens, o estado inicial de um dos tipos de ordenamento ferroico pode ser alterado por múltiplos estímulos externos (campo magnético e elétrico alterando o estado dos dipolos elétricos, por exemplo). Extraído da referência [6].	32
2.1	(a) Estrutura perovskita do tipo ABO_3 . A, BeC representam, respectivamente, os íons de bismuto, ferro e oxigênio. (b) Representação romboedral da célula unitária do composto $BiFeO_3$, constituída por duas células perovskitas estruturas conectadas ao longo da direção [111]. Figura retirada de [8].	36
2.2	A origem da ferroeletricidade no composto $BiFeO_3$ se dá através do mecanismo denominado <i>lone-pair</i> . Um par de elétrons de valência do íon de bismuto (orbital 6s), representados pela cor vermelha nos vértices do romboedro, originam um momento de dipolo resultante. Extraído de [9].	37

2.3	Representação da estrutura cicloidial de momentos de dipolo magnético BFO. O momento de dipolo resultante (macroscópico) é nulo por conta da simetria. Extraído de [10].	37
2.4	Diagrama de fases do composto BiFeO ₃ . Extraído de [11].	38
3.1	Representação esquemática dos níveis atômicos de energia e dos tipos de emissão de raios X característicos. Quando elétrons que ocupam camadas internas são ionizados, elétrons de camadas adjacentes (mais energéticos) passam a ocupar as vacâncias deixadas pelos primeiros. Nesse processo, energia é liberada na forma de fótons, que podem ser classificados de acordo com a transição que os deram origem, tais como K _{α1} , K _{α2} , K _{β1} . Figura adaptada da referência [12].	41
3.2	Representação da superposição de espectros emitidos após a interação entre um elétron com alta energia e o alvo. Figura adaptada da referência [12].	41
3.3	A partir da ilustração esquemática do processo de difração de raios X é possível observar, de maneira mais objetiva, que as modificações no ângulo de incidência do feixe de raios X resultam em alterações no caminho ótico do feixe difratado que segue em direção ao detector. Quando a lei de Bragg é satisfeita, o padrão de interferência construtiva no detector é observado. Adaptado de [13].	42
3.4	Padrão da difração de raios X do composto cerâmico (Bi _{0,85} La _{0,15})FeO ₃ . Extraído de [14].	43
3.5	Curva de Willianoson Hall para determinação de tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i> . O coeficiente angular η está diretamente associado ao <i>micro-strain</i> , enquanto, a partir do valor do coeficiente linear, pode-se determinar o tamanho de cristalito através da expressão $\frac{k\alpha}{T_{MC}}$	45
3.6	Representação de uma colisão entre duas esferas durante o processo de moagem em altas energias. Adaptado da referência [15]	46
3.7	Representação dos estágios do processo de moagem em altas energias. Os processos de achatamento, soldas a frio, e fraturas são repetidos até que o equilíbrio, caracterizado por partículas morfologicamente semelhantes, seja alcançado. Adaptado da referência [15]	46
3.8	Representação do ciclo de vida de produtos criomoídos e suas aplicações. O processo de moagem criogênica é responsável pela amorfização (total ou parcial) de medicamentos, acelerando sua dissolução e, consequentemente, os efeitos dos medicamentos. Adaptado da referência [16].	49
3.9	Perfis de temperatura obtidos a partir de cinco ciclos de moagens à temperaturas criogênicas com 50 esferas de aço cromo de massa igual a 0,1109 g contidas em um vaso de moagem inserido em um recipiente adaptado para criomoagem (veja seção 4.1.2).	50

3.10	Perfis de variação da temperatura em função do tempo de moagem do vaso de moagem utilizado no decorrer do trabalho, preenchido por 50 esferas de diferentes massas. Os dados foram coletados partindo-se da temperatura ambiente.	51
3.11	Representação esquemática de um VSM. Os componentes 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, bobinas coletoras, bobina geradora de campo externo, autofalante e haste rígida. Adaptado da referência [17].	54
3.12	Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado da referência [18].	55
4.1	Fluxograma do processo de síntese das amostras estudadas. Os pós precursores Fe_2O_3 e Bi_2O_3 , após serem apropriadamente pesados (considerando a devida estequiometria), foram homogeneizados com o auxílio de um pistilo e almofariz, ambos de ágata. Em seguida, o pó homogeneizado foi moído, juntamente com esferas de 3 mm (razão amostras-esferas = 1:30), por 12 horas efetivas à 400 RPM. O pó resultante dessa moagem foi conformado uniaxialmente, dando origem a pastilhas cilíndricas, as quais foram submetidas a sinterização rápida (taxa de aquecimento $\approx 55^\circ\text{C/s}$) seguida de choque térmico. Essas pastilhas foram maceradas, novamente fazendo-se uso do pistilo e almofariz. O pó resultante dessa segunda maceração (denominado 0 min) foi submetido à ciclos de criomoagem com esferas de diferentes massas e diâmetros (0,1109 g (3 mm), 0,5138 g (5 mm), 1,0524 g (6,350 mm), 2,0555 g (7,938 mm) ou 4,1103 g (10 mm)). Os pós provenientes da criomoagem, bem como a amostra 0 min, foram submetidos à análises de difratometria de raios X (DRX), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).	57
5.1	Perfil de difração de raios X da amostra de 0 min, a qual não foi submetida à criomoagem.	62
5.2	Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S1 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min e 360 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.	63
5.3	Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S2 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.	64
5.4	Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S3 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.	65

5.5	Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S4 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.	66
5.6	Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S5 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.	67
5.7	Perfil de difração da amostra criomoída por 180 minutos com esferas de 4,1103 g (S5 - 180 min), amostra 0 min e pó amorfo constituído dos precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , moído em temperatura ambiente por 12 horas efetivas conforme descrito na seção 4.1.1.	68
5.8	Evolução da largura à meia altura do pico 012 após intervalos de criomoagem. Dados normalizados em relação ao máximo do pico 012.	69
5.9	Evolução da largura à meia altura do pico (012) (a), <i>micro-strain</i> (b) e tamanho de cristalito (c) em função do tempo para o conjunto de amostras analisado. O eixo das abcissas inferior refere-se ao conjunto de amostras S1, enquanto o superior aos demais conjuntos de amostras.	72
5.10	Ajuste linear dos dados de largura à meia altura.	73
5.11	Taxa de variação do tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i> em função da massa para os conjuntos de amostras analisadas.	74
5.12	Poder de moagem normalizado em função da massa em gramas das esferas utilizadas.	75
5.13	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S1. . . .	77
5.14	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S2. . . .	78
5.15	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra que não passou por criomoagem, 0 min, (a) e amostra criomoída por 120 minutos com esferas de 0,5135 g (S2 - 120 min) (b). Em (c), uma ampliação da região destacada pelo retângulo branco. Observa-se, portanto, a presença de partículas inferiores a 500 nm no aglomerado.	79
5.16	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S3. . . .	80
5.17	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S4. . . .	81
5.18	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S5. . . .	82
5.20	Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S2. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3	85

5.19	Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S1. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3	86
5.21	Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S3. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3	87
5.22	Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S4. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3	88
5.23	Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S5. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3	89
5.24	Evolução do tamanho médio de partícula em função do tempo de criomoagem e (f) comparação entre menores tamanhos médios de partículas obtidos com cada tipo de esfera.	90
5.25	Respostas magnéticas do conjunto S1 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.	93
5.26	Respostas magnéticas do conjunto S2 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.	95
5.27	Respostas magnéticas do conjunto S3 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.	96
5.28	Respostas magnéticas do conjunto S4 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.	97
5.29	Respostas magnéticas do conjunto S5 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.	98
5.30	Evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), tamanho de cristalito (nm) e <i>micro-strain</i> (%) em função do tempo de moagem para o conjunto de amostras analisado.	100
5.31	Magnetização à 15 kOe (M_{15}) em função do tamanho de cristalito. A linha tracejada destaca o tamanho de correlação da estrutura cicloidial de spins.	102
5.32	Magnetização à 15 kOe (M_{15}) em função do <i>micro-strain</i>	103

5.33	Valores máximos de magnetização à 15 kOe (M_{15}), <i>micro-strain</i> e tamanho de cristalito obtidos para os conjuntos S1, S2, S3, S4 e S5.	104
A.1	Campos magnéticos produzidos por dipolos.	108
B.1	Ajuste linear dos dados de tamanho de cristalito.	111
B.2	Ajuste linear dos dados de <i>micro-strain</i>	112

Lista de Tabelas

1.1	Tipos de rede em três dimensões e suas características.	18
5.1	Correlação entre características das esferas utilizadas e nomenclatura de cada um dos conjuntos de amostras analisadas. Dados de massa e diâmetro conforme dados do fornecedor.	68
5.2	Dados de largura à meia altura (FWHM) retirados do pico 012, tamanho médio de cristalito e micro-deformações (<i>micro-strain</i>) obtidos dos difratogramas das amostras do conjunto analisado a partir do método de Scherrer.	70
5.3	Evolução do tamanho médio de partícula do conjunto de amostras analisado. . .	84

Resumo

O composto BiFeO_3 vem sendo objeto de estudo de trabalhos científicos a algumas décadas por conta de suas propriedades ferroicas únicas, dentre as quais destacam-se a presença dos ordenamentos ferroelétrico e antiferromagnético à temperatura ambiente, elevada temperatura de Curie ($T_C \approx 830^\circ\text{C}$) e Néel ($T_N \approx 370^\circ\text{C}$), que o tornam um grande candidato a aplicações tecnológicas. No entanto, por conta dos momentos de dipolo magnético ordenarem-se de maneira a formar uma ciclóide, cujo comprimento de correlação é de 64 nm, a magnetização macroscópica é nula. Não obstante, a nanoestruturação tem sido reportada como uma técnica eficiente na maximização das propriedades magnéticas deste composto, sendo a criomoagem uma alternativa eficaz de se efetuar-la. À vista disso, neste trabalho, amostras de BiFeO_3 foram sintetizadas por meio do método de moagem em altas energias seguido de sinterização rápida e choque térmico à temperatura ambiente. As amostras apresentaram uma relação de intensidade do pico principal da fase secundária em relação ao pico principal do BFO de 4,34%. Para a obtenção de pós nanoestruturados, a técnica de criomoagem com esferas de diferentes massas e diâmetros, de 0,1109 g (3 mm) até 4,1103 g (10 mm), foi empregue. As características estruturais revelam que, a partir da rota de preparação adotada, altos índices de micro-deformações (superiores à 1%), associados à significativas reduções no tamanho médio de cristalito (inferiores à 64 nm), foram induzidas. As modificações nas propriedades estruturais das amostras estão relacionadas a quantidade de energia transferida pelas esferas para as amostras, a qual está intrinsecamente associada à massa das primeiras. Microestruturalmente, observa-se a diminuição do tamanho médio das partículas, contudo, uma possível saturação por volta de 344 nm é observada para todos os conjuntos de amostras analisados. Em se tratando das propriedades magnéticas do material, ganhos expressivos foram observados, de maneira que, partindo de uma magnetização máxima de 0,12 emu/g (à 15kOe) para a amostra não criomoída, valores iguais a 0,20, 0,31, 0,29, 0,44 e 0,64 emu/g foram obtidos para amostras criomoídas com esferas de 0,1109 g, 0,5138 g, 1,0524 g, 2,0555 g e 4,1103 g, respectivamente. Tais mudanças foram atribuídas a ação conjunta de altos valores de micro-deformações (*micro-train*) e pequenos tamanhos de cristalito, atributos que influenciam sobremodo as características magnéticas do material.

Palavras-chave: BiFeO_3 , criomoagem, tamanho de cristalito, micro-deformação e magnetização.

Abstract

BiFeO₃ compound has been studied for some decades because of its unique ferroic properties, such as the presence of ferroelectric and antiferromagnetic orders at room temperature, high Curie ($T_C \approx 830^\circ\text{C}$) and Néel ($T_N \approx 370^\circ\text{C}$) temperatures, which make it a great candidate for technological applications. However, the magnetic dipole moments order themselves to form a cycloid (whose correlation length is 64 nm), which results in a null macroscopic magnetization. Nonetheless, nanostructuration has been reported as an efficient technique to maximize the magnetic properties of this compound, with cryomilling being an effective alternative to accomplish BiFeO₃ nanostructuration. With that said, in this work, BiFeO₃ samples were synthesized using the high energy ball milling method followed by rapid sintering and quenching at room temperature. The best samples were chosen in such a way that the worst of them presented an intensity ratio of the main peak of the secondary phase in relation to the main peak of the BFO of 4.34%. To obtain nanostructured powders, the cryomilling technique with spheres of different masses and diameters, from 0,1109 g (3 mm) to 4,1103 g (10 mm), were employed. Structural characteristics reveal that, from the adopted preparation route, high micro-strain values (greater than 1%), associated with significant reductions in the average crystallite size (less than 64 nm), were induced. The deep changes observed are related to the amount of energy transferred by the spheres to the samples, which is intrinsically associated with mass. Microstructurally, a decrease in the average particles size is observed, however, a possible saturation of the average size, around 344 nm, is observed for all sets of analyzed samples. Analyzing the material's magnetic properties, significant gains were observed, so that, starting from a maximum magnetization of 0.12 emu/g (at 15 kOe), for the BFO samples not cryomilled, values of 0.20, 0.31, 0.29, 0.44 and 0.64 emu/g were obtained for cryomilled samples with balls of 0.1109 g, 0.5138 g, 1.0524 g, 2.0555 g and 4.1103 g, respectively. Such changes were attributed to the joint action of high values of micro-strain and small crystallite sizes, attributes that greatly influence the magnetic characteristics of the material.

Keywords: BiFeO₃, cryomilling, crystallite size, micro-strain and magnetization.

Introdução

Fenômenos magnéticos ou elétricos, hoje associados a orientação e ordenamento de momentos de dipolo, vêm sendo explorados pela humanidade a muitos séculos. Foi na Grécia antiga que os primeiros relatos a cerca do magnetismo (ferromagnetismo) ocorreram. Em contrapartida, apenas há um século foi descoberta a possibilidade da polarização de momentos de dipolo elétrico na matéria. Ainda mais recente foi a descoberta, em 1961, da ferroelasticidade, caracterizada pela influência de processos mecânicos na estrutura de um material (um cristal ferroelástico possui duas ou mais configurações estáveis, isto é, os átomos que o compõe podem se dispor em duas ou mais configurações distintas; as mudanças na disposição dos átomos são causadas a partir de interações mecânicas). Instrumentos baseados em materiais com propriedades ferromagnéticas apresentam finalidades distintas dos baseados em materiais com propriedades ferroelétricas e ferroelásticas. Contudo, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de se desenvolver novas tecnologias que incorporem esses atributos em uma mesma substância. Os materiais que assim o fazem são denominados multiferroicos. Portanto, de maneira geral, os multiferroicos são os materiais que exibem a coexistência, e eventualmente o acoplamento, de no mínimo duas das seguintes ordens ferroicas: ferroelétrica, ferro, ferri ou antiferromagnética e ferroelástica [9, 19].

Os esforços relacionados ao desenvolvimento de novas tecnologias capazes de incorporar as distintas ordens ferroicas em um único material são muito bem entendidos quando se tem em mente a elevada demanda, sobretudo após a terceira revolução industrial, por produtos tecnológicos cada vez mais sofisticados. Desse modo, os multiferroicos são extensivamente estudados por serem capazes de oferecer soluções para os problemas advindos da necessidade de satisfazer um grande mercado consumidor em ascensão. Nessa conjuntura muito ampla, analisemos a demanda por produtos (tais como smartphones, computadores, tablets, entre outros) que possuam uma grande capacidade de armazenamento. Os multiferroicos possibilitam, teoricamente, o aproveitamento das funcionalidades de duas ou mais ordens ferroicas, por exemplo, um *bit* magnético (de memória) acoplado a um *bit* elétrico, constituindo uma memória de quatro estados (capaz de abrigar mais informações que as memórias convencionais) [9]. O material que constitui a memória desse exemplo deve possuir a coexistência das ordens magnética e elétrica. Dentre os materiais multiferroicos encontram-se os magnetoelétricos, os quais, além da coexistência, exibem o acoplamento das ordens magnética e elétrica. O composto BiFeO_3 , um

magnetoelétrico, aqui denominado BFO, vem sendo estudado a mais de meio século por possuir características de elevada aplicabilidade tecnológica, tais como: elevadas temperaturas de Néel $T_N = 370^\circ\text{C}$, e Curie $T_C = 830^\circ\text{C}$, apresentar ambos os ordenamentos, magnético (antiferromagnético) e ferroelétrico, em temperatura ambiente. As temperaturas de Néel e Curie refletem, respectivamente, a temperatura na qual o BFO sofre uma mudança da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica e a temperatura na qual o BFO sofre uma mudança da fase antiferromagnética para a fase paramagnética, ou seja, ocorre a perda do ordenamento magnético. Outrossim, elevados valores de polarização, da ordem de $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, vêm sendo reportados na literatura para esse composto [20]. Entretanto, o BiFeO_3 apresenta algumas peculiaridades que inviabilizam sua aplicação em bens manufaturados. Em se tratando de sua síntese, a obtenção do composto monofásico não é um processo trivial já que são necessárias partes iguais de seus principais precursores, Bi e Fe, além de ser comum o aparecimento de fases secundárias tais como o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Associado a isso, a disposição dos spins na rede magnética do material resulta na ausência de magnetização remanescente [4].

Os mecanismos capazes de solucionar os problemas descritos no parágrafo acima podem ser encontrados na rota de síntese do composto. Em primeiro lugar, o processo de moagem em altas energias dos pós precursores, seguido de sinterização rápida (*fast firing*) e choque térmico, além de veloz, tem se mostrado efetivo em suprimir o aparecimento de fases espúrias. Concomitantemente, a criomoagem, técnica que tem por finalidade a nanoestruturação de partículas, é um método de moagem em altas energias à temperaturas criogênicas que por sua vez tem sido reportado como uma forma de ampliar a resposta magnética do BFO [21–23]. As vantagens do uso da criomoagem na nanoestruturação de compostos são, entre outras, i) supressão dos processos de recristalização presentes na moagem à temperatura ambiente, ii) redução do aglomeramento de partículas, iii) atenuação dos processos de solda entre os grãos o iv) acréscimo nas "micro-deformações" (*micro-strain*) da rede cristalina e seu v) custo reduzido, comparado a outros processos químicos atualmente empregados [14]. Portanto, fazendo uso da criomoagem no processo de fabricação do composto BiFeO_3 , isto é, nanoestruturando-o, são observadas alterações em suas propriedades ferroicas.

Ao longo das duas últimas décadas um elevado número de trabalhos cujo foco principal é o BFO vêm sendo publicados, como ilustra a Figura 1, acarretando progressos no entendimento das propriedades do material [24]. Com o objetivo de aplicá-lo em novas tecnologias esforços vêm sendo empreendidos na modificação de propriedades elétricas e magnéticas do composto [20, 25, 26]. Entre os potenciais equipamentos que podem ser aperfeiçoados encontram-se: dispositivos de armazenamento de dados (memórias), *spintronics* e painéis fotovoltaicos [27, 27, 28]. O acoplamento magnetoelétrico a temperatura ambiente torna possível o controle da direção do momento de dipolo magnético resultante do BFO através de um campo elétrico. Como resultado, dispositivos *spintronics* de maior eficiência podem ser confeccionados a partir desse composto. Igualmente, a crescente demanda de fontes renováveis e limpas de energia, nanomateriais fotovoltaicos ferroelétricos, os quais são capazes de converter luz solar

em energia elétrica, têm atraído muita atenção. Comparado aos mais tradicionais nanomateriais ferroelétricos o BFO apresenta certas características, em especial a baixa energia de *gap* (abrangendo o espectro da luz visível, diferentemente de outros ferroelétricos como LiNbO_3 , BaTiO_3 e Pb(Z, Ti)O_3 , que o tornam muito promissor para tais aplicações. Todavia, um grande limitador para a produção a nível industrial de tecnologias fotovoltaicas baseadas no BFO é a sua baixíssima eficiência (da ordem de 10^{-4} ou inferior) em converter a energia solar em energia elétrica. [29–31].

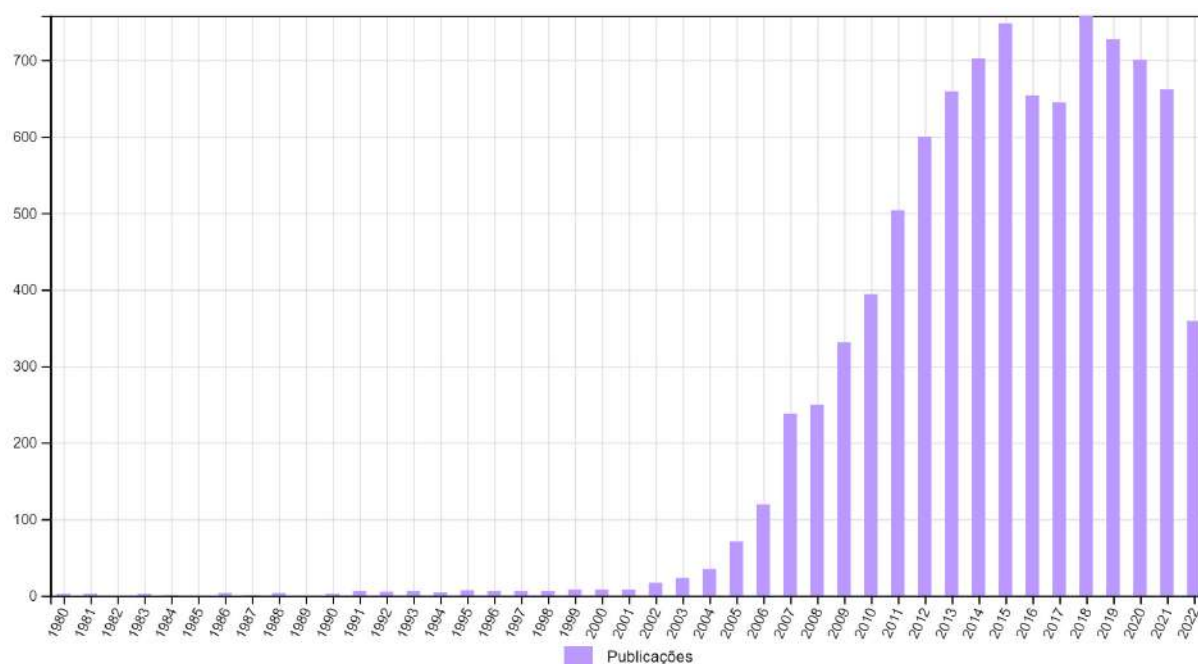


Figura 1: Número de publicações por ano do composto BiFeO_3 a partir do ano de 1980. Retirado da referência [1]. Busca por BiFeO_3 em todos os campos.

Nesse trabalho foram obtidos pós cerâmicos do composto BiFeO_3 através do processo de moagem em altas energias seguido de sinterização rápida e choque térmico, os quais foram submetidos a ciclos de criomoagem com esferas de diferentes massas. Com o intuito de analisar os impactos nas propriedades estruturais e magnéticas do material após tais processos, mais especificamente sua correlação com os diferentes valores de massa das esferas, caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas dos pós cerâmicos nanoestruturados foram efetuadas, de maneira a estabelecer um modelo que relacione a energia cinética do tratamento de criomoagem com os ganhos nas propriedades magnéticas e alterações nas características estruturais e microestruturais de nanopartículas no composto BiFeO_3 . Dentre as possíveis finalidades para os pós sintetizados encontram-se: a síntese de cerâmicas com elevada resposta magnética, elétrica e eventualmente magnetoelétrica, aplicação como fotocatalisador de compostos orgânicos e, quanto à dispositivos, possibilidade de desenvolvimento de transistor baseado em spintrônica.

1

Desenvolvimento Teórico

1.1 Estrutura Cristalina

Um cristal é formado adicionando-se átomos de maneira contínua e ordenada, usualmente em uma solução. Possivelmente, os cristais mais conhecidos sejam os que são formados por processos geológicos (quartzo) em altas pressões e elevadas temperaturas. A forma cristalina desenvolve-se conforme "blocos" idênticos são adicionados continuamente. O cristal formado é, portanto, um arranjo tridimensional e periódico de blocos idênticos, salvo as imperfeições e impurezas que eventualmente podem fazer parte da estrutura [32].

As evidências experimentais para a periodicidade da estrutura de cristais foram primeiramente adquiridas por mineralogistas que examinaram os índices que definem as orientações dos planos cristalográficos. Os pesquisadores concluíram que são números inteiros. Resultados posteriores provenientes de difrações de raios X em cristais, corroboraram com as mesmas. A revelância dos raios X para essa tarefa encontra-se em uma de suas principais características, são ondas, cujo comprimento de onda é comparável com a geometria dos blocos que constituem um cristal. Dessa forma, os estudos envolvendo difração de raios X em cristal foram decisivos na constatação que prevalece até os dias de hoje, cristais são formados por um ordenamento periódico de átomos ou grupos de átomos [32].

1.1.1 Vetores de Translação de Rede

Um cristal ideal constitui-se da repetição infinita de grupos idênticos de átomos (Figura 1.1). Cada um desses grupos é denominado base. O conjunto de pontos matemáticos aos quais a base está relacionada é chamado de rede cristalina, a qual pode ser definida a partir dos vetores $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. Dessa forma, o arranjo dos átomos no cristal deve parecer o mesmo quando visto de um ponto $\vec{r}$ e quando visto de um ponto $\vec{r}'$, deslocado $\vec{a}$ vezes múltiplos inteiros, isto é:

$$\vec{r}' = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

O conjunto r' definido pela equação $\vec{r}' = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ define a estrutura cristalina [32].

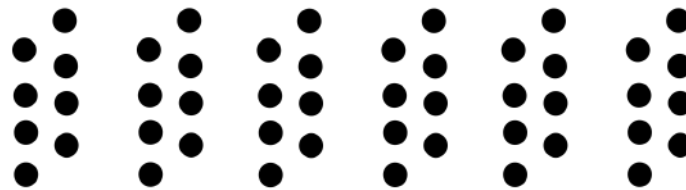
A estrutura cristalina é classificada como primitiva se quaisquer dois pontos nos quais o arranjo de átomos é idêntico satisfaz a equação 1.1 para a escolha adequada das constantes u_i . Dessa forma, os vetores que cumprem essa condição são denominados vetores primitivos de translação, habitualmente denominados eixos cristalinos. Não há célula de volume menor que $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ que possa servir como bloco para a estrutura cristalina [32].



(a) Rede



(b) Base, contendo dois íons distintos



(c) Estrutura cristalina = rede + base

Figura 1.1: A estrutura cristalina (c) é formada pela incorporação da base (b) nos pontos que constituem a rede (a). Adaptado de [2].

A base da estrutura cristalina pode ser identificada uma vez que os eixos cristalinos foram escolhidos. A Figura 1.1 demonstra o processo (matemático) de formação de um cristal a partir da adição de uma base aos pontos de uma rede. As bases que formam um cristal devem ser idênticas em composição, arranjo e orientação. O número de átomos em uma base não é pré-determinado, ou seja, varia de acordo com cada material [32].

1.1.2 Célula Unitária

O paralelepípedo definido pelos eixos a_1 , a_2 e a_3 é chamado de célula unitária, a qual apresenta volume mínimo. A repetição dessa célula a partir das devidas operações de translação resultará no preenchimento de todo o espaço (Figura 1.2). O número de átomos em uma célula unitária é sempre o mesmo para uma dada estrutura cristalina [32].

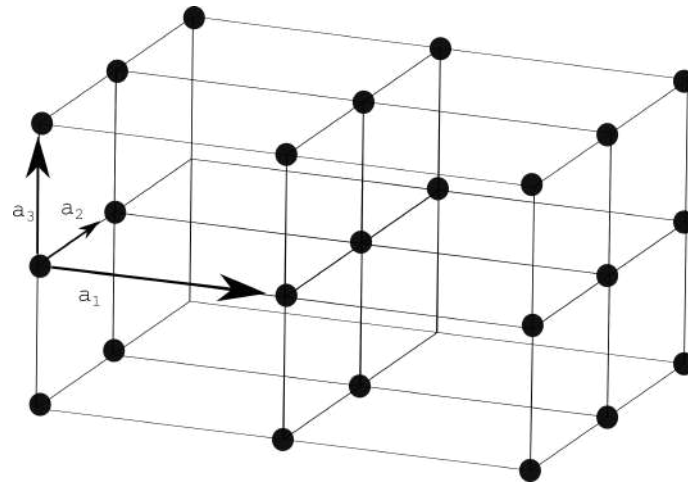


Figura 1.2: Representação de uma estrutura cristalina, constituída pela repetição da célula unitária de eixos a_1 , a_2 e a_3 . Adaptado de [2].

Cada célula unitária que constitui a estrutura cristalina está associada a um ponto na rede. Dessa forma, se a célula unitária possuir o formato de um paralelepípedo, cada um de seus vértices será compartilhado entre oito células unitárias. O volume de um paralelepípedo com eixos a_1 , a_2 e a_3 é:

$$V = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (1.2)$$

A base associada a uma célula unitária é denominada base primitiva. Nenhuma base contém menos átomos que a base primitiva [32].

1.1.3 Tipos Fundamentais de Redes

Redes cristalinas constituem-se por operações de simetria envolvendo a base. Uma típica operação de simetria caracteriza-se pela rotação em torno de um eixo que passa por um dos pontos da rede. Em geral, rotações de 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$ e $\frac{2\pi}{6}$ e seus múltiplos inteiros, são capazes de mapear a rede cristalina. As redes são divididas em dois tipos: i) duas dimensões e ii) três dimensões. As redes do tipo i possuem cinco configurações distintas. A configuração mais geral, ou seja, com $a_1 \neq a_2$ e ângulo α qualquer, é denominada oblíqua e as quatro demais configurações são representadas na Figura 1.3 [32].

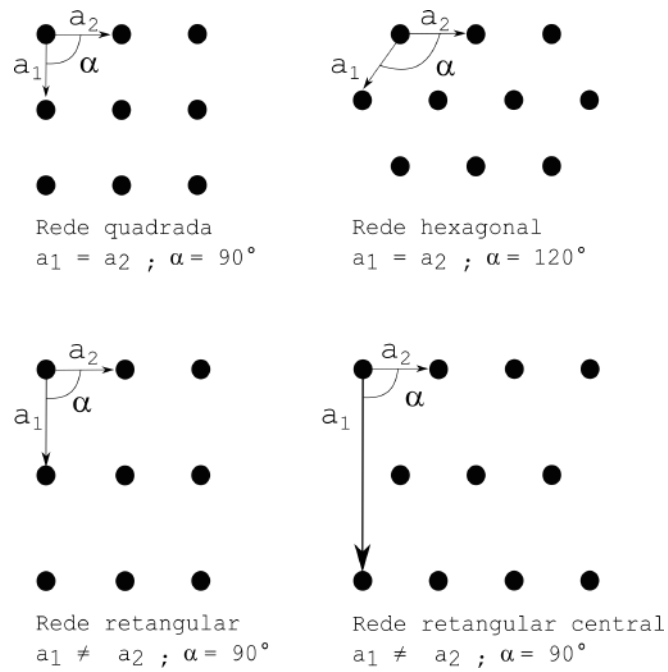


Figura 1.3: Possíveis configurações das redes do bidimensionais (tipo i). Adaptado de [2].

As redes do tipo ii possuem quatorze configurações distintas podendo ser visualizadas na Figura 1.4. São divididas em sete grupos, triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal , cúbico, trigonal e hexagonal.

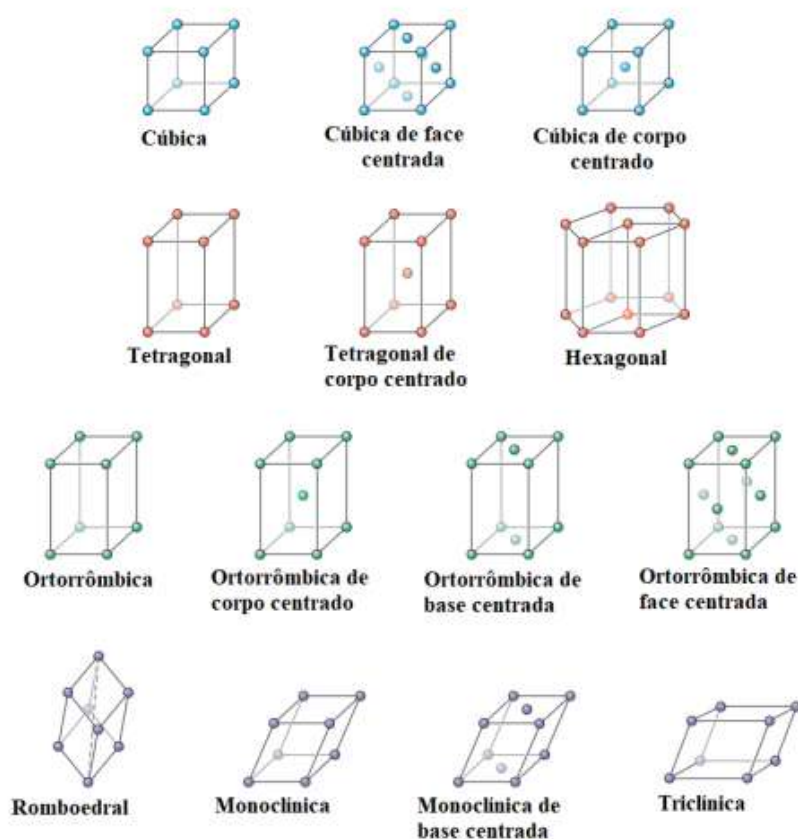


Figura 1.4: As quatorze configurações das redes tridimensionais (tipo ii). [3]

Na Tabela 1.1 encontram-se as características de cada um desses sete grupos, ou seja, as relações entre os eixos de cada uma das coordenadas.

Tabela 1.1: Tipos de rede em três dimensões e suas características.

Sistema	Eixos	Ângulo entre os eixos
Triclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombica	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Cúbica	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$

1.1.4 Sistema de Índices para Planos Cristalinos

Determina-se a orientação de um plano cristalino através de três pontos pertencentes ao plano. Se contidos, cada um dos três, em eixos cristalinos diferentes, o plano pode ser determinado a partir das coordenadas dos pontos em termos das constantes de rede a_1 , a_2 e a_3 . Contudo, objetivando-se facilitar a análise da estrutura de cristais, a orientação de um plano é geralmente expressa em índices conhecidos como índices de Miller. Para tal, deve-se tomar o inverso dos pontos de intersecção do plano com os eixos cristalinos e com eles determinar os três menores números inteiros que estejam na mesma proporção. Estes números, colocados entre parênteses (h,k,l) , são chamados de índices de Miller do plano. Os índices (h,k,l) de alguns planos relevantes de um cristal cúbico, em caráter exemplificativo, são ilustrados na Figura 1.5. Os índices (h,k,l) podem denotar tanto um único plano ou um conjunto de planos paralelos. Se um plano intercepta um eixo cristalino no sentido negativo da origem, o índice correspondente é menor que zero. Isso é indicado através de um sinal acima desse índice, da seguinte maneira: $(h,\bar{k},l)$ [32].

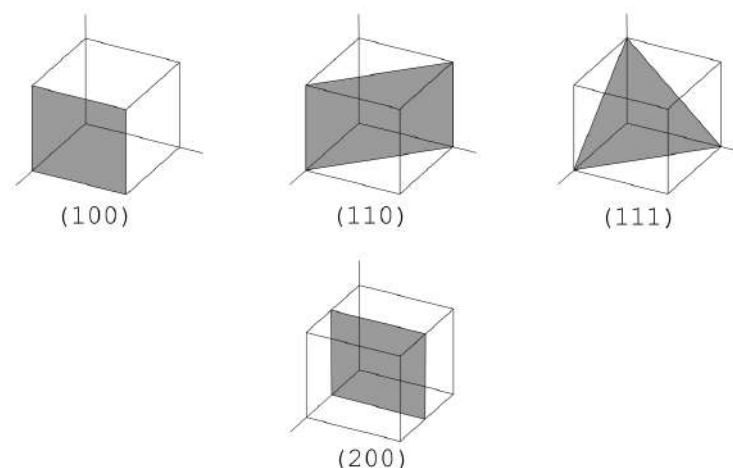


Figura 1.5: Representação dos índices (h,k,l) de alguns planos de um cristal cúbico. As dimensões do cubo são unitárias. Adaptado de [2].

1.2 Materiais magnéticos

Relatos a cerca do magnetismo, fenômeno observado utilizando-se do mineral conhecido como magnetita (Fe_3O_4), iniciaram-se a cerca de 2500 anos. A magnetita é encontrada em diversas regiões ao redor do globo, entretanto, no Mundo Antigo, seus depósitos mais conhecidos eram localizados em uma região denominada Magnésia, que fica na atual Turquia. Sabe-se que os povos que habitavam essa região possuíam certo conhecimento a cerca de características básicas do magnetismo, como por exemplo, o fenômeno da magnetização (magnetizar um fragmento de ferro utilizando-se uma rocha de magnetita). Tempos depois descobriu-se que uma porção de magnetita, com formato geométrico apropriado, suspensa em água, é capaz de

se orientar no sentido norte-sul. Assim nasceu a primeira bússola e também a expressão que por muito tempo foi usada para se referir a esse mineral: pedra guia [33].

Todavia, o primeiro filósofo que abordou os fenômenos magnéticos de maneira científica foi o inglês William Gilbert (1540-1603), em seu livro *On the Magnetic* de 1600. Em sua obra, Gilbert elucidou os mistérios envolvendo a "espontânea" orientação de uma bússola, associando-a com o campo magnético terrestre. Entretanto, apenas no século XIX, em 1825, após a descoberta por Hans Christian Oersted (1775-1851) da associação entre corrente elétrica e campo elétrico, que o primeiro eletroímã foi construído. Trabalhos relacionados a materiais magnéticos iniciaram-se desde então [33].

Classicamente, um corpo rígido admite dois tipos de momento angular, o momento angular associado ao *movimento orbital* do centro de massa, e o momento angular associado ao *movimento em torno* do centro de massa. Mercúrio, o planeta mais próximo do Sol, por exemplo, possui um momento angular orbital atribuído a sua órbita ao redor da grande estrela e também um momento angular proveniente de seu movimento de rotação. Dessa maneira, no contexto da física clássica, essa distinção é uma questão de conveniência, pois o momento angular associado ao movimento orbital não é nada mais que a soma dos momentos angulares orbitais das pedras, blocos e demais elementos que constituem Mercúrio, pois circulam em torno de um eixo. Entretanto, no contexto da mecânica quântica, a distinção é fundamental. O elétron, além de possuir momento angular orbital devido ao movimento ao redor do núcleo do átomo também possui outra forma de momento angular, a qual não apresenta relação com movimento em torno do centro de massa. Trata-se do *spin*, um momento angular intrínseco à partículas elementares. Os momentos magnéticos associados ao *spin* dos elétrons, em suas respectivas posições na rede cristalina, quando encontram-se desemparelhados, dão origem as propriedades magnéticas em sólidos [33, 34].

1.3 Interações magnéticas

1.3.1 Interação dipolar magnética

A interação entre dois momentos de dipolo magnético m_1 e m_2 distantes $\vec{r}$ possui energia associada de módulo igual a

$$E = \frac{1}{r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (1.3)$$

Com o intuito de se estimar a ordem de magnitude dessa interação, supõe-se $\mu \approx \mu_b$ (magneton de bohr) e $|\vec{r}| \approx 10^{-10}$ m. Dessa maneira, $\frac{\mu^2}{r^3} \approx 10^{-23}$ Joules, o que é equivalente a uma temperatura de 1 K. Portanto, esse tipo de interação é desprezível na maior parte das situa-

¹O desenvolvimento da expressão para o magneton de bohr e da Equação 1.3 encontram-se no apêndice A seções A.1 e A.2, respectivamente.

ções nas quais busca-se estudar o ordenamento magnético dos materiais, salvo em temperaturas baixíssimas, da ordem de alguns poucos kelvins [33].

1.3.2 Interações de troca

As interação de troca são fundamentais para se entender o fenômeno de ordenamento magnético de longo alcance. Por mais misteriosas que possam parecer, originam-se de interações eletrostáticas, isto é, da interação entre cargas positivas e negativas [35]. Quantitativamente, a função de onda que descreve o estado ligado entre dois elétrons (o exemplo mais simples) assume os estados simétrico e antissimétrico, ou seja, considerando ψ_a e ψ_b , para o primeiro e segundo elétrons, as funções de onda resultantes para o caso singlete e tripleto Ψ_S e Ψ_T , são escritas como:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_S \quad (1.4)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_T \quad (1.5)$$

sendo a energia dos dois possíveis estados:

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.6)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.7)$$

assumindo-se que tanto χ_S quanto χ_T , termos relativos aos spins, estão normalizados. A diferença entre as duas energias é então descrita pela equação:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.8)$$

Tomando os operadores $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ e seus produtos para o estado singlete e tripleto, $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -\frac{3}{4}$ e $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4}$, respectivamente, pode-se escrever a hamiltoniana do sistema como sendo:

$$\hat{H} = \frac{1}{4} [(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)] \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.9)$$

Portanto, acrescentando-se o resultado de (1.8) na equação acima e definindo a constante de troca, J como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.10)$$

o termo dependente do spin na expressão (1.9) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}^{\text{spin}} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.11)$$

Dessa forma, se $J > 0$, $E_S > E_T$ e o estado tripleto, $S = 1$ é favorecido. Analogamente, se $J < 0$, $E_S < E_T$ e o estado singlete, $S = 0$ é favorecido. Em se tratando de um sistema com mais de dois elétrons, acrescenta-se um somatório na hamiltoniana (1.11), o que é conhecido como modelo de Heisenberg:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.12)$$

onde J_{ij} é a constante de troca entre o i -ésimo e j -ésimo spins.

Existem algumas características gerais que devem ser mencionadas, dada a não trivialidade dos cálculos. Primeiramente, se dois elétrons encontram-se no mesmo átomo, o termo J_{ij} é positivo, caracterizando-se um estado tripleto e antissimétrico, o que por sua vez minimiza a repulsão coulombiana entre os mesmos, fato consistente com a primeira lei de Hund². Contudo, quando dois elétrons encontram-se em átomos vizinhos há uma tendência de serem formados orbitais moleculares. Uma forma de se justificar esta ocorrência encontra-se no cálculo, a partir equação de Schrodinger, da energia de uma partícula contida em uma caixa (famoso problema de mecânica quântica conhecido como partícula na caixa), que é proporcional a inverso do quadrado do comprimento da mesma. Dessa maneira, em orbitais moleculares, uma menor quantidade da energia de um elétron encontra-se na forma de energia cinética, tendo em vista que a região pela qual ele pode transitar é maior. Nessa conjuntura, estados singletos são favorecidos pois são estados de menor energia cinética [35].

1.3.3 Interação Dzyaloshinskii-Moriya

Na seção 1.3.2, discutiu-se o modelo proposto por Heisenberg para o cálculo da interação de troca entre *spins* localizados nos sítios genéricos i e j . Uma importante característica desse tipo de interação é a isotropia, caracterizada pela possibilidade da transformação $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_i$, o que se traduz, por exemplo, na consequência de que as configurações magnéticas ($\uparrow \downarrow$) e ($\downarrow \uparrow$) possuem a mesma energia. Contudo, Dzyaloshinskii e Moriya, percebendo que este acoplamento de troca também pode conter um termo anisotrópico, propuseram uma correção ao Hamiltoniano 1.12 com a forma $\hat{H}' \propto \mathbf{D}_{12} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$ a qual é capaz de explicar a magnetização líquida não nula em cristais ferromagnéticos com baixa simetria, tais como o MnCO_3 . Moriya, por sua vez, atribuiu ao acoplamento *spin*-órbita, a origem desse termo antissimétrico. Portanto, levando-se em consideração todos os sítios i e j , pode-se escrever

$$\hat{H}_{DM} = \sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.13)$$

expressão totalmente distinta de 1.12 pois, nesse caso, $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j = -\mathbf{S}_j \times \mathbf{S}_i$. O termo, $\mathbf{D}_{ij}$ denomina-se vetor de Dzyaloshinskii-Moriya [36].

²A função de onda deve maximizar S .

1.4 Ordens magnéticas

1.4.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é um fenômeno universal que afeta todos os átomos. No, entanto, por ser menos intenso que o paramagnetismo, é observado principalmente em átomos com número par de elétrons, nos quais o paramagnetismo está tipicamente ausente. Quando um diamagneto está imerso em uma região com campo magnético, seus momentos de dipolo magnéticos alinham-se contrários à direção do campo externo (Figuras 1.6 (a, b e c)) apresentando, portanto, susceptibilidade magnética negativa³. Na ausência de campo, o momento magnético total é nulo. A interação do tipo diamagnética é primária em uma série de materiais, entre eles, gases inertes, metais, elementos não metálicos (Si, S, B e P), sais, moléculas diatômicas (H_2 , O_2), compostos orgânicos e a água. Em especial, supercondutores têm comportamento diamagnético [33,37].

Do ponto de vista clássico, a explicação para esse fenômeno iniciou-se com o físico francês Paul Langevin (1872-1946) a partir de considerações já feitas por Ampère e Wilhelm Weber. Sua teoria considera que a ação de um campo magnético em uma órbita de um único elétron reduz a corrente efetiva da mesma ⁴ através do surgimento de um campo magnético com direção oposta ao campo aplicado. Esse efeito advém sobre todos os elétrons pertencentes a um átomo com cada um dos elétrons sendo independente dos demais. O modelo fornece valores de susceptibilidade magnética coerentes com os encontrados experimentalmente, sugerindo que ao menos qualitativamente é congruente. A Figura 1.6 (d) exemplifica o comportamento da susceptibilidade em função da temperatura em um material diamagnético [33]. O valor negativo corresponde à Lei de Lenz: a magnetização induzida se opõe ao campo aplicado em um diamagneto.

³A magnetização de um material é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado no mesmo. A constante de proporcionalidade é conhecida como susceptibilidade magnética. As propriedades magnéticas de um material, no entanto, além de serem caracterizadas pela magnetização obtida na presença ou não de campos magnéticos, também são descritas pela forma como a magnetização varia na presença do campo magnético. No entanto, usualmente os gráficos relacionados a susceptibilidade magnética estão associados à temperatura. Essa associação origina-se da Lei de Curie, descoberta experimentalmente em 1895.

⁴Podemos considerar que o movimento circular de um elétron produz uma corrente elétrica, afinal corrente elétrica é carga em movimento.

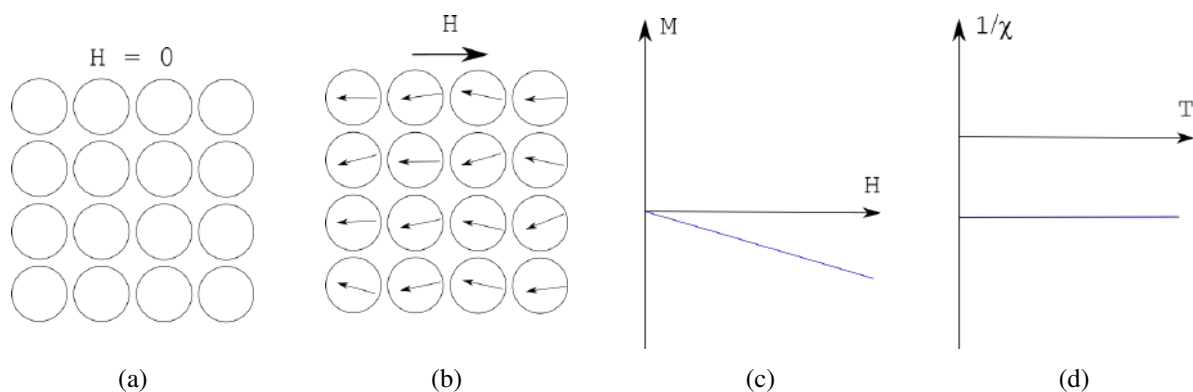


Figura 1.6: Representação do comportamento dos momentos de dipolo magnético antes (a) e após (b) a aplicação de um campo magnético externo. A ação do campo externo provoca a mudança na orientação dos momentos de dipolo magnético na direção contrária ao campo externo, resultando em um gráfico de magnetização (M) por campo magnético aplicado (H) como o ilustrado em (c). O gráfico em (d) ilustra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um diamagneto. Adaptado de [4]

1.4.2 Paramagnetismo

No final do século XIX Pierre Curie (1859-1906), a partir de numerosas medidas envolvendo propriedades magnéticas de materiais, constatou que em diamagnetos a susceptibilidade é independente da temperatura, todavia, altera-se no caso dos paramagnetos. Logo no início do século XX Langevin propôs, em conjunto com suas explicações a cerca do diamagnetismo, uma teoria que explicasse o paramagnetismo. Qualitativamente se assume que os momentos magnéticos dos elétrons presentes em átomos de paramagnetos não são todos cancelados mutuamente, ou seja, os átomos possuem momento magnético⁵. Na ausência de campos magnéticos externos esses momentos se cancelam (Figura 1.7 (a)) por conta de suas orientações aleatórias, de tal modo que a magnetização do material é nula. Contudo, quando um campo externo é aplicado todos os momentos tendem a se orientar na direção do mesmo (Figura 1.7 (b)), porém, por conta da agitação térmica presente nos átomos, que se opõe ao alinhamento dos momentos de dipolo, apenas parte desses momentos orientam-se de fato, resultando em um alinhamento parcial, contudo, em uma magnetização cuja orientação é a mesma do campo externo (Figura 1.7 (c)) e susceptibilidade positiva (Figura 1.7 (d)). O efeito do aumento da temperatura é o incremento na agitação térmica e consequentemente a diminuição da susceptibilidade magnética [37].

⁵Por conta disso o paramagnetismo é observado principalmente em átomos com número ímpar de elétrons, os quais apresentam elétrons livres em seus subníveis, ou seja, orbitais não preenchidos.

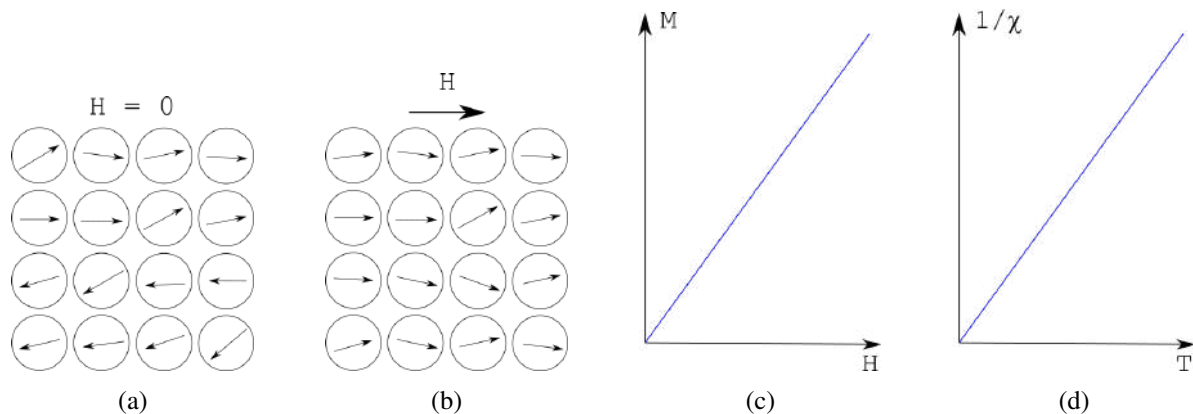


Figura 1.7: Representação do comportamento dos momentos de dipolo magnético antes (a) e sob a ação (b) de um campo magnético externo. A ação do campo externo provoca a orientação dos momentos de dipolo magnético na mesma direção do campo externo, resultando em um gráfico de magnetização (M) por campo magnético aplicado (H) como o ilustrado em (c). O gráfico em (d) ilustra o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um paramagneto. Adaptado de [4]

1.4.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos não necessitam de campos magnéticos externos para se manterem magnetizados. De maneira semelhante ao paramagnetismo, os dipolos magnéticos associados aos spins dos elétrons sem par são a origem do ferromagnetismo, entretanto, há uma diferença fundamental: os momentos de dipolo desses elétrons apresentam uma tendência de se alinhar na mesma direção que seus vizinhos. Há um fenômeno, conhecido pela mecânica quântica como princípio da exclusão, cujo enunciado é o seguinte: dois elétrons (de maneira mais geral, duas partículas de spin $1/2$) não podem ocupar o mesmo estado quântico. Isso significa, por exemplo, que dois elétrons no mesmo orbital não podem ter spins paralelos ($\uparrow\uparrow$), apenas antiparalelos ($\uparrow\downarrow$). No caso de ferromagnetos, aparentemente, ocorre uma contradição, pois nesse caso a tendência dos spins é se alinhar paralelamente e não antiparalelamente. A explicação mais aceita atualmente para esse fenômeno envolve os elétrons de camada eletrônica externas (elétrons de condução). Um elétron pertencente a uma camada eletrônica interna, com uma dada orientação do spin ($\uparrow$), tende a alinhar o spin de um elétron de condução antiparalelamente ao seu ($\downarrow$). Este elétron, deslocando-se até o átomo vizinho e interagindo com um elétron de camada mais interna orienta-o antiparalelamente ao seu próprio spin ($\uparrow$). Desse modo a interação efetiva entre os elétrons de camadas internas (os quais são associados às características magnéticas de um material) de dois átomos vizinhos tende a alinhá-los paralelamente ($\uparrow\uparrow$), sendo que os elétrons de condução servem como intermediários. Entretanto, o alinhamento ocorre em pequenas áreas denominadas domínios, representados na Figura 1.9 por (A), (B), (C) e (D), cuja orientação é aleatória, anteriormente a ação de H . Dessa maneira, ferromagnetos, apesar de, microscopicamente, apresentarem momentos de dipolo magnético resultante,

macroscopicamente, quando não há presença de campo externo, o momento magnético é nulo pois os campos magnéticos provenientes dos domínios se anulam ⁶ (Figura 1.8 (A)). A presença de campo magnético externo tende a alinhar os momentos de dipolo paralelamente ao campo. Todavia, o efeito líquido do campo magnético é alterar o contorno dos domínios. Por conta da tendência de se alinharem na mesma direção que seus vizinhos, os momentos de dipolo internos aos domínios resistem à ação do torque provocado pelo campo, contudo, na região de contorno dos domínios, a ação do torque beneficia os momentos cuja direção e sentido estão paralelamente mais próximos da orientação do campo magnético. Dessa maneira, os domínios cujo momento resultante aponta nessa direção aumentam em número, enquanto os demais diminuem. Se o campo for suficientemente intenso (Figura 1.9 (H_s)), os domínios terão uma direção preferencial e o ferromagneto será considerado saturado, isto é, atingirá a magnetização de saturação M_s (Figura 1.9 (B)). Com efeito, o processo descrito não é totalmente reversível sem a ação de outros fatores (tais como um campo magnético cuja orientação é oposta à orientação do campo proveniente do material imantado), isto é, quando o campo magnético externo é desligado nem todos os domínios voltam a se orientar em direções aleatórias, de tal maneira que um material ferromagnético possui uma magnetização remanescente M_R (Figura 1.9 (C)). Por conta disso o material torna-se um ímã permanente [33,37]. Não obstante, aplicando-se um campo magnético na direção contrário ao primeiro aplicado, os momentos de dipolo passam a se alinhar nesta mesma direção, de maneira que o material perde sua magnetização quando o módulo do campo externo é suficientemente intenso H_C (Figura 1.9 (A)). Se o campo externo continuar a crescer, pode-se atingir uma nova magnetização de saturação, cuja orientação é contrária à primeira (Figura 1.9 (E)).

⁶A orientação pode não ser totalmente aleatória. Em certos cristais podem haver eixos nos quais ela é preferencial. Entretanto, por conta da enorme quantidade de domínios e de direções de orientação, não ocorre magnetização macroscópica.

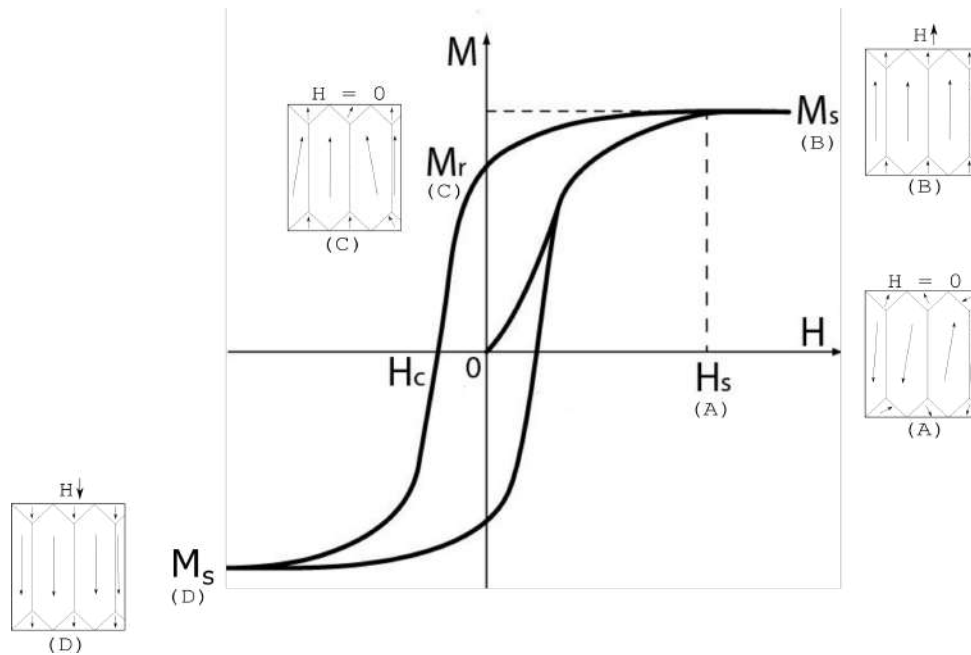


Figura 1.8: Histerese ferromagnética associada ao comportamento do momentos dos domínios magnético. No ponto M_s (magnetização de saturação) os momentos de dipolo magnético estão todos orientados no mesmo sentido do campo magnético externo (de intensidade H_s). Em M_r observa-se a magnetização remanescente (com a retirada do campo magnético os momentos de dipolo sofrem leves mudanças em suas orientações) e por último, em H_c , é representado o campo necessário para levar a magnetização novamente a zero (campo coercitivo).

A agitação térmica é um fenômeno físico que compete com o ordenamento dos momentos de dipolo magnético. Para certos regimes de temperatura, os quais dependem de cada substância, os movimentos térmicos não são capazes de desordenar os dipolos, porém, quando uma dada temperatura crítica é atingida, conhecida como Temperatura de Curie, o alinhamento dos mesmos é destruído. Em outras palavras, abaixo da Temperatura de Curie ferromagnetos comportam-se como tal e acima da Temperatura de Curie ferromagnetos transformam-se em paramagnetos. O ponto de Curie é caracterizado como uma transição de fase. Nela, não há mudança gradual entre características da matéria, a mudança é abrupta. Outros exemplos de pontos críticos são a temperatura de ebulição e fusão das substâncias. Outrossim, o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura em ferromagnetos está ilustrado na Figura 1.9 (b). Observa-se que conforme a temperatura sofre acréscimos a magnetização diminui até que se anula em T_C (temperatura de Curie). Acima de T_C , ou seja, após a transição de fase, o comportamento do gráfico é característico de um paramagneto [37].

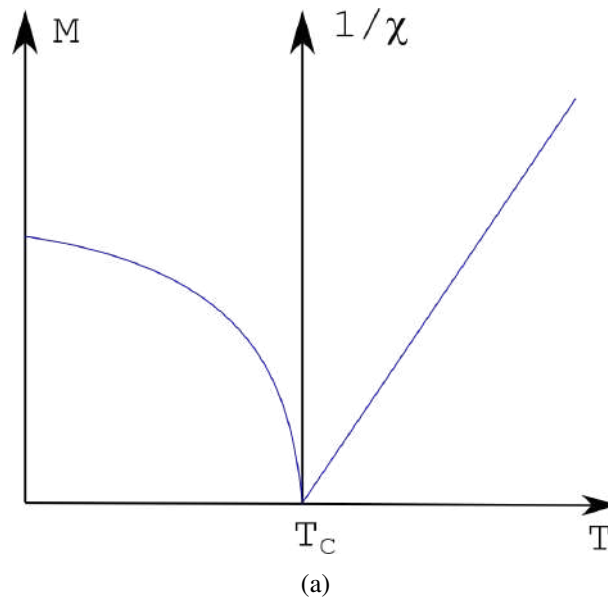


Figura 1.9: Representação do comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um ferromagneto. T_c representa a temperatura de Curie, na qual ocorre a transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética. Adaptado de [5],

1.4.4 Antiferromagnetismo

O ordenamento antiferromagnético consiste na existência de sub redes magnéticas. Em um estado magnético ordenado, os momentos de dipolo magnético das diferentes sub redes magnéticas de um material antiferromagnético são antiparalelos, isto é, cada momento magnético pertencente a uma sub rede possui um correspondente em uma sub rede vizinha cuja orientação é antiparalela ao primeiro momento magnético (Figura 1.10 (a)). Como os momentos de dipolo possuem a mesma magnitude e são orientados em direções opostas o momento magnético total de um antiferromagneto é nulo (ao menos em 0 K). Nas Figuras 1.10 (b) e (c) estão dispostos, respectivamente, os comportamentos da magnetização em função de um campo externo aplicado e o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Um antiferromagneto, assim como um ferromagneto, ao atingir a temperatura de transição de fase T_N (temperatura de Néel) transforma-se em um paramagneto [33].

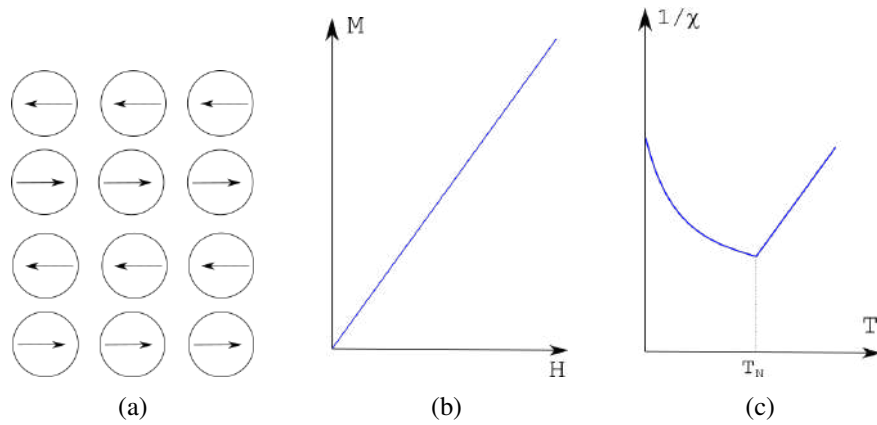


Figura 1.10: Representação da disposição antiparalela dos momentos de dipolo magnético em (a). Nas figuras (b) e (c) estão dispostos, respectivamente, os comportamentos da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado e do inverso susceptibilidade magnética em função da temperatura para um antiferromagneto. Adaptado de [4]

Uma importante observação acerca dos materiais antiferromagnéticos diz respeito aos tipos de ordenamento de seus momentos magnéticos, denominados: A, C e G. O ordenamento antiferromagnético do tipo A caracteriza-se pelo acoplamento ferromagnético dos momentos intra-planares associado ao acoplamento antiferromagnético dos momentos inter-planares, Figura 1.10 (Tipo A). Com relação ao ordenamento antiferromagnético do tipo C ocorre o inverso, ou seja, o acoplamento dos momentos intra-planares é antiferromagnético enquanto o acoplamento dos momentos inter-planares é do tipo ferromagnético Figura 1.10 (Tipo C). Não obstante, no ordenamento antiferromagnético do tipo G os momentos de dipolo magnético, tanto intra quanto inter-planares, são acoplados de maneira antiferromagnética Figura 1.10 (Tipo G) [33].

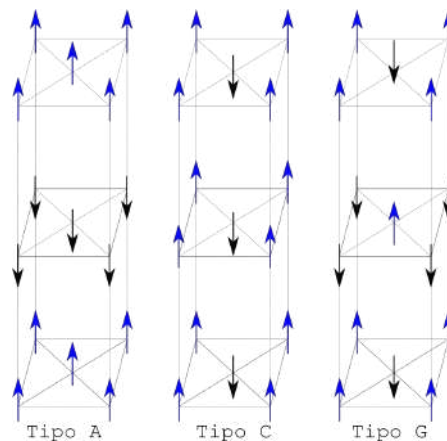


Figura 1.11: Representação da disposição dos momentos de dipolo magnético presentes nos ordenamentos antiferromagnéticos do tipo A, C e G.

1.4.5 Configurações espirais

Tendo em vista o ordenamento cicloidal dos spins que constituem a rede magnética do composto BiFeO_3 , faz-se necessário discorrer a respeito da temática configurações espirais. Configurações espirais referem-se a tipos de arranjo dos spins nos qual dois vetores paralelos, em relação a um mesmo eixo, apresentam uma variação periódica ao longo de uma direção arbitrária da rede magnética de um material. A Figura 1.12 exemplifica algumas configurações espirais, conhecidas como senoidal, parafuso e cicloidal. Nela, o vetor diretor $\vec{e}_{ij}$ liga os vizinhos i e j . Quando os momentos magnéticos orientam-se na mesma direção e sentido, o produto $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ é nulo, caracterizando uma estrutura Senoidal. Por outro lado, se o eixo de rotação dos spins é paralelo ao vetor de propagação, a estrutura formada tem a forma de parafuso, na qual o vetor $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ é antiparalelo a $\vec{e}_{ij}$. Por último, em uma situação na qual o produto de $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ é perpendicular a $\vec{e}_{ij}$, tem-se um ordenamento do tipo cicloidal [5].

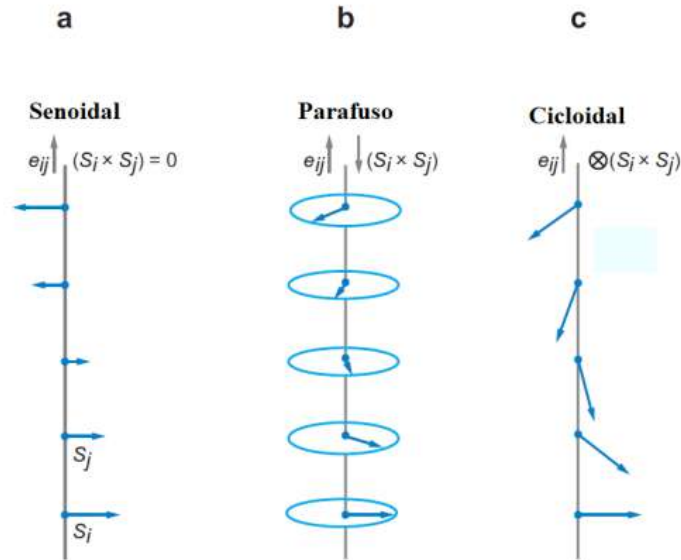


Figura 1.12: Ilustração esquemática de configurações espirais de momentos de dipolo magnético. **a**, configuração senoidal, **b**, configuração parafuso e **c**, configuração cicloidal. Retirado da referência [5].

1.5 Ferroeletricidade

A carência de simetria de ponto de inversão na disposição dos portadores de cargas elétricas pertencentes às células unitárias é responsável pela polarização espontânea, que pode ser revertida a partir de um campo elétrico externo. Materiais que manifestam essa condição são denominados ferroelétricos. Como exemplo, pode-se citar a transição de fase do composto BaTiO_3 de estrutura perovskita (examinada com mais detalhes no Capítulo 2). Na fase paraelétrica os cátions Ba^{2+} encontram-se no centro de simetria do octaedro formado pelos íons de

oxigênio, contudo, na fase ferroelétrica o caráter polar deve-se a pequenos deslocamentos dos íons de bário para fora do centro de simetria do octaedro [38]. Existem paralelos importantes que podem ser traçados entre a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Em primeiro lugar, os momentos de dipolo elétrico nos materiais ferroelétricos são divididos em domínios, que se organizam de maneira a respeitar o Princípio de Mínima Ação. Não obstante, a maneira como os momentos de dipolo interagem com um campo elétrico externo aplicado, de maneira análoga ao ferromagnetismo, pode ser representada pela Figura 1.8, substituindo-se, no eixo das ordenadas, M (magnetização) por P (polarização) e, no eixo das abcissas, H (campo magnético aplicado) por E (campo elétrico aplicado). Isso implica que, para um campo elétrico suficientemente intenso E_s o composto atingirá a polarização de saturação. Desligando-se o campo elétrico, os domínios organizam-se de maneira a haver uma polarização remanescente P_r , que pode se extinguir na presença de um campo elétrico externo, de orientação antiparalela ao primeiro, desde que esse campo atinja uma magnitude suficientemente intensa E_c (campo coercitivo).

A ferroeletricidade também pode surgir através de mecanismos conhecidos como *lone-pair*, *geometric ferroelectricity*, *charge ordering* e ao magnetismo. Nos primeiros três casos, o magnetismo e a ferroeletricidade ocorrem independentemente. No último, há um acoplamento entre essas duas ordens [9]. De maneira sucinta, os mecanismos citados podem ser caracterizados como segue:

1. *Lone-Pair* Baseado na carência de simetria proveniente da distribuição anisotrópica de pares de elétrons de valência. É responsável pela ferroeletricidade, à temperatura ambiente, observada no BiFeO_3 . Nele, um par de elétrons do cátion Bi^{3+} que ocupam o orbital $6s$, não estão envolvidos no orbital híbrido sp , acarretando uma polarização espontânea.
2. *Geometric Ferroelectricity* Instabilidades na estrutura do material, tais como restrições geométricas e efeitos de preenchimento de espaço resultam no deslocamento de íons, ocasionando o surgimento de momentos de dipolo elétrico.
3. *Charge Ordering* Ocorre em situações nas quais elétrons de valência distribuem-se de maneira não uniforme ao redor do núcleo de um íon pertencente a rede cristalina do material, formando um estrutura periódica.
4. *Spin-driven* A interação entre *spins* e cargas elétricas pode resultar no acúmulo de cargas em determinadas regiões da rede elétrica do material, ou seja, um quebra na simetria, levando a polarização espontânea.

Vale ressaltar a presença do mecanismo conhecido como displacivo. Normalmente em perovskitas ferroelétricas, o cátion B possui a capacidade de se deslocar de modo a minimizar sua energia, vindo a ocupar poços de potencial. O resultado é a perda da simetria no posicionamento das cargas, o que leva ao surgimento de um momento de dipolo elétrico resultante e consequentemente à ferroeletricidade [39].

1.6 Materiais multiferroicos magnetoelétricos

De maneira geral, os multiferroicos são os materiais que exibem a coexistência, e eventualmente o acoplamento, de no mínimo duas das seguintes ordens ferroicas: ferroelétrica, ferro, ferri ou antiferromagnética e ferroelástica.

Na Figura 1.13 pode-se observar um diagrama das interações ferroicas. Quando um material exibe uma das ordens magnéticas, sua resposta estará vinculada a apenas um tipo de estímulo externo (os momentos de dipolo magnético de um material, por exemplo, são estimulados unicamente por um campo magnético). Todavia, um multiferroico pode responder a múltiplos estímulos externos (a ação de um campo elétrico em um magnetoelétrico, por exemplo, abrange reações tanto dos momentos de dipolo elétrico quanto dos momentos de dipolo magnético) [6].

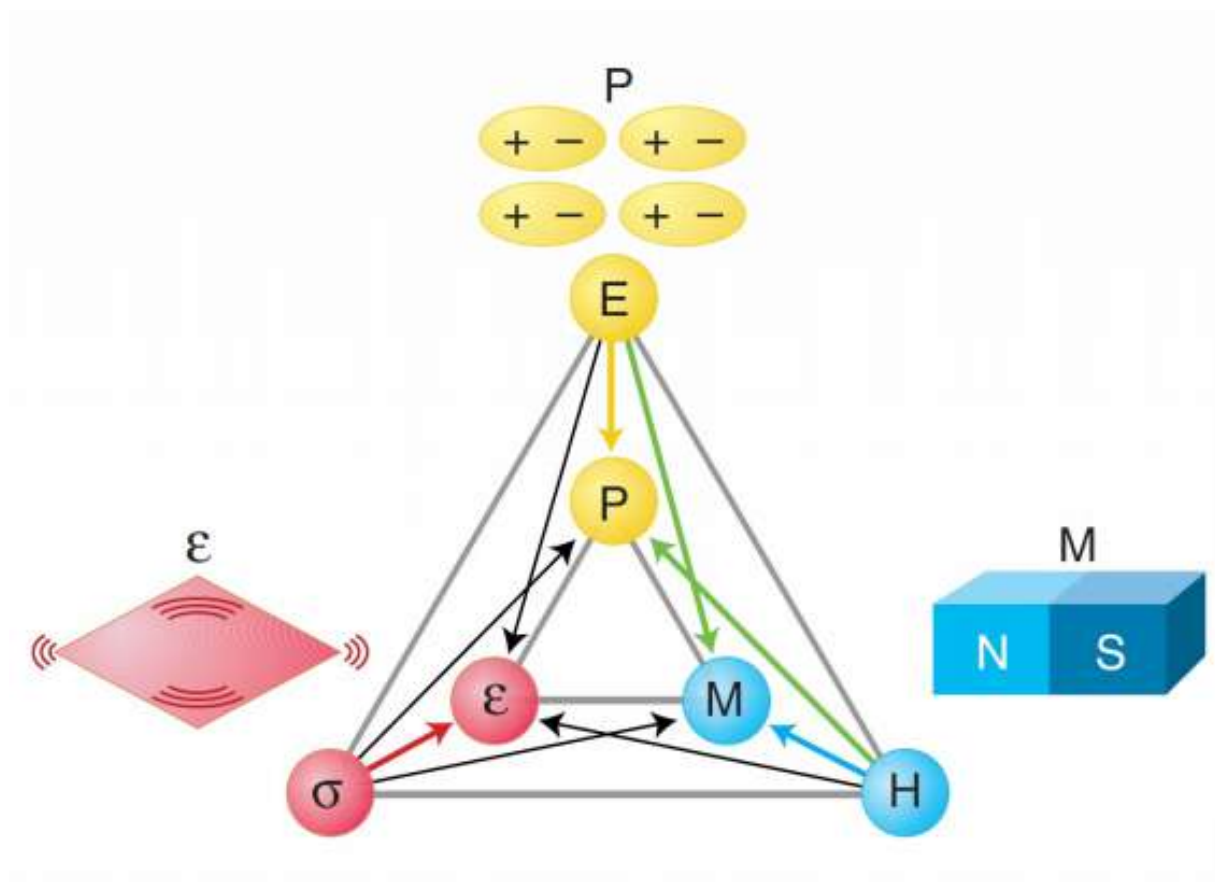


Figura 1.13: Ilustração das ordens ferroicas: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Seus parâmetros de ordem são, respectivamente, (M), (P) e (ϵ). A aplicação de um campo elétrico (E), magnético (M) ou uma tensão mecânica (σ) tem como consequência alterações no estado inicial de um dos ordenamentos ferroicos. Em situações nas quais há acoplamento entre duas ou mais ordens, o estado inicial de um dos tipos de ordenamento ferroico pode ser alterado por múltiplos estímulos externos (campo magnético e elétrico alterando o estado dos dipolos elétricos, por exemplo). Extraído da referência [6].

Dentre os efeitos multiferroicos mais estudados encontra-se o efeito magnetolétrico. Em materiais magnetoelétricos a polarização elétrica, P, além de estar vinculada à presença de um

campo elétrico, também está relacionada a aplicação de um campo magnético externo através da relação $P = \alpha H$, onde α é o tensor susceptibilidade de segunda ordem, com unidade expressa no SI por $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$. Em geral, a determinação de α ocorre submetendo-se a amostra a um campo magnético e medindo-se P através da variação de H , ou seja, $\alpha = \delta P / \delta H$ [40]. No meio dos multiferroicos magnetoelétricos, o composto BiFeO_3 destaca-se por possuir, em temperatura ambiente, uma considerável variação da polarização pelo campo magnético aplicado [40].

2

O composto BiFeO_3

2.1 Breve revisão bibliográfica

A mais de meio século o composto BiFeO_3 vem sendo investigado pela comunidade científica internacional. Durante esse período, muitas foram as descobertas acerca de suas propriedades e características. Desse modo, entre as muitas publicações relativas a esse tema, estão em destaque algumas delas a fim de contextualizar historicamente os conhecimentos obtidos a respeito desse material.

Mesmo que tenha sido primeiramente sintetizado na década de 1950 [41], foi na década seguinte que maiores descobertas a cerca de características e propriedades do material se desenvolveram. Em 1963, Kiselev e colaboradores [42], a partir do uso da técnica de difração de nêutrons, concluíram que o BFO possui uma estrutura magnética antiferromagnética do tipo-G. No ano de 1965 V. G. Bhide e M.S. Multani [43] determinaram deslocamentos, a partir da técnica de difração de raios X, tanto do íon de ferro, quanto dos íon de oxigênio, na estrutura perovskita do BiFeO_3 . Além disso, os dados obtidos com o efeito Mössbauer apontaram que o ferro possui uma configuração trivalente, sendo a ligação entre o íon de ferro e o íon de oxigênio apenas parcialmente iônica. A temperatura de Néel (temperatura na qual um material deixa de ser antiferromagnético e passa a ser paramagnético) também foi determinada, $T_N = 373 \pm 3^\circ\text{C}$. Posteriormente, C. Michel e colaboradores [44] determinaram as posições dos átomos na estrutura cristalina do BiFeO_3 fazendo uso das técnicas de difração de raios X e difração de nêutrons. A interpretação dos dados os levou a concluir que a célula unitária do BFO é um romboedro (Figura 2.1b) pertencente ao grupo espacial $R3c$ formado por duas estruturas perovskitas (Figura 2.1a). No final da década, no ano de 1970, James R. Teague e colaboradores [45], em um contexto de controvérsias com relação a real ordem ferroelétrica do BFO [46, 47], observaram em dados provenientes de uma medida dielétrica o aparecimento de uma histerese ferroelétrica não saturada, confirmando evidências acerca da ferroeletricidade do material. Na década de 1970 os avanços no entendimento da estrutura e propriedades do BiFeO_3 prosseguiram. No ano de 1975, a partir de análises térmicas diferenciais, Kaczmarek e Z. Pajak [48], relacionaram os

efeitos endotérmicos observados às temperaturas de 370°C e 820°C à transições de fase (magnética e elétrica respectivamente). No ano de 1979, os resultados do trabalho de P. Fischert e colaboradores [49] deram suporte para a então hipótese de que o ordenamento magnético do composto BiFeO₃ é de longo alcance e modular. Adiante, no início da década de 1980, em 1982, Sosnawska e colaboradores [50] a partir de análises de difração de nêutrons de elevada resolução concluíram, de maneira distinta do que já se havia reportado, que a estrutura magnética do BFO é mais complexa que um arranjo colinear. Referenciando a conjectura de Blauuw e van der Woude (1973), a partir de resultados obtidos por meio de espectroscopia Mössbauer, Sosnawska conclui que o padrão de difração observado em seu experimento pode ser devidamente interpretado considerando-se a estrutura magnética do BiFeO₃ como um arranjo cicloidal de período $620 \pm 20 \text{ \AA}$, não usual em perovskitas.

A partir do início do século XXI, trabalhos voltados ao estudo de materiais multiferroicos ganharam um novo fôlego. Em especial, os artigos de Nicola A. Hill [51] e T. Kimura [52] e colaboradores, 2000 e 2003, respectivamente, são expoentes dessa renascença. O primeiro deles, numa abordagem teórica, aborda aspectos fundamentais da física dos magnetoelétricos, discorrendo a respeito de potenciais mecanismo que possibilitem a simultânea coexistência de ordenamento elétrico e magnético em perovskitas. O segundo, por sua vez, reporta a descoberta do comportamento ferroelétrico no composto TbMnO₃, perovskita. Somando-se as conclusões obtidas nesses trabalhos a cerca de materiais que apresentam estrutura do tipo perovskita às elevadas temperaturas de Néel e Curie apresentadas pelo BiFeO₃, pode-se entender a atmosfera otimista em relação as potencialidades desse material.

2.2 Características

A ferrita de bismuto, composto multiferroico magnetoelétrico, apresenta, em temperatura ambiente, uma estrutura cristalina do tipo perovskita de simetria romboedral, pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$, como ilustrada na Figura 2.1. Os parâmetro de rede desta estrutura são $a = b = c = 5,63 \text{ \AA}$ e os ângulos do romboedro $\alpha = \beta = \gamma = 59,45^\circ$. O centro da célula perovskita é ocupado pelo octaedro FeO₆, preenchido pelos íons de ferro e oxigênio, com os vértices do cubo que abriga o octaedro preenchidos por íons de bismuto, como ilustra a Figura 2.1a. A representação romboedral da célula unitária do BFO, Figura 2.1b, consiste na interposição de duas células perovskitas conectadas na direção [111].

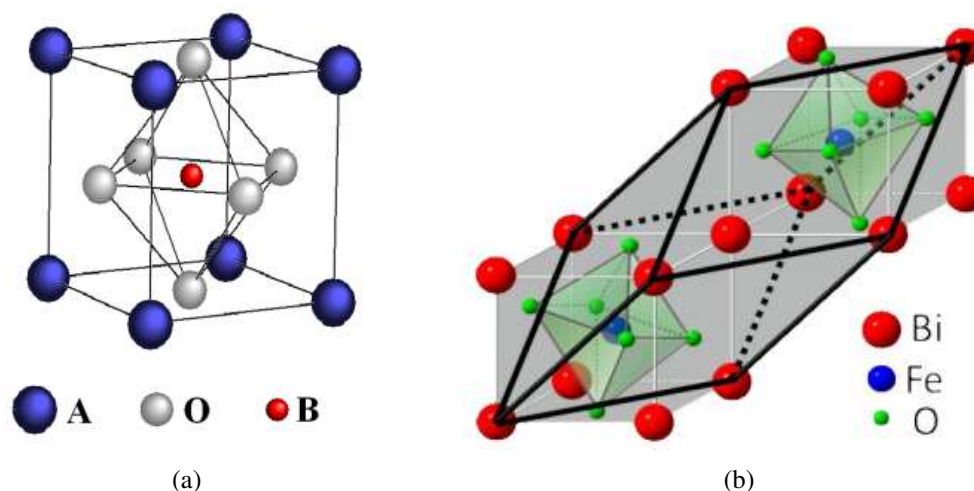


Figura 2.1: (a) Estrutura perovskita do tipo ABO_3 . A, B e C representam, respectivamente, os íons de bismuto, ferro e oxigênio. (b) Representação romboedral da célula unitária do composto $BiFeO_3$, constituída por duas células perovskitas estruturas conectadas ao longo da direção [111]. Figura retirada de [8].

Como dito, o composto $BiFeO_3$ trata-se de um multiferroico magnetoelétrico. A origem da ferreletricidade do material consiste no deslocamento de elétrons de valência dos íons de bismuto em direção ao octaedro FeO_6 , processo derivado de um mecanismo denominado *lone pair*. O mecanismo *lone pair* é decorrente da distribuição anisotrópica de pares de elétrons de valência. No caso do BFO, um par de elétrons de valência do orbital 6s dos íons bismuto, não hibridizados, representados na Figura 2.2 por uma nuvem avermelhada ao redor das representações desses íons na estrutura romboedral do $BiFeO_3$, dão origem a um momento de dipolo elétrico (polarização espontânea) orientado na direção [111]. O antiferromagnetismo, por sua vez, tem origem no íon de ferro Fe^{3+} .

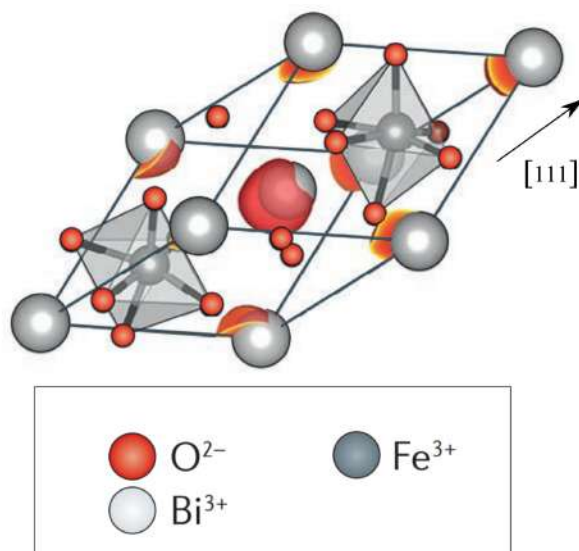


Figura 2.2: A origem da ferroeletricidade no composto $BiFeO_3$ se dá através do mecanismo denominado *lone-pair*. Um par de elétrons de valência do íon de bismuto (orbital 6s), representados pela cor vermelha nos vértices do romboedro, originam um momento de dipolo resultante. Extraído de [9].

A complexa estrutura magnética do BFO consiste em um ordenamento antiferromagnético do tipo G, no qual os momentos de dipolo magnéticos dos íons de ferro organizam-se de modo a formar uma ciclóide com período de 64 nm. Além disso, como está representado na Figura 2.3, o vetor que orienta a direção de propagação da ciclóide de spins aponta na direção $[101]$. Também, por essa mesma figura, é possível notar que para cada um dos momentos de dipolo representados (setas pretas) existe outro de mesmo módulo e direção, porém sentido contrário ao primeiro. Portanto, macroscopicamente, a consequência da disposição cicloidal dos spins na rede magnética do BFO é uma magnetização nula.

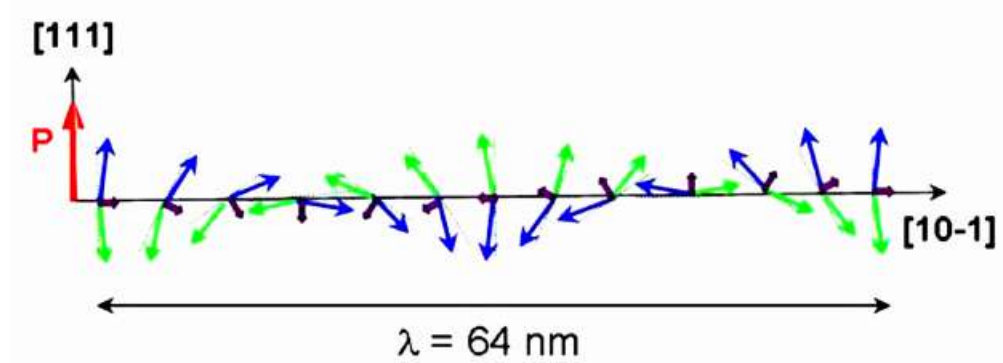


Figura 2.3: Representação da estrutura cicloidal de momentos de dipolo magnético BFO. O momento de dipolo resultante (macroscópico) é nulo por conta da simetria. Extraído de [10].

Óxidos de estrutura cristalina perovskita comumente são sintetizados através da reação entre óxidos precursores. No entanto, novas técnicas, tais como co-precipitação, sol-gel, combustão, hidrotermal e sonoquímica vem sendo reportadas. A obtenção do composto $BiFeO_3$ monofásico

não é uma tarefa trivial. Usualmente, fases espúrias, tais como a mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e a silenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, são encontradas, como mostra o diagrama de fases, Figura 2.4, [24].

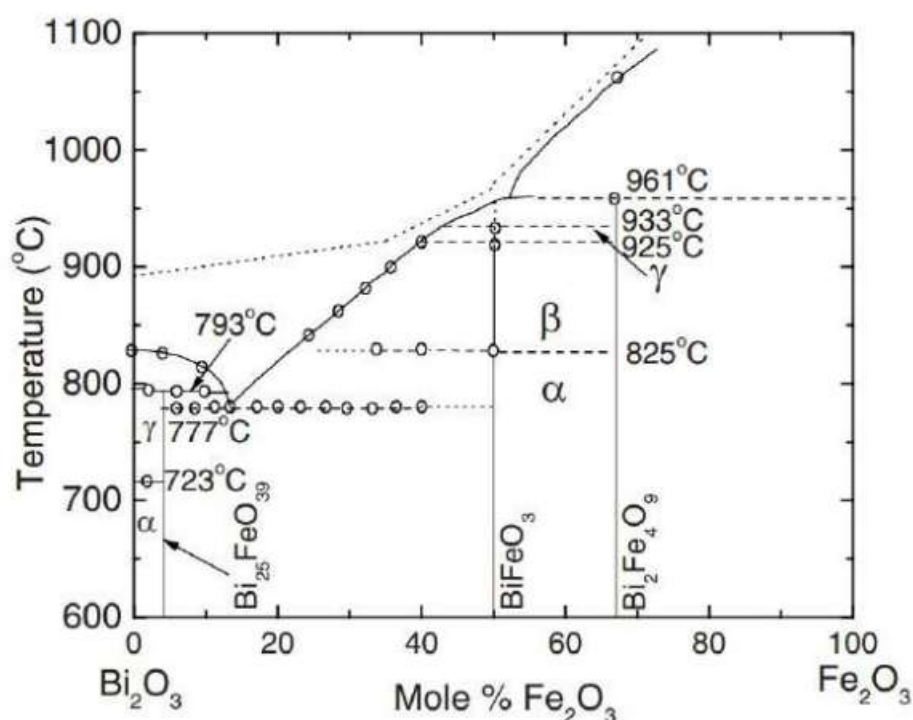


Figura 2.4: Diagrama de fases do composto BiFeO_3 . Extraído de [11].

A utilização do composto BiFeO_3 no desenvolvimento de dispositivos encontra dificuldades [53]. Uma delas é a ausência de magnetização remanescente [4]. Com o intuito de maximizar a resposta magnética do material, uma série de trabalhos vêm sendo desenvolvidos [54–56]. Dentre os métodos de se potencializar a resposta magnética do composto BFO encontram-se a substituição iônica dos íons Bi^{3+} por terras raras e a nanoestruturação [57, 58]. A criomoagem caracteriza-se como um método de moagem à temperaturas criogênicas pelo qual é possível obter amostras nanoestruturadas. Nesse contexto, a criomoagem tem se mostrado uma valiosa ferramenta, com a capacidade de maximizar as respostas magnéticas do composto BiFeO_3 a partir de alterações nas características estruturais do material, como tamanho de cristalito e *micro-strain*¹.

2.2.1 Aplicação de técnicas extremas na preparação do BiFeO_3

Técnicas extremas de preparação caracterizam-se por condições de síntese demasiadas díspares às condições normais de temperatura e pressão. Dentre as mais comuns relacionadas à síntese do composto BiFeO_3 encontram-se: sol-gel, hidrotérmica assistida por micro-ondas, *hot-pressed* e *spark plasma*.

¹No capítulo 5 encontram-se discussões acerca da correlação entre criomoagem, tamanho de cristalito e *micro-strain* em amostras de BiFeO_3 .

A técnica denominada sol-gel, tipicamente usada na preparação de óxidos metálicos, dispõe do mecanismo de hidrólise dos precursores metálicos em uma solução, resultando na formação de partículas com grande distribuição de tamanhos. As propriedades químicas e físicas do BiFeO₃ sintetizado por essa técnica dependem, além do sucesso da hidrólise, do processo de secagem do material fabricado. Por sua vez, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, promissor mecanismo para confecção de nanoestruturas e microestruturas com elevados graus de cristalinidade e pureza, faz uso de um campo eletromagnético de elevada frequência, que interage com os dipolos permanentes das moléculas dos reagentes, dando início a um rápido processo de aquecimento devido a rotação das últimas. O resultado é a formação do BiFeO₃ cristalino [59].

Não obstante, o método denominado *hot-pressed*, no que lhe diz respeito, caracteriza-se pela preparação de filmes finos a partir da aplicação de elevadas pressões (da ordem de $10^6 \times$ Pa) associadas a elevadas temperaturas (da ordem de $10^2 \times ^\circ\text{C}$) [60]. Dito isso, reporta-se em trabalhos contidos na literatura que amostras do BiFeO₃, submetidas a técnica descrita, passam a apresentar incrementos em suas propriedades elétricas e magnéticas, os quais, segundo Annapu V. Reddy e colaboradores [61], associam-se à diminuição de fases impuras a partir do seu uso. Quanto a síntese por *spark plasma*, usa de elevada corrente elétrica DC, submetendo os precursores a uma alta taxa de aquecimento², capaz de ativar o processo de síntese. De maneira concomitante, a amostra é submetida à conformação uniaxial. Dentre as vantagens do uso dessa técnica na preparação de amostras de BiFeO₃ encontram-se: a obtenção de corpos cerâmicos com elevada densidade e excelentes propriedades resistivas [18, 62].

²Trabalhos como de Wang e colaboradores apontam que taxas de aquecimento em sínteses feitas a partir do uso da técnica de *spark plasma* podem superar os 50°/s.

3

Métodos Experimentais

Para a síntese e caracterização das amostras estudadas utilizou-se diversas técnicas experimentais. Dessa forma, o objetivo desse capítulo é discorrer a cerca das principais técnicas adotadas tanto durante o processo de preparação das amostras quanto no decorrer das análises de suas propriedades físicas.

3.1 Difratometria de raios X - DRX

A descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 mostrou-se uma ferramenta de muita relevância em diversas áreas do conhecimento. No que diz respeito a física, o ano de 1912 merece destaque pois nele, Laue, Friedrich e Knipping, iniciaram estudos da difração de raios X por cristais, dando início a muitas novas possibilidades de se analisar materiais cristalinos. A técnica de difração de raios X baseia-se na capacidade dos cristais de difratar raios X de uma maneira característica, ou, em outras palavras, os cristais apresentam padrões de difração, os quais contêm informações macro/microestruturais da amostra, tais como parâmetros de rede, grupo espacial, composição química, tamanho de cristalito e *micro-strain* [12].

Raios X são ondas eletromagnéticas de elevada energia cujo comprimento de onda encontra-se na faixa do 10^{-3} aos 10^{-10} m. Nos laboratórios os equipamentos, em geral, fazem uso de um mesmo princípio para produzir raios X: elétrons, que são emitidos pelo aquecimento de um filamento, são acelerados pela ação de uma grande diferença de potencial e guiados na direção do alvo (que pode ser, por exemplo, cobre). Os elétrons que incidem no alvo são responsáveis pela liberação de radiação *Bremsstrahlung* (fótons provenientes da perda de energia do elétron incidente pela interação coulombiana com o núcleo) e pela ionização de elétrons que ocupam camadas eletrônicas mais internas dos átomos que compõem o alvo. De maneira a estabilizar o átomo, elétrons de camadas adjacentes às camadas mais internas ocupam as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados. A diferença de energia entre essas camadas é emitida na forma de fótons (Figura 3.1). Dessa maneira, o espectro da radiação emitida após a colisão dos elétrons acelerados com o alvo é composto pela superposição de espectros com diferentes naturezas

e energias (como representado na Figura 3.2). Em geral, na difração de raios X, a radiação captada é a radiação maior intensidade (K_{α}), as demais são removidas pela ação de filtros ou monocromadores [12].

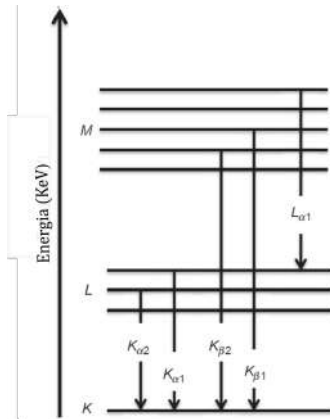


Figura 3.1: Representação esquemática dos níveis atômicos de energia e dos tipos de emissão de raios X característicos. Quando elétrons que ocupam camadas internas são ionizados, elétrons de camadas adjacentes (mais energéticos) passam a ocupar as vacâncias deixadas pelos primeiros. Nesse processo, energia é liberada na forma de fótons, que podem ser classificados de acordo com a transição que os deram origem, tais como $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$. Figura adaptada da referência [12].

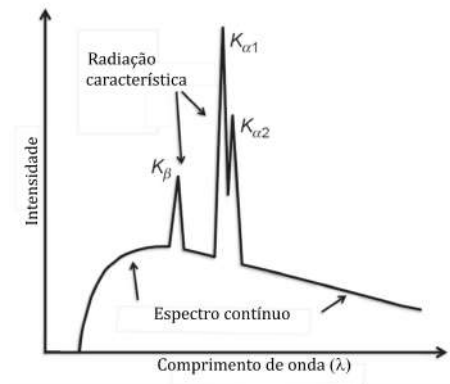


Figura 3.2: Representação da superposição de espectros emitidos após a interação entre um elétron com alta energia e o alvo. Figura adaptada da referência [12].

À medida que raios X (fótons) incidem na matéria, fótons são espalhados em todas as direções. Entretanto, no caso de cristais, devido a sua natureza estrutural periódica, interações contrutivas e destrutivas (entre a radiação espalhada) podem ocorrer. Quantitativamente, uma interação construtiva, isto é, a interferência construtiva entre feixes que incidem em planos cristalográficos perpendiculares e espaçados (por d), ocorre quando a lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin(\vartheta)$, é satisfeita. Para tal, a diferença entre os caminhos óticos percorridos pelos feixes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) do feixe de raios X (processo ilustrado na Figura 3.3).

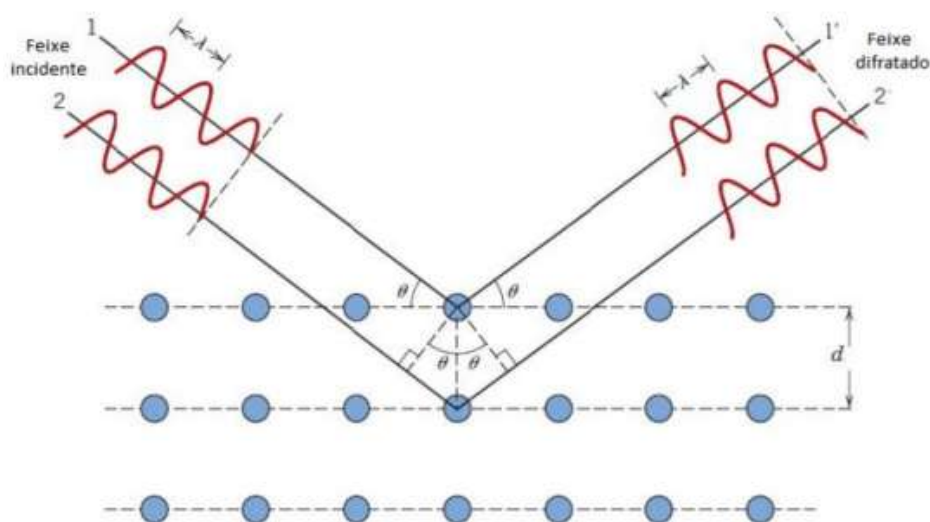


Figura 3.3: A partir da ilustração esquemática do processo de difração de raios X é possível observar, de maneira mais objetiva, que as modificações no ângulo de incidência do feixe de raios X resultam em alterações no caminho óptico do feixe difratado que segue em direção ao detector. Quando a lei de Bragg é satisfeita, o padrão de interferência construtiva no detector é observado. Adaptado de [13].

Em geral a fonte de raios X é móvel. Dessa maneira o ângulo de incidência (ϑ), presente na Figura 3.3, varia com uma certa velocidade angular (definida pelo usuário), o que permite a construção de difratogramas, como o ilustrado na Figura 3.4, que associam a intensidade do feixe que atinge o detector aos ângulos de incidência, de tal maneira que os picos observados ocorrem quando a condição de Bragg é satisfeita [4].

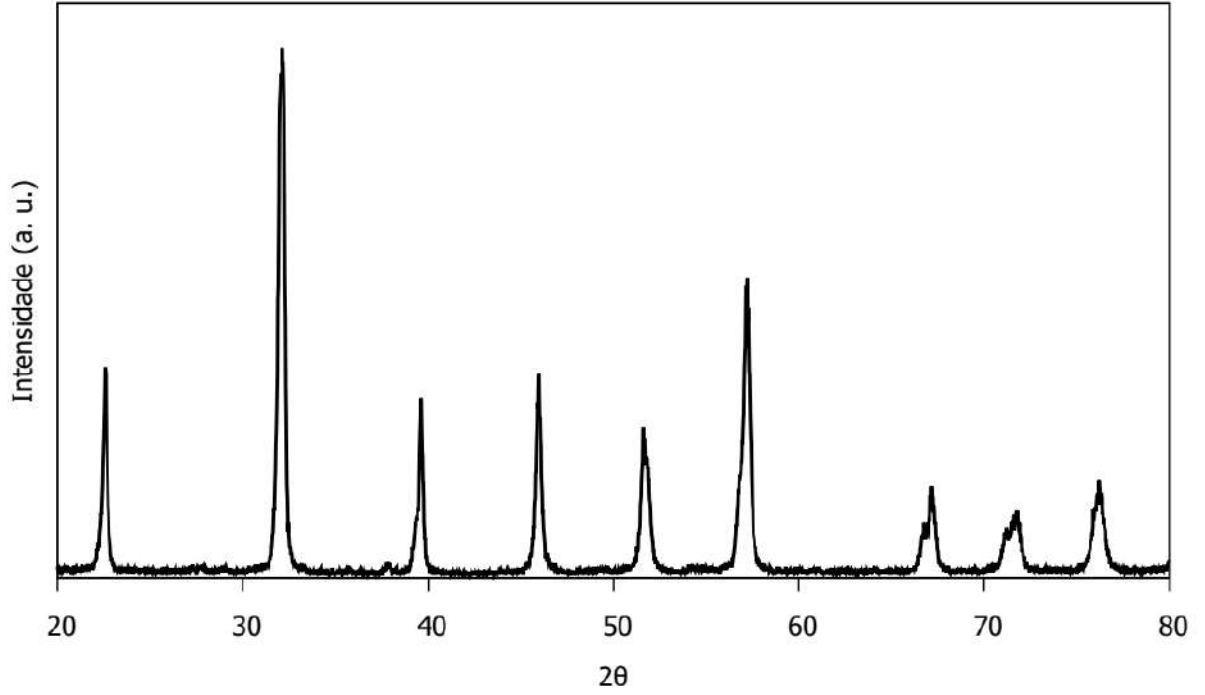


Figura 3.4: Padrão da difração de raios X do composto cerâmico $(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3$. Extraído de [14].

A partir de um difratograma de raios X é possível identificar fases que compõem a amostra estudada através da comparação com um banco de dados de difratogramas, como o JCPDS (Joint Committee on Powder Standards). Além disso, informações como o *micro-strain* (deformações na rede cristalina do material) e o tamanho de cristalito (a menor subdivisão de uma amostra na qual os raios X são difratados de maneira coerente) podem ser obtidas. Para tal, os métodos de Scherrer e Williamson-Hall podem ser empregados. A largura à meia altura dos picos de difração são influenciadas por três fatores: instrumento de medida, tamanho de cristalito e *micro-strain*. Supondo hipoteticamente que diversas medidas de um conjunto de amostras sejam feitas em um mesmo equipamento, de maneira que a contribuição instrumental seja constante, o aumento da largura à meia altura do difratograma de raios X reflete uma diminuição do tamanho de cristalito, enquanto seu estreitamento implica no aumento do mesmo. Ademais, incrementos no *micro-strain* também implicam em aumento na largura à meia altura. Fazendo uso dessas relações, o algoritmo de Scherrer consiste em duas expressões:

$$T_{\text{MC}} = \frac{k\lambda}{\beta_T \cos \vartheta} \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{\beta_\eta}{4 \tan \vartheta} \quad (3.2)$$

Onde T_{MC} é o tamanho médio de cristalito, k o fator de forma (em geral usa-se 0,9 para partículas preferencialmente esféricas), λ o comprimento de onda de raio X usado, β_T a contribuição da largura à meia altura relativa ao tamanho de cristalito, ϑ o ângulo de incidência,

β_η a contribuição relativa ao *micro-strain* e η o valor do *micro-strain*. Contudo, os valores experimentais de β_T e β_η devem ser descontados do valor da largura à meia altura relativa a contribuição experimental. Para serem determinados emprega-se:

$$\beta_T = \beta_{OBS} - \beta_{INST}$$

$$\beta_\eta = \sqrt{\beta_{OBS}^2 - \beta_{INST}^2}$$

Sendo β_{OBS} a largura à meia altura do um pico de difração do dado experimental e β_{INST} o valor da largura à meia altura atribuída ao equipamento, obtida através de amostras padrão, como o LaB₆.

Em contraste com o método de Scherrer, que consiste no uso de um único pico de difração da amostra para o cálculo do tamanho de cristalito e *micro-strain*, o método de Williamson-Hall emprega o algoritmo de Scherrer na definição de β_{TOT} :

$$\beta_{TOT} = \beta_T + \beta_\eta$$

Fazendo uso das equações 3.1 e 3.2, obtêm-se

$$\beta_{TOT} = \frac{k\lambda}{T_{MC} \cos \vartheta} + 4\eta \tan \vartheta$$

Multiplicando-se ambos os lados por $\cos \vartheta$:

$$\beta_{TOT} \cos \vartheta = \frac{k\lambda}{T_{MC}} + 4\eta \sin \vartheta$$

Dessa forma, plotando-se $\beta_{TOT} \cos \vartheta$ por $4 \sin \vartheta$, Figura 3.5, obtêm-se uma reta na qual o coeficiente angular η é o próprio *micro-strain* e T_{MC} (tamanho médio de cristalito) pode ser obtido a partir do coeficiente linear da reta.

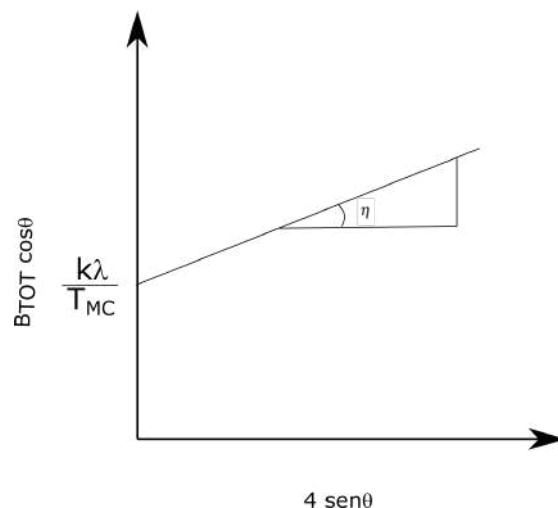


Figura 3.5: Curva de Williamson Hall para determinação de tamanho de cristalito e *micro-strain*. O coeficiente angular η está diretamente associado ao *micro-strain*, enquanto, a partir do valor do coeficiente linear, pode-se determinar o tamanho de cristalito através da expressão $\frac{k\lambda}{T_{MC}}$.

3.2 Moagem em altas energias

Em meados da década de 1960, John Benjamin e colaboradores, no Laboratório de Pesquisa Paul D. Merica, desenvolveram o processo que hoje é conhecido como moagem em altas energias, uma consequência de uma série de tentativas voltadas à produção de uma liga de níquel para aplicações em turbinas à gás. A moagem em altas energias, é um processo que consiste em repetidas fragmentações e soldagens de partículas (dispostas previamente em um vaso de moagem em conjunto com esferas de alta dureza) submetidas a movimentos altamente energéticos a partir da rotação do vaso de moagem. O método tem sido destaque em rotas de síntese de uma grande variedade de compostos [15].

O processo de moagem em altas energias parte da mistura, observando-se a devida estequiometria, dos pós precursores. Reservada no vaso de moagem (cadinho) em conjunto com esferas de aço, a mistura é levada ao moinho, no qual é submetida a movimentos energéticos por uma determinada quantidade de tempo, característico da rota de síntese de cada material, até que as partículas do pó resultante tenham proporções semelhantes (geométrica e estequiometricamente). No decorrer do processo de moagem, as partículas que constituem o pó são, repetidamente, achatadas, soldadas, fraturadas e soldadas novamente. Em cada colisão, as partículas que se encontram entre elas são deformadas (Figura 3.6), o que, associado ao aumento da temperatura do sistema, subseção 3.2.5, torna os processos de solda mais susceptíveis, o que promove um aumento médio no tamanho das partículas residuais. Nessa etapa do processo essas partículas são compostas por diferentes camadas dos precursores. Conforme as colisões ocorrem as partículas tornam-se enrijecidas. Nesse estágio há o predomínio dos processos de fratura em detrimento dos processos de solda e a estrutura das partículas é aprimorada. O estado

de equilíbrio é atingido quando a razão entre os processos de solda e fratura se aproxima da unidade (Figura 3.7). Nessa fase as partículas possuem um tamanho médio, dispõem do grau máximo de dureza devido ao *micro-strain* acumulado e sua composição obedece a proporção na qual os elementos (pós precursores) foram mesclados [15].

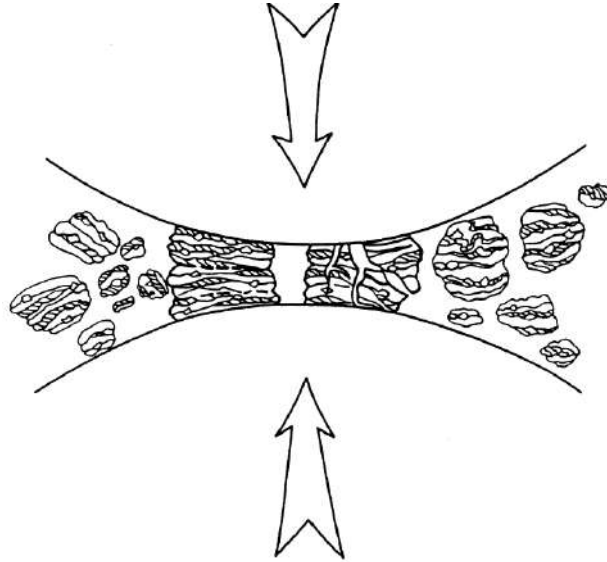


Figura 3.6: Representação de uma colisão entre duas esferas durante o processo de moagem em altas energias. Adaptado da referência [15]

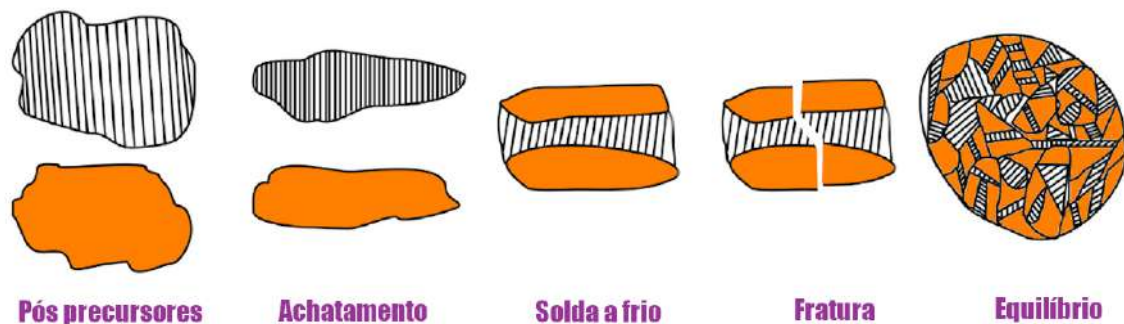


Figura 3.7: Representação dos estágios do processo de moagem em altas energias. Os processos de achatamento, soldas a frio, e fraturas são repetidos até que o equilíbrio, caracterizado por partículas morfologicamente semelhantes, seja alcançado. Adaptado da referência [15]

O processo de moagem em altas energias exige, com o propósito de se atingir o produto desejado, a otimização de parâmetros de moagem, tais como o tipo de moinho, a velocidade de moagem, o tempo de moagem e a razão entre a massa da amostra e a massa das esferas, entre outros.

3.2.1 Tipo de moinho

Existem uma série de tipos de moinho disponíveis no mercado. As maiores diferenças entre esses equipamentos estão associadas à quantidade de amostra que pode ser moída, a velocidade de moagem, a temperatura atingida durante o processo de moagem e o grau de contaminação ao qual a amostra é submetida. O moinho planetário (empregado nesse trabalho) recebe esse nome devido ao percurso efetuado pelo vaso de moagem em seu interior, isto é, o vaso é submetido ao movimento de rotação em seu próprio eixo, desse modo a força centrífuga associada a rotação do vaso e do suporte no qual o mesmo é fixado age nas esferas que passam a se movimentar dentro do vaso, colidindo-se com as partículas da amostra, transferindo energia as mesmas [15].

3.2.2 Velocidade de moagem

A velocidade de moagem está intrinsecamente relacionada à transferência de energia das esferas para a amostra, entretanto, fatores como o design do moinho são parâmetros essenciais a serem considerados quando se determina a velocidade de moagem para um efetivo processo de síntese. Dessa maneira, existem velocidades críticas nas quais as esferas, dentro do vaso de moagem, por ação das forças centrífugas envolvidas, se agruparão nas paredes do recipiente, não interagindo da maneira devida com partículas que constituem a amostra a ser moída. Um outro fator a ser examinado é a temperatura atingida pelo vaso de moagem quando submetido a uma alta velocidade de rotação, pois em alguns casos a elevada temperatura resulta na decomposição de fases metaestáveis, desejadas como parte do processo, além de ser um possível elemento responsável pela contaminação do pó. A velocidade de moagem também está associada a parâmetros estruturais observados em amostras submetidas ao processo de moagem, ou seja, diferentes graus de energia afetam a constituição final do pó [15].

3.2.3 Tempo de moagem

O tempo de moagem está intimamente relacionado a outros parâmetros, todavia, é o mais relevante para um processo de síntese efetivo. Em geral, um tempo de moagem ideal (inerentes a cada tipo de amostra) é definido com o intuito de ser suficiente para que haja o equilíbrio entre os processos de fratura e solda que ocorrem entre as partículas no interior do vaso de moagem, de maneira a atingir a homogeneidade. É essencial evidenciar que o tempo de moagem também está associado a nível de contaminação da amostra, dessa maneira é importante que o tempo ideal seja respeitado para que a amostra não seja, eventualmente, afetada negativamente [15].

3.2.4 Razão entre a massa da amostra e a massa das esferas

A razão entre a massa da amostra e a massa das esferas é um dos principais parâmetros no processo de moagem. Uma das consequências da escolha dessa razão é o tempo de moagem, de maneira que, quanto maior razão (para um mesmo tamanho de esferas), menor é o tempo

necessário. Isso se deve a duas razões: o número de colisões por unidade de tempo sofre incrementos quando há aumento na razão entre a massa da amostra e massa das esferas o que implica em acréscimos na energia transferida para as partículas da amostra e, além disso, o aumento do número de colisões também provoca elevações na temperatura (maior energia transferida, maior calor gerado) [15].

3.2.5 Temperatura

Durante um ciclo de moagem, devido as colisões entre as esferas e aos choques com a parede do recipiente de moagem, parte da energia cinética do sistema se transforma em calor. Não obstante, processos exotérmicos também contribuem para o aumento da temperatura do sistema, a ponto de, em certos casos, ocorrer uma variação de cerca de 60 °C em 20 minutos de moagem. A temperatura elevada tem um papel crucial no processo de solda a frio que culmina na aglomeração e, conseqüentemente, no aumento do tamanho das partículas. Por outro lado, uma temperatura baixa implica na diminuição dos processos de solda a frio, resultando na diminuição do tamanho das mesmas. Altas temperaturas de moagem também implicam, como já foi reportado em trabalhos anteriores, na diminuição do *micro-strain* da amostra [15, 16].

3.3 Criomoagem

O processo de criomoagem, nas últimas duas décadas, tem se tornado uma importante ferramenta em rotas de síntese, tanto em trabalhos acadêmicos quanto em atividades industriais, agrícolas, biomédicas e ligadas ao meio ambiente (Figura 3.8), cujo principal objetivo é a redução do tamanho de partículas e a prevenção da decomposição de materiais sensíveis à altas temperaturas. Certos fatores, tais como: custo do processo, impacto ambiental envolvido (considerada ambientalmente amigável ¹ por fazer uso de nitrogênio ou argônio, não tóxicos), maior produtividade e menor contaminação associada a velocidade de refinamento das partículas sujeitadas a criomoagem, são alguns dos maiores atrativos desse procedimento. Na esfera científica, a moagem em temperaturas criogênicas têm sido reportada como responsável pelo predomínio dos processos de fratura em detrimento dos processos de solda, esmorecimento da oxidação e contaminação de amostras, o que culmina em um rápido refinamento dos grãos que constituem

¹Para que um processo de síntese seja considerado ambientalmente amigável é necessário que algumas condições sejam satisfeitas, entre elas [16]:

- Não ser uma fonte de resíduos tóxicos;
- Ser capaz de produzir nanomateriais em escala superior a outros processos;
- Não fazer uso de produtos químicos durante o processo de síntese;
- Elevado custo benefício;
- Capaz de beneficiar resíduos em larga escala.

a amostra. Por outro lado, na esfera industrial, a criomoagem tem sido extensivamente usada como uma maneira de preservar o aroma de produtos e na síntese de medicamentos [16].

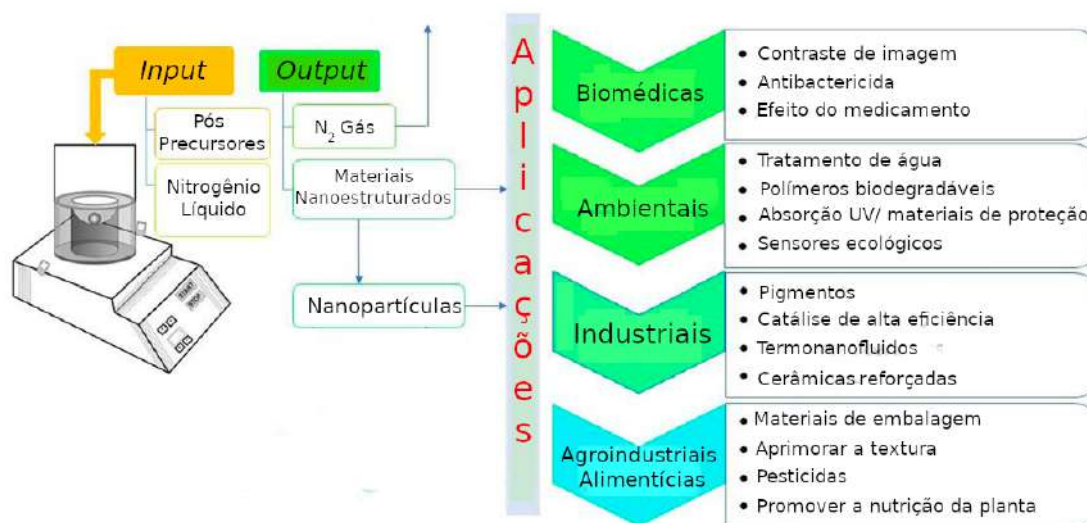


Figura 3.8: Representação do ciclo de vida de produtos criomoídos e suas aplicações. O processo de moagem criogênica é responsável pela amorfização (total ou parcial) de medicamentos, acelerando sua dissolução e, conseqüentemente, os efeitos dos medicamentos. Adaptado da referência [16].

O resfriamento de materiais seguido pelo processo de moagem é um método eficaz para torná-los quebradiços e frágeis. A palavra "crio" vem do idioma grego, seu significado remete à baixas temperaturas. Desse modo a criomogem caracteriza-se como um método de moagem em temperaturas criogênicas, sendo um valioso recurso quando se tem como objetivo obter nanomateriais² por intermédio da transferência de energia das esferas utilizadas para a amostra, contudo esta transferência de energia acaba, inevitavelmente, conduzindo ao aumento da temperatura do sistema submetido à criomoagem, semelhante ao perfil de temperatura apresentado na Figura 3.9, no qual, inicialmente, o conjunto vaso de moagem/esferas encontra-se à temperatura ambiente, sendo, posteriormente submetido a um resfriamento, por cerca de 30 minutos, com o uso de nitrogênio líquido, como ilustra o gráfico 3.9a. Em seguida a criomoagem se inicia. Percebe-se um aumento de temperatura de cerca de 4 K após 15 minutos de criomoagem. Em seguida, por cerca de 5 minutos, nitrogênio é novamente inserido no recipiente para criomoagem. Passados os cinco minutos, isto é, após o segundo resfriamento, um outro ciclo de criomoagem se inicia. Esse mesmo passo a passo é repetido sucessivamente até que os cinco ciclos de criomoagem sejam realizados, como ilustrado pela gráfico 3.9b. Nesse contexto, observa-se também que os incrementos na temperatura do sistema variam de acordo com o tipo de esferas utilizada no processo de moagem. A Figura 3.10 traz uma comparação entre as

²A criomoagem leva a supressão de processos de solda a frio (que ocorrem em temperaturas elevadas nas moagens em altas energias) diminuindo as aglomerações e os tamanhos das partículas.

diferentes variações de temperatura de um vaso de moagem preenchido por cinquenta esferas de cinco diferentes massas. Observa-se que conforme a massa das esferas aumenta, maior é a variação de temperatura; fato esse associado à energia cinética transportada por cada tipo de esfera, diretamente proporcional à massa, que por conta das colisões, converte-se em energia térmica,

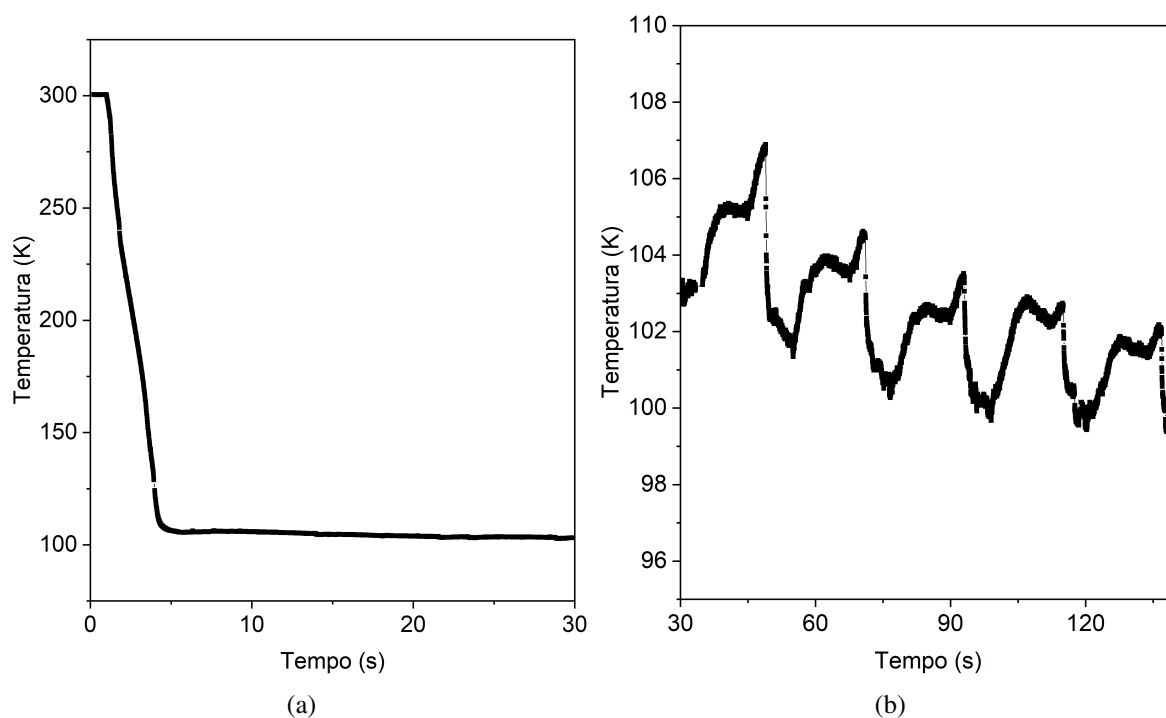


Figura 3.9: Perfis de temperatura obtidos a partir de cinco ciclos de moagens à temperaturas criogênicas com 50 esferas de aço cromo de massa igual a 0,1109 g contidas em um vaso de moagem inserido em um recipiente adaptado para criomoagem (veja seção 4.1.2).

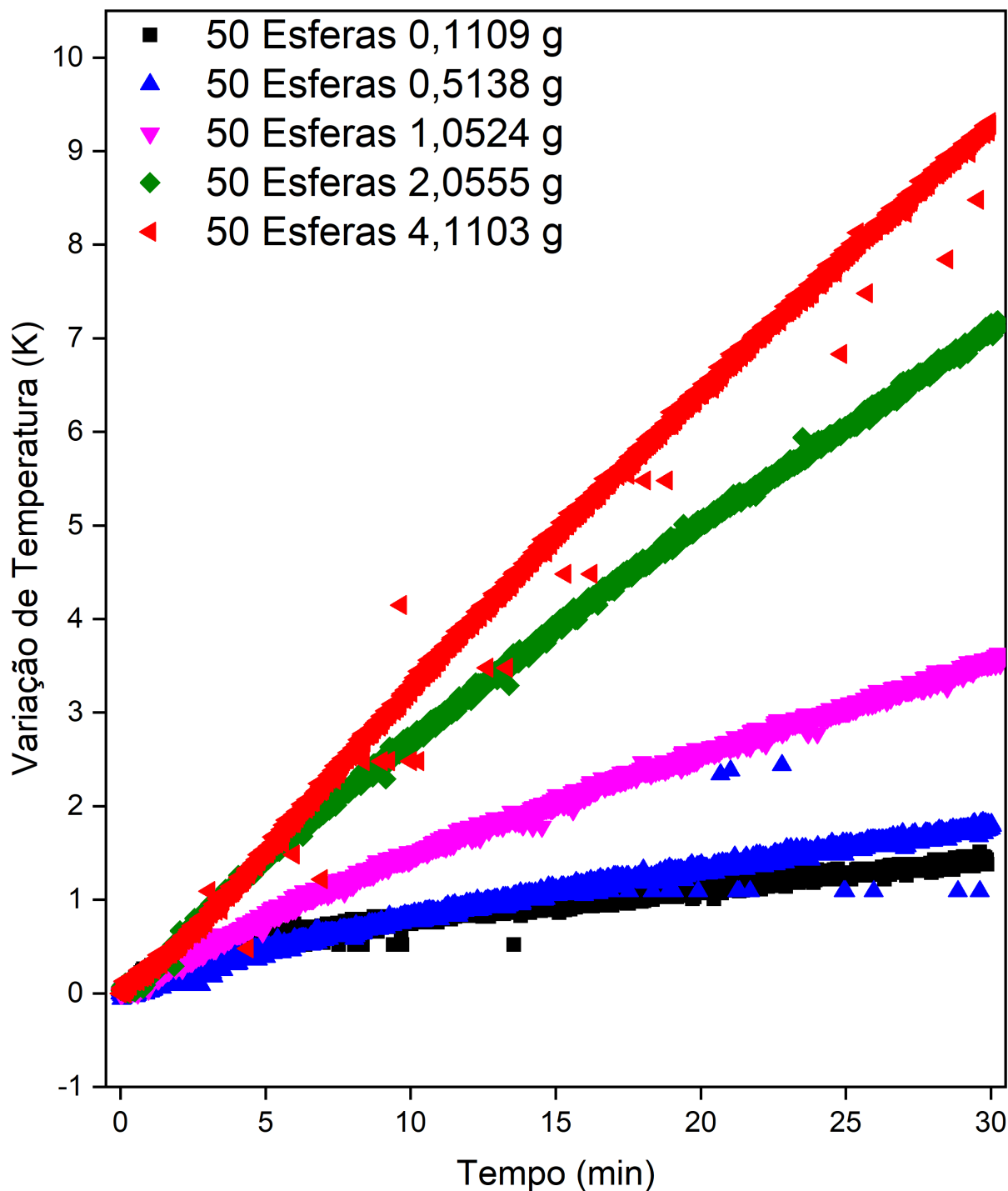


Figura 3.10: Perfis de variação da temperatura em função do tempo de moagem do vaso de moagem utilizado no decorrer do trabalho, preenchido por 50 esferas de diferentes massas. Os dados foram coletados partindo-se da temperatura ambiente.

A nanocristalização de materiais metálicos, por exemplo, a partir do emprego da técnica de moagem, encontra problemas relevantes, em particular, a contaminação do pó moído (o processo de nanocristalização, quando efetuado a partir da moagem em altas energias, requer um tempo elevado; durante esse período, por conta dos constantes choques que ocorrem no interior do recipiente de moagem, partículas provenientes das esferas de moagem e do recipiente

podem acabar se separando e se incorporando ao pó moído) e a oxidação de partículas metálicas em temperaturas elevadas. Todavia, a nanoestruturação em temperaturas criogênicas, além de corroborar para a diminuição da oxidação de partículas metálicas, ocorre de maneira muito mais rápida, o que, como resultado, implica na diminuição dos níveis de contaminação do pó moído. Também relacionado a supressão da recuperação dinâmica (processo que inibe os deslocamentos provenientes das deformações plásticas durante o processo de moagem na rede cristalina dos materiais) em baixas temperaturas, os defeitos causados na rede cristalina durante o processo de criomagem são responsáveis pelo aumento do *micro-strain*, i.e, deformações na rede cristalina das partículas .

3.4 Modelo de Burgio

O modelo de Burgio [63] é um conhecido modelo utilizado para relacionar os parâmetros de moagem à energia transferida para amostras, através da expressão:

$$W = Pt \quad (3.3)$$

onde W é a energia transferida pelo moinho ao sistema (amostra) durante o tempo t de moagem e P o poder de moagem, definido como:

$$P = -\frac{1}{2\pi}(1-\varphi)KK_a n m_b (w_p - w_v) \left(\frac{w_v^3 (r_v - d_b/2)}{w_p} + w_v w_p r_p \right) (r_v - d_b/2) \quad (3.4)$$

onde φ é o grau de preenchimento do cadinho, K um parâmetro relativo à geometria das esferas, K_a está relacionado à elasticidade das colisões, n é o número de esferas utilizadas, m_b a massa das esferas, w_p e w_v são as velocidades angulares de rotação do disco do moinho e do cadinho, respectivamente, r_v o raio do cadinho, d_b o diâmetro das esferas e r_p a distância entre o centro do cadinho ao centro do disco de rotação do moinho. Portanto, esse modelo tem sido utilizado para se investigar os efeitos, não muito discutidos, dos parâmetros de moagem associados às características do próprio equipamento de moagem, bem como do tipo de esferas utilizadas, que relevam-se de grande interesse em processos de moagem nos quais os produtos finais apresentam grande dependência das condições de moagem empregadas [64], bem como no estudo de processos mecanoquímicos nos quais o tempo de ignição (*ignition time*) depende da quantidade de energia transferida para amostra analisada, a qual está intimamente associada aos parâmetros compreendidos pelo modelo [65].

3.5 Magnetometria de amostra vibrante - VSM

Na primeira metade do século XIX Michael Faraday descreveu o resultado de uma série de experimentos relacionado a fenômenos eletromagnéticos. Entre eles, três que podem ser

descritos da seguinte maneira:

- Ao deslocar uma espira de fio através de um campo magnético, uma corrente a atravessou;
- Ao movimentar um ímã próximo de uma espira de fio em repouso, uma corrente passou pela espira;
- Ao variar a intensidade do campo magnético, novamente uma corrente atravessou a espira.

Faraday, à luz desses resultados, concluiu que: um campo magnético que varia no tempo induz um campo elétrico (lei de Faraday). O campo elétrico induzido é causador da FEM que é responsável pela corrente nos experimentos [66].

Usualmente os métodos utilizados para estimar momentos magnéticos podem ser divididos em três categorias cujos principais parâmetros são: força magnética, indução (ambas indiretas) e medidas diretas de propriedades magnéticas. Apesar de limitadas (requerem um conhecimento prévio de propriedades da amostra estudada), as formas indiretas são capazes de realizar medidas de muita precisão. A magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* - VSM) é uma técnica de particular relevância quando se tem como objetivo estudar as propriedades magnéticas de materiais. O VSM, exemplificado na Figura 3.11, é constituído por: bobinas coletoras (1), bobina geradora de campo externo (2), auto-falante (3) e haste rígida (4). Com a amostra devidamente posicionada na extremidade da haste rígida, que é acoplada em um auto-falante, essa começa a vibrar em uma determinada frequência. O campo magnético DC, proveniente da bobina geradora de campo externo, propagasse perpendicularmente à direção de vibração da amostra. Dessa maneira, os momentos de dipolo magnético da amostra reagem à ação do campo magnético orientando-se conforme a ordem magnética da mesma. O campo magnético, originado pela orientação dos momentos de dipolo da amostra, que está em constante movimento na haste rígida, induz, pelo mecanismo descrito na lei de Faraday, uma FEM nas bobinas coletoras [17,67].

Em geral, o cálculo do campo elétrico induzido nas bobinas coletoras não é trivial por conta da geometria do equipamento. Uma das maneiras de se contornar essa questão envolve o uso de amostras padrão, como o níquel, as quais possuem valores de magnetização conhecidos. Assim sendo, para um dado valor de magnetização de uma amostra padrão, de massa conhecida, uma certa FEM é induzida nas bobinas coletoras. Conhecendo-se esta relação, e também a massa da amostra a ser estudada, sua magnetização pode ser calculada a partir de uma regra de proporções.

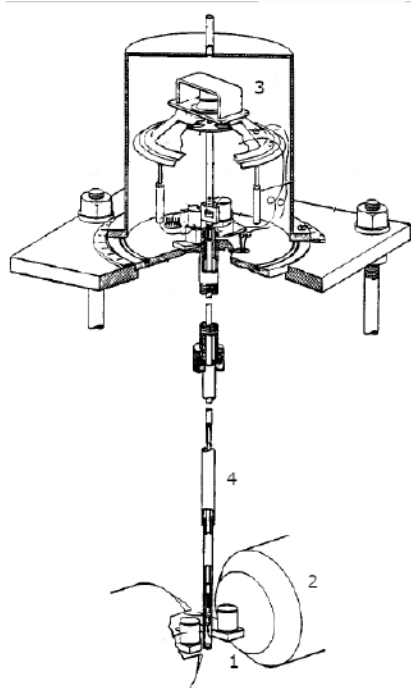


Figura 3.11: Representação esquemática de um VSM. Os componentes 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, bobinas coletoras, bobina geradora de campo externo, auto-falante e haste rígida. Adaptado da referência [17].

3.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura, ilustrado na Figura 3.12, é um equipamento capaz de gerar imagens de grande magnificação com potencial de fornecer detalhes do tamanho, geometria, composição, cristalografia e outras propriedades físicas e químicas de nível microscópico. O desenvolvimento do microscópio eletrônico de varredura teve início na segunda metade da década de 30 do século passado, contudo, versões comerciais modernas do microscópio começaram a ser comercializadas apenas nas décadas de 50 e 60. O princípio fundamental de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na geração de um feixe de elétrons³, provenientes de uma fonte (em geral a fonte consiste de um filamento de tungstênio aquecido, contudo, nos dias atuais as fontes com emissão por campo, FEG, já se encontram bem difundidas), o qual é colimado pela ação de lentes e bobinas eletromagnéticas. Comumente o equipamento funciona em alto vácuo (pressões inferiores a 10^{-4} Pa) para que sejam evitadas interações entre elétrons envolvidos na medida e átomos ou moléculas de outras substâncias, que não da amostra. A interação do feixe de elétrons com a amostra a ser analisada resulta em dois tipos de elétrons: os i) elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* ou simplesmente BSEs), elétrons do feixe, submetidos a espalhamentos e deflexões por interações coulombianas com os átomos da amostra, emergem com energia muito semelhante à energia dos elétrons do feixe incidente e os ii) elétrons secundários (*secondary electrons* ou simplesmente SEs), os

³Os elétrons do feixe possuem entre 0,1 a 30keV de energia armazenada.

quais são ejetados dos átomos da superfície da amostra pelo ação dos elétrons incidentes, dispondo de uma quantidade de energia consideravelmente inferior a energia do feixe incidente⁴. Os elétrons expelidos são capturados, usualmente por detectores Everhart-Thornley, e seus sinais medidos, digitalizados, gravados e finalmente agregados, formando assim a imagem pretendida. Tons mais claros de cinza contidos em imagens formadas por elétrons retroespalhados estão intrinsecamente relacionados ao número atômico médio da região em análise. No caso de amostras isolantes, é importante que sejam revestidas por um material condutor, para que não ocorra o acúmulo de cargas na superfície do material, inviabilizando a obtenção da imagem. Para que diferentes características possam ser ressaltadas durante a obtenção de uma imagem no microscópio eletrônico de varredura, certos parâmetros podem ser otimizados. O diâmetro do feixe de elétrons, quando reduzido, deve resultar na obtenção de imagens com alta resolução; a elevação da corrente de elétrons tem o potencial de dar visibilidade a objetos de pouco contraste; alterações nas lentes do equipamento podem ser feitas para que a imagem passe a conter profundidade. Todavia, tais modificações na configuração do feixe também podem trazer consigo certos inconvenientes, tais como, diminuição do contraste, danos à resolução e redução na corrente do feixe, respectivamente [69].

Além dos elétrons resultantes da interação do feixe com a amostra, a partir da emissão de raios X característicos, compostos por fótons, podem ser feitas análises de identificação e quantificação de elementos presentes na amostra através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS)⁵ [69].

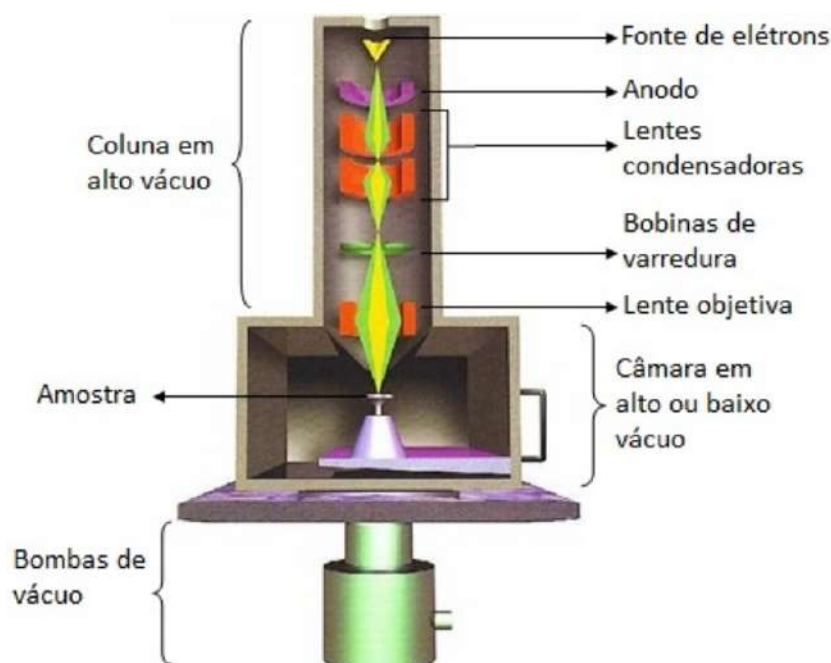


Figura 3.12: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado da referência [18].

⁴Elétrons secundários possuem energia abaixo de 50 eV [68].

⁵A intensidade da medida efetuada pelo EDS é proporcional a concentração de cada elemento contido na região analisada

4

Procedimentos Experimentais

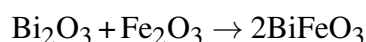
Neste capítulo serão apresentados os procedimentos adotados para síntese das amostras, bem como os principais aspectos das técnicas experimentais executadas. As etapas discutidas nas seções abaixo encontram-se resumidamente apresentadas no fluxograma da Figura 4.1 para uma melhor compreensão.

4.1 Obtenção do composto BiFeO_3

Com o intuito de simplificar o entendimento dos processos descritos no capítulo, a Figura 4.1 traz, de maneira resumida, os processos descritos nas seções 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5.

4.1.1 Preparação das amostras

A síntese do composto BiFeO_3 é resultado de uma série de etapas que envolvem o uso de um moinho planetário Retsch modelo PM100, vaso de moagem de aço VC-131 e esferas de aço cromo de 3 mm, além dos precursores Bi_2O_3 (pureza de 99,975%) e Fe_2O_3 (pureza de 99,945%). Em primeiro lugar as massas dos precursores foram medidas partindo-se da seguinte equação estequiométrica:



Após a aferição das massas, deu-se início ao processo de homogeneização dos pós precursores. Ambos foram dispostos em um almofariz (ágata) e amalgamados utilizando-se de um pistilo (ágata). A mistura resultante foi colocada em um vaso de moagem de aço VC-131 em conjunto com esferas de aço cromo de 3 mm na seguinte proporção: para cada grama de amostra foram usados 30 gramas de esferas [70].

Com o vaso de moagem devidamente selado em seu suporte no moinho planetário, o processo de moagem teve início. Ao todo, a mistura dos precursores foi moída por 12 horas efetivas a uma velocidade de 400 RPM, com intervalos de 10 minutos a cada 1 hora [70]. Em seguida, o

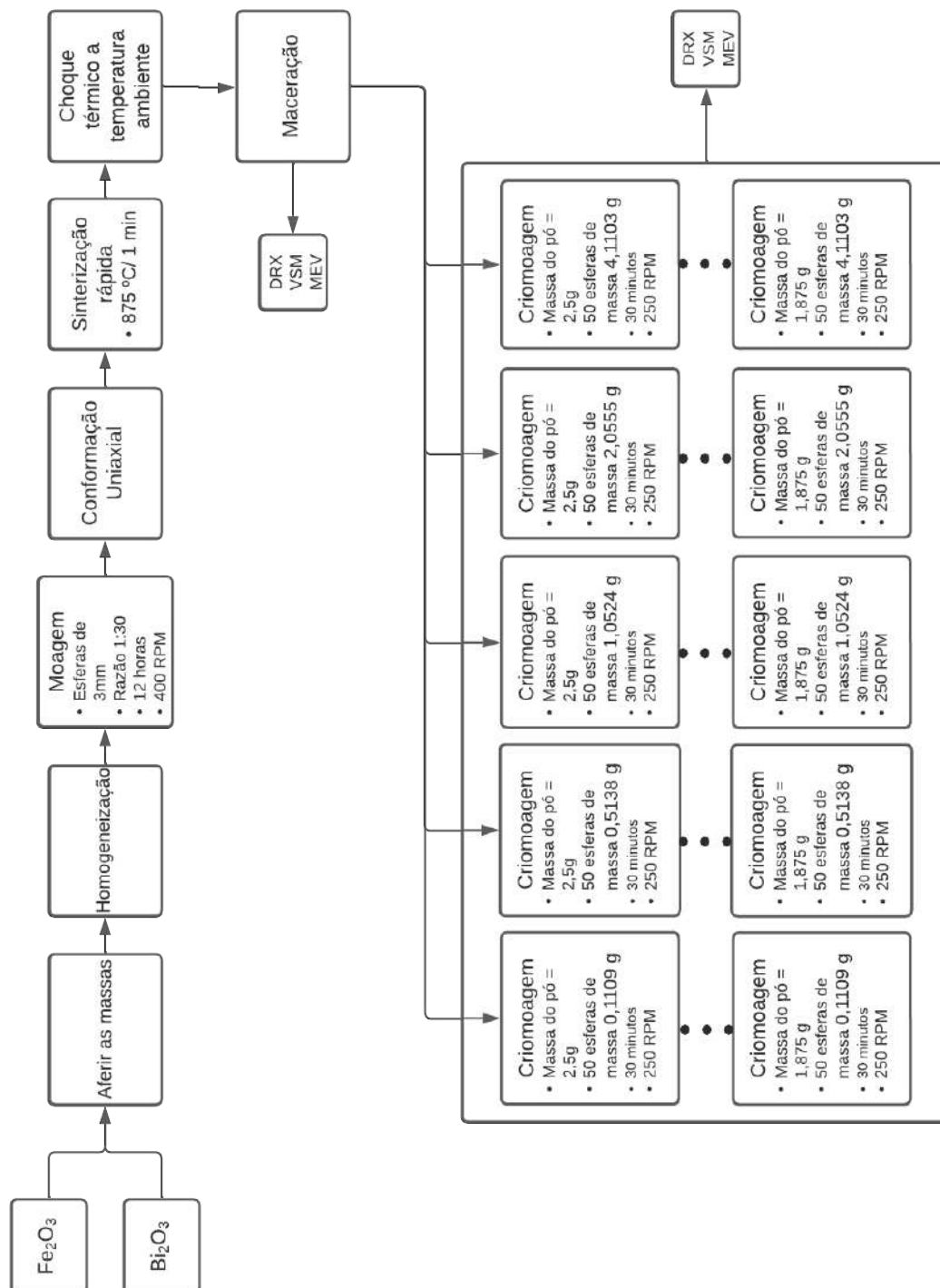


Figura 4.1: Fluxograma do processo de síntese das amostras estudadas. Os pós precursores Fe₂O₃ e Bi₂O₃, após serem apropriadamente pesados (considerando a devida estequiometria), foram homogeneizados com o auxílio de um pistilo e almofariz, ambos de ágata. Em seguida, o pó homogeneizado foi moído, juntamente com esferas de 3 mm (razão amostras-esferas = 1:30), por 12 horas efetivas à 400 RPM. O pó resultante dessa moagem foi conformado uniaxialmente, dando origem a pastilhas cilíndricas, as quais foram submetidas à sinterização rápida (taxa de aquecimento ≈ 55 °C/s) seguida de choque térmico. Essas pastilhas foram maceradas, novamente fazendo-se uso do pistilo e almofariz. O pó resultante dessa segunda maceração (denominado 0 min) foi submetido à ciclos de criomoagem com esferas de diferentes massas e diâmetros (0,1109 g (3 mm), 0,5138 g (5 mm), 1,0524 g (6,350 mm), 2,0555 g (7,938 mm) ou 4,1103 g (10 mm)). Os pós provenientes da criomoagem, bem como a amostra 0 min, foram submetidos à análises de difratometria de raios X (DRX), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

pó resultante foi raspado e conformado em pastilhas de 6 mm de diâmetro e aproximadamente 0,3 g de massa. Essas pastilhas foram submetidas à prensagem uniaxial e, posteriormente, a sinterização rápida seguida de choque térmico¹ com taxa de aquecimento aproximada de 55°C/s até 875°C, permanecendo nessa temperatura durante 1 minutos e sofrendo, posteriormente, um súbito resfriamento à temperatura ambiente (parâmetros escolhidos com base em [70]).

As pastilhas sinterizadas foram maceradas novamente com o auxílio do pistilo e almofariz e passaram por uma seleção através da técnica de difração de raios X, de maneira que neste trabalho foram utilizadas as amostras que menos apresentaram formação de fases secundárias, em outras palavras, a pior delas apresentou uma relação de intensidade do pico principal da fase secundária em relação ao pico principal do BFO de 4,34 %.

Caracterizações estruturais e magnéticas a partir das técnicas de difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para todo o conjunto de amostras.

4.1.2 Criomoagem

Os processos de criomoagem foram realizados em um vaso adaptado para o moinho Retsch PM-100 elaborado pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá. O vaso foi projetado através do programa *Autodesk Inventor* e impresso com plástico PLA². Em seu interior foram dispostos dois cilindros de isopor. O primeiro deles (maciço) ocupa o fundo do vaso e o segundo (oco) envolve a lateral do mesmo. A tampa do vaso, também projetada e impressa com plástico PLA, assiste um terceiro cilindro de isopor, idêntico ao primeiro, de tal maneira que o cadinho posicionado dentro do vaso é circundado por isopor de alta densidade para fins de isolamento térmico.

Uma massa de 2,5 g dos pós macerados que passaram por sinterização rápida seguida de choque térmico (S0), foi colocada em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com 50 esferas de aço cromo. As esferas possuíam 0,1109 g (e diâmetro) de: 3 mm, 0,5138 g (e diâmetro) de: 5 mm, 1,0524 g (e diâmetro) de: 6,350 mm, 2,0555 g (e diâmetro) de: 7,938 mm ou 4,1103 g (e diâmetro) de: 10 mm. Cada um dos conjuntos de amostras foi moído com apenas um tipo de esfera. O sistema vaso-esferas-amostra, selado hermeticamente, passou por um processo de resfriamento inserindo-se nitrogênio líquido no interior do vaso de PLA. Após cerca de 30 minutos de termalização, atingindo-se a temperatura de -166°C, a criomoagem foi iniciada, com velocidade de 250 RPM.

O tempo total de moagem de cada uma das amostra é dividido em períodos de 30 minutos³,

¹A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno tubular com um mecanismo de inserção de amostras acoplado, desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, garantindo a reprodutibilidade das amostras fabricadas, uma vez que os parâmetros utilizados tornam-se comuns a todas as amostras.

²PLA: *Polylactic acid*

³Houve duas exceções, as amostra que passaram pelo processo com esferas de 0,1109 g com tempos totais de criomoagem de 240 e 360 minutos, as quais passaram por ciclos de 120 minutos

o qual é subdividido em ciclos de 15 minutos para a reposição do nitrogênio. De maneira que o perfil de temperatura do processo caracteriza-se por um primeiro resfriamento, seguido de um aquecimento (primeiro ciclo de 15 minutos), um novo resfriamento (reposição do nitrogênio) e por último mais um aquecimento (segundo ciclo de 15 minutos). Ao todo, para cada conjunto de amostras, foram realizados seis processos de 30 minutos de criomoagem. A cada processo, 0,125g de amostra foram retirados do cadinho, de maneira que, em todos os casos, no último ciclo de criomoagem, restaram 1,875 g de amostra no cadinho de moagem. Com o objetivo de investigar a influência do tempo de moagem e da energia transferida pelas esferas à amostra, que é diretamente proporcional à massa das esferas, cada uma delas passou por análises estruturais e magnéticas.

4.1.3 Difractometria de raios X - DRX

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance com alvo de cobre (K_{α_1} , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e K_{α_2} , $\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), presente nas instalações do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), nas dependências da Universidade Estadual de Maringá. As medidas para identificação de fase e análises de Scherrer e Williamson Hall foram tomadas em modo contínuo com velocidade de varredura de $0,67^\circ/\text{min}$ no intervalo de 20° à 100° a temperatura ambiente. Elas foram conduzidas de maneira a se obter picos o mais bem definidos possível, afim de se calcular o tamanho de cristalito e o *micro-strain* do conjunto de amostras analisado.

4.1.4 Magnetometria de amostra vibrante - VSM

Investigações a respeito do comportamento das respostas magnéticas em função de um campo magnético aplicado às amostras estudadas foram executadas a partir do uso de um magnetômetro de amostra⁴ vibrante desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá.

A medida consiste na calibração do equipamento através de uma amostra de Níquel metálico puro, cuja resposta magnética é conhecida. Com o equipamento calibrado, a amostra a ser estudada é posta a oscilar, sob a presença de um campo magnético, a uma frequência de 45 Hz. Para um dado valor de campo, esperou-se cinco segundos para a estabilização do sinal e em seguida foram realizadas dez aquisições (1 por segundo). Posteriormente efetuou-se a média dessas aquisições. Em seguida, o valor do campo foi alterado, repetindo-se o procedimento anterior descrito. As análises foram conduzidas no intervalo de -15 kOe à 15 kOe.

⁴Uma descrição mais detalhada acerca do funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante encontra-se na seção 3.5.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As análises de caráter microestrutural foram feitas em um microscópico eletrônico de varredura FEI (Quanta 250) e microscópio de feixe de íons focalizado FEI (Scios) disponíveis no Complexo de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP - UEM). No preparo, os pós cerâmicos foram dispersos em acetona com auxílio de um sonicador de ponta durante aproximadamente 5 minutos. Em seguida, as soluções foram depositadas em porta amostras, *stubs*, metálicos sobre superfícies de mica. As pequenas porções de mica foram fixadas nos *stubs* fazendo-se uso de fitas condutivas de carbono. Com objetivo de impedir o isolamento elétrico do sistema uma fina camada de tungstênio foi depositada na mica (pelo processo denominado *sputtering*) contendo o pó diluído, já seco, afim de promover a condutividade superficial da amostra.

5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão expostos os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas das amostras obtidas, com o propósito de investigar a influência da massas das esferas nas propriedades físicas do composto BiFeO_3 criomoído.

5.1 Caracterizações estruturais

A técnica de sinterização rápida seguida de choque térmico, precedida pela homogeneização dos pós precursores utilizados, Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , e posterior moagem em altas energias por 12 horas efetivas, empregue, caracteriza-se pelo rápido aquecimento da amostra (taxa de aquecimento de $\approx 55^\circ\text{C/s}$), até a temperatura de 875°C , seguido de um súbito resfriamento à temperatura ambiente [4]. Desse modo, as temperaturas de formação de fases secundárias, presentes no diagrama de fases pseudobinário $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [11], são transpassadas, contribuindo para a obtenção de pós monofásicos [70]. A vista disso, a Figura 5.1 dispõe o perfil de difração de raios X da amostra 0 min (segundo ficha cristalográfica do banco de dados PFC, cartão número, 01-086-1518, de simetria rhomboedral e grupo espacial $R3c$), a qual não foi submetida à criomoagem. Embora tenham sido encontrados traços de fases secundárias identificadas como sendo os compostos Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, de acordo com as fichas cristalográficas do banco de dados PFC, cartões 01-076-0147 e 00-042-0201, respectivamente, a relação de intensidade do pico principal da fase secundária frente ao pico principal do BFO foi de 4,34 %. Em sequência, criomoagens com esferas de 0,1109 g (3 mm), 0,5138 g (5 mm), 1,0524 g (6,350 mm), 2,0555 g (7,938 mm) ou 4,1103 g (10 mm), dando origem aos conjuntos S1, S2, S3, S4 e S5, respectivamente (Tabela 5.1), foram realizadas, a partir de 0 min de criomoagem. As Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os difratogramas destes conjuntos de amostras.

De maneira geral, observa-se que a evolução dos perfis de difração caracterizam-se pelo alargamento dos picos de difração, de forma menos evidente ao se observar os resultados do conjunto S1, Figura 5.2, contudo facilmente discerníveis para os conjuntos S2, S3, S4 e S5, Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente. Além disso, observa-se o aparecimento de um pico

largo ao lado do pico (104), que se inicia ao redor de 25° , estendendo-se até aproximadamente 35° . O pico largo comentado pode ser observado com mais facilidade em amostras criomoídas com esferas de maior massa por tempos mais elevados de criomoagem, como é o caso do perfil de difração das amostras pertencentes aos conjuntos S3, S4 e S5, a partir de 150, 90 e 60 minutos de criomoagem, Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente. O aparecimento desse pico largo possivelmente está associado a um processo de amorfização das amostras de BiFeO_3 [23, 71], originário do excesso de energia transferida às amostras pelas esferas. De fato, ao comparar o difratograma de pós de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 homogeneizados (12h - moagem) conforme descrito no terceiro parágrafo da subseção 4.1.1, isto é, um pó amorfo, ao difratograma da amostra criomoída por 180 minutos do conjunto S5 (S5 - 180 min) e ao difratograma de 0 min, Figura 5.7, percebe-se que a posição angular em que se encontra o pico da amostra criomoída é a mesma que se observa na amostra apenas moída (amorfa). Em outras palavras, o pico principal da amostra amorfa coincide com o padrão de difração da amostra 0 min, dando origem ao padrão de difração observado em S5 - 180 min. Logo, infere-se que a amostra criomoída está passando por um processo de amorfização.

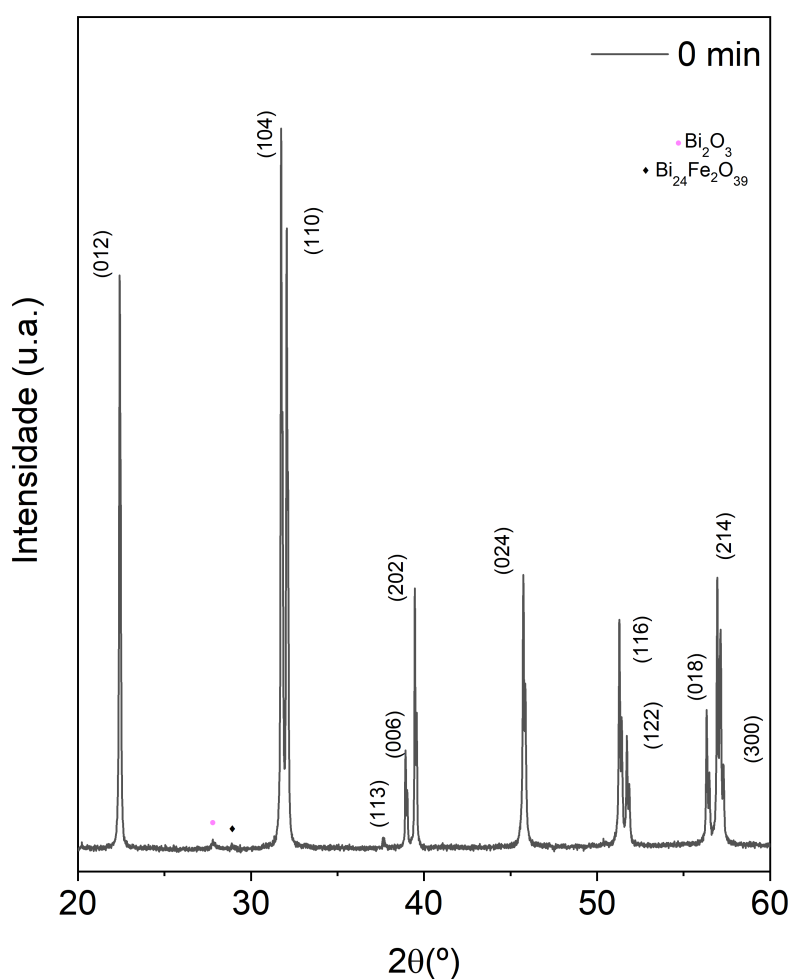


Figura 5.1: Perfil de difração de raios X da amostra de 0 min, a qual não foi submetida à criomoagem.

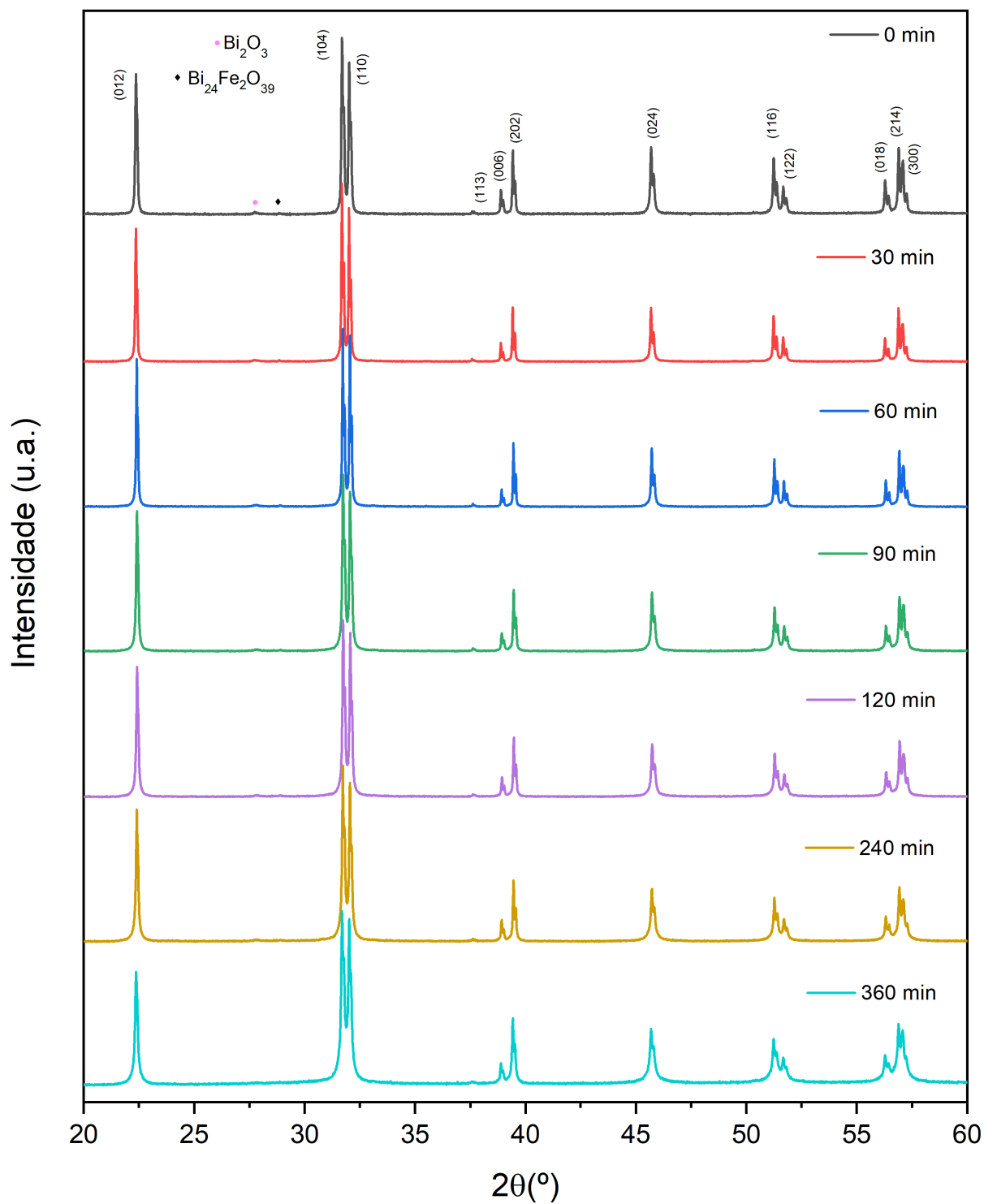


Figura 5.2: Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S1 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min e 360 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.

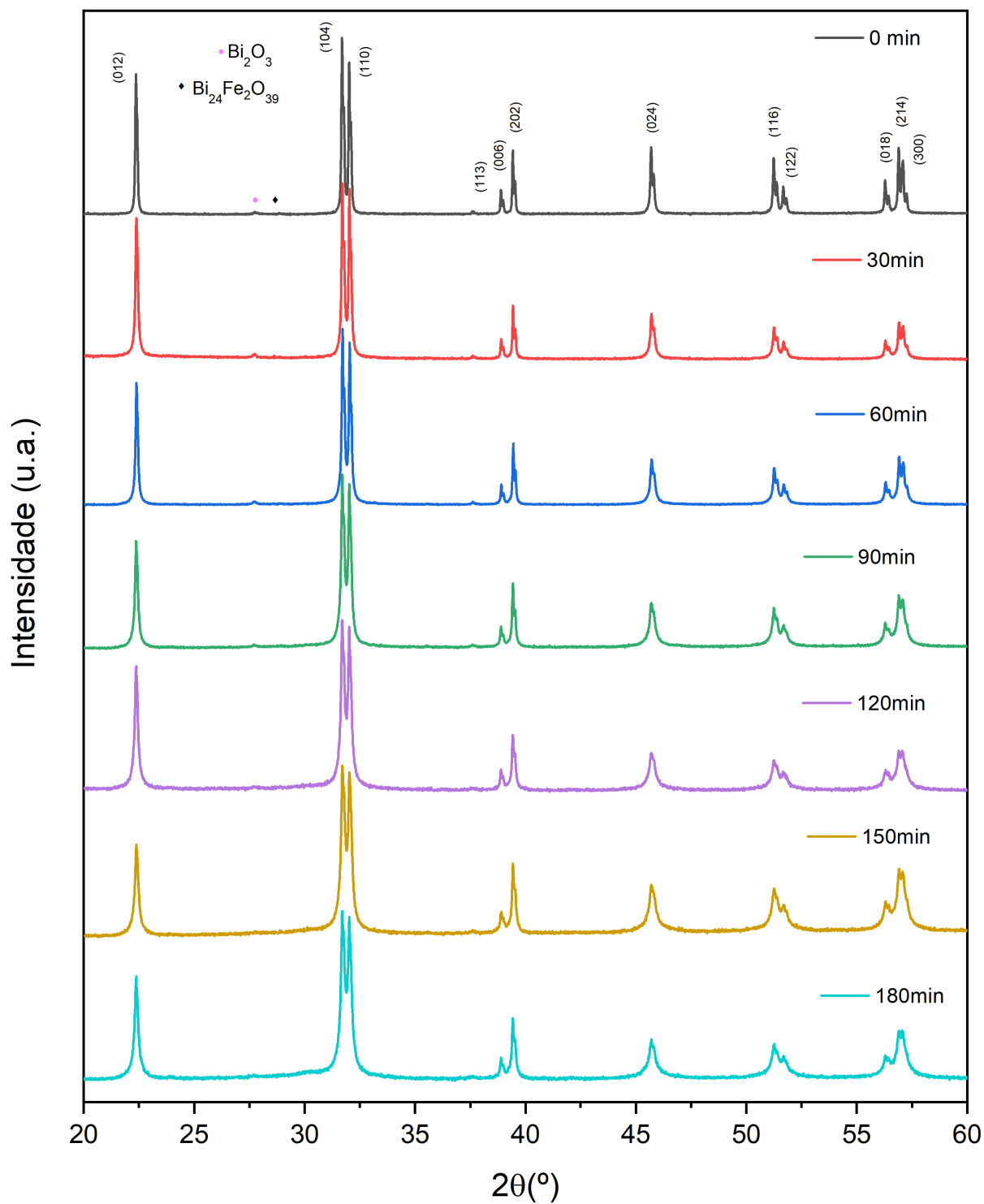


Figura 5.3: Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S2 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ de uma fonte de cobre.

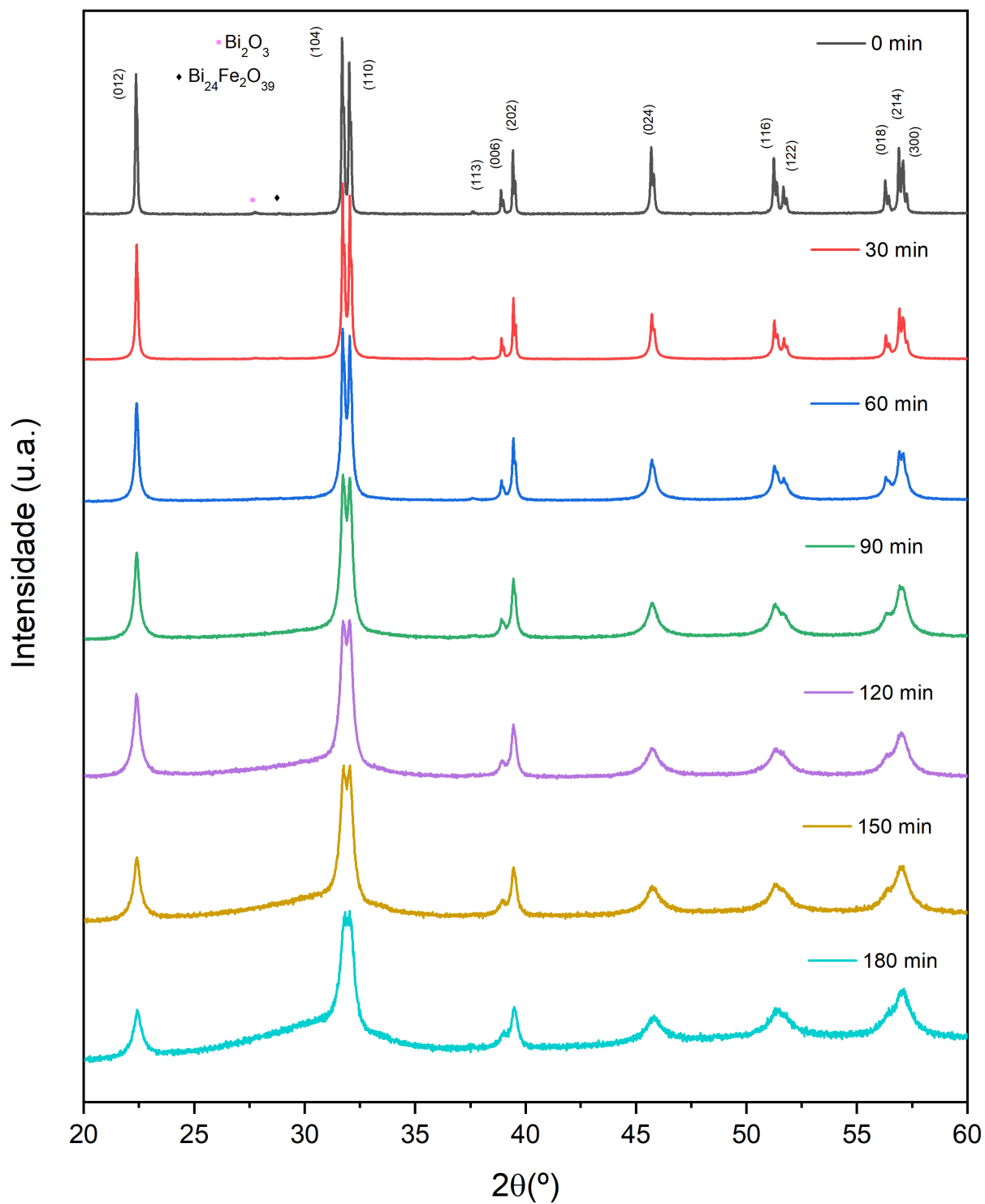


Figura 5.4: Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S3 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.

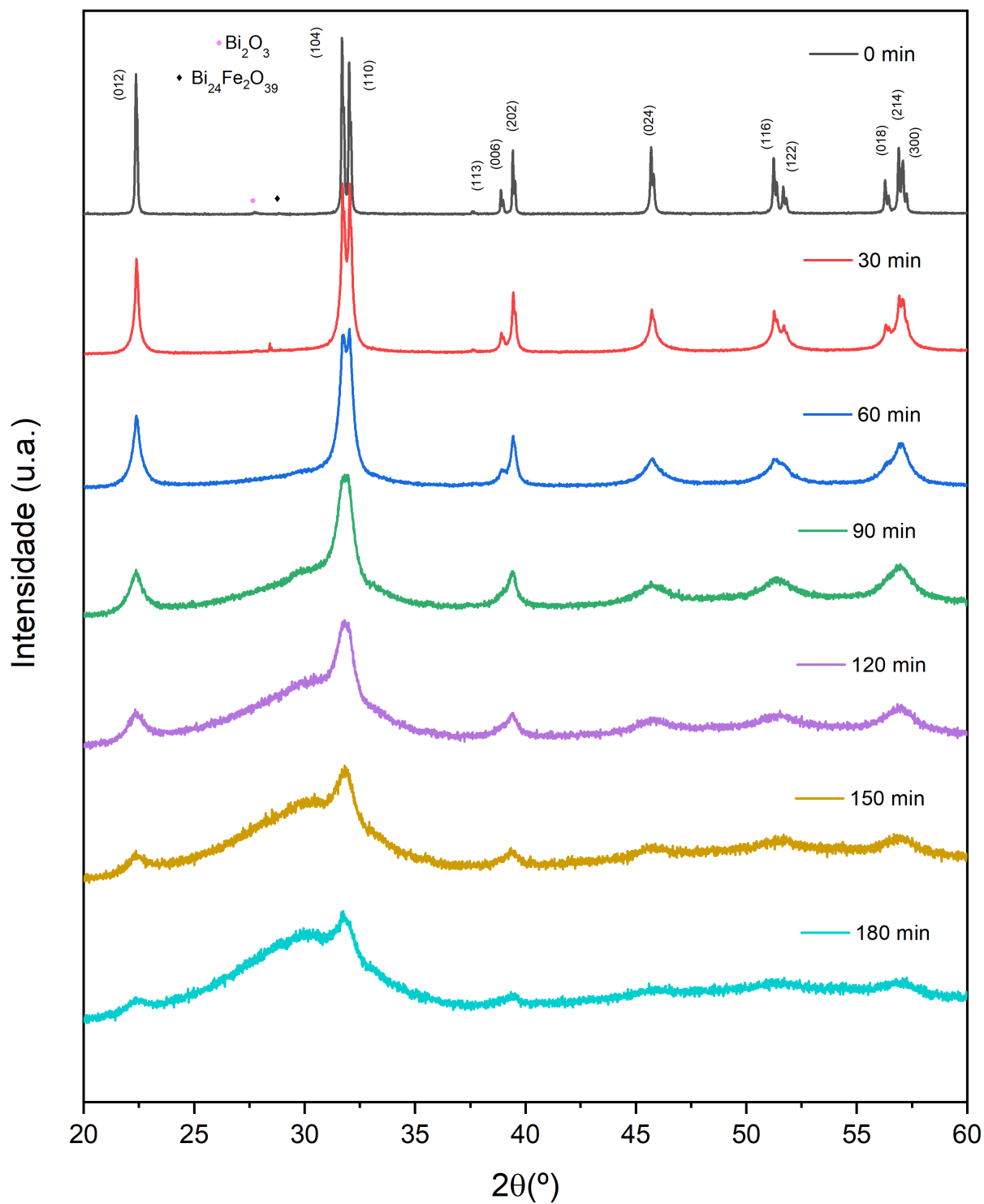


Figura 5.5: Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S4 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.

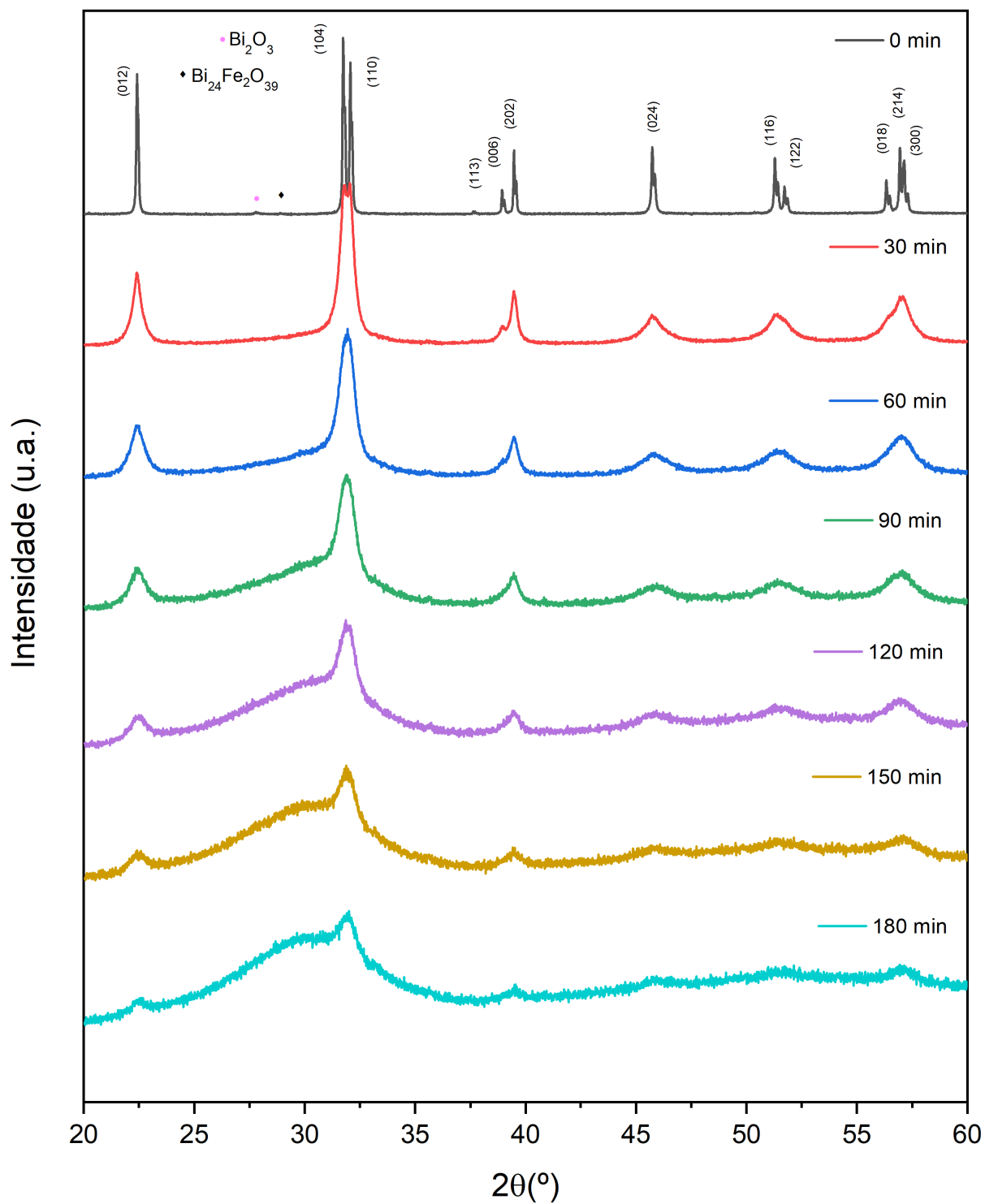


Figura 5.6: Perfil das difrações de raios X do conjunto de amostras S5 que passaram por ciclos de criomoagem de 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min e amostra pós sinterização (0 min). Dados coletados utilizando-se radiação K_{α_1} e K_{α_2} de uma fonte de cobre.

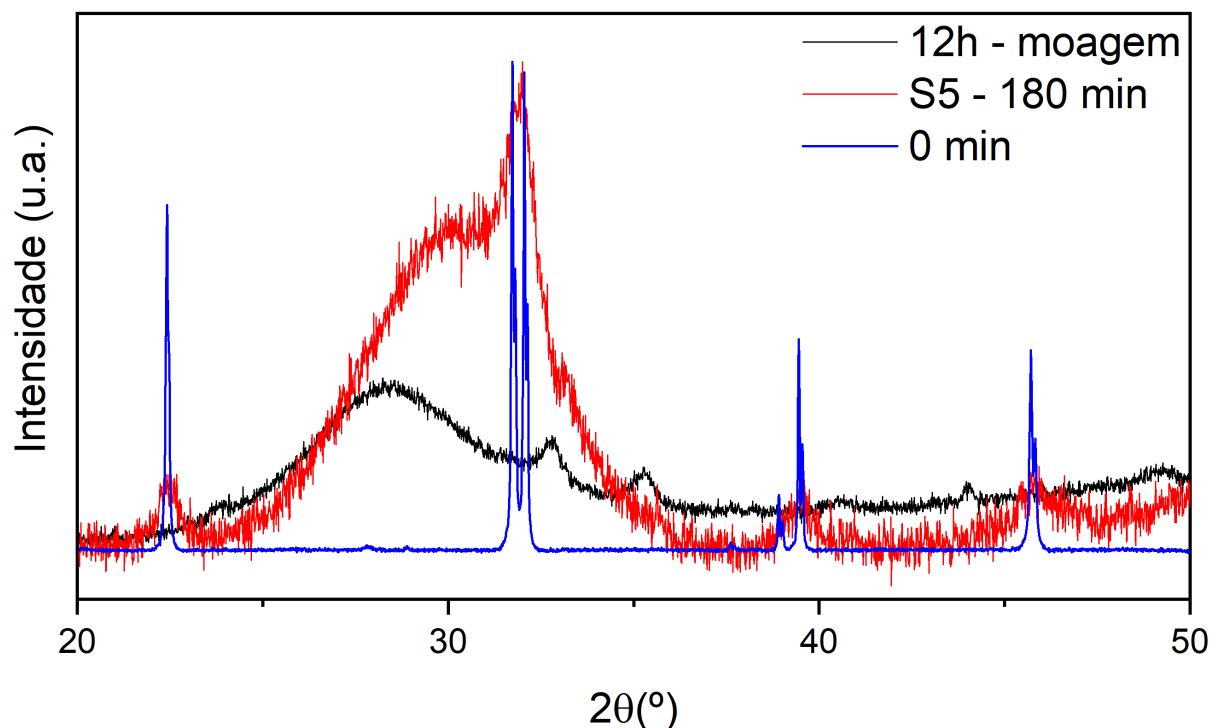


Figura 5.7: Perfil de difração da amostra criomoída por 180 minutos com esferas de 4,1103 g (S5 - 180 min), amostra 0 min e pó amorfo constituído dos precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , moído em temperatura ambiente por 12 horas efetivas conforme descrito na seção 4.1.1.

Tabela 5.1: Correlação entre características das esferas utilizadas e nomenclatura de cada um dos conjuntos de amostras analisadas. Dados de massa e diâmetro conforme dados do fornecedor.

Massa (g)	0,1109	0,5138	1,0524	2,0555	4,1103
Diâmetro (mm)	3	5	6,350	7,938	10
Nomenclatura adotada	S1	S2	S3	S4	S5

As Figuras 5.8a, 5.8b, 5.8c, 5.8d e 5.8e apresentam detalhadamente a evolução da largura à meia altura do pico (012)¹ de cada um dos conjuntos de amostras em relação ao tempo de criomoagem. Como discutido na seção 4.1.3, a largura dos picos de difração é influenciada por três fatores, o instrumento de medida, o tamanho médio de cristalito e as micro-deformações (*micro-strain*) presentes na amostra, de maneira que a diminuição do tamanho de cristalito está associada ao aumento do *micro-strain*² [72]. Isto posto, análises de Scherrer [73] foram realizadas com o objetivo de investigar a influência da rota de síntese adotada nas propriedades estruturais do composto. A Tabela 5.2 apresenta os valores, de largura à meia altura referentes ao pico (012), tamanho médio de cristalito e *micro-strain* para o conjunto de amostras criomoídas. A escolha do método de Scherrer justifica-se por conta da sobreposição dos picos

¹Dados normalizados e recentralizados.

²A introdução de defeitos, tais como discordâncias, também acarretam no aumento do *micro-strain* [23].

relativos as radiações K_{α_1} e K_{α_2} , bem como às características dos difratogramas concernentes ao conjunto de amostras S3, a partir dos 120 minutos de criomoagem, S4, a partir dos 90 minutos de criomoagem e S5, a partir dos 60 minutos de criomoagem, nos quais, pela presença do pico largo comentado anteriormente, que se intensifica a medida que o tempo de criomoagem avança, análises de Williamson Hall são sobremaneira dificultadas, inviabilizando comparações entre amostras do mesmo conjunto, isto é, crimoídas com esferas de mesma massa, e também com as demais.

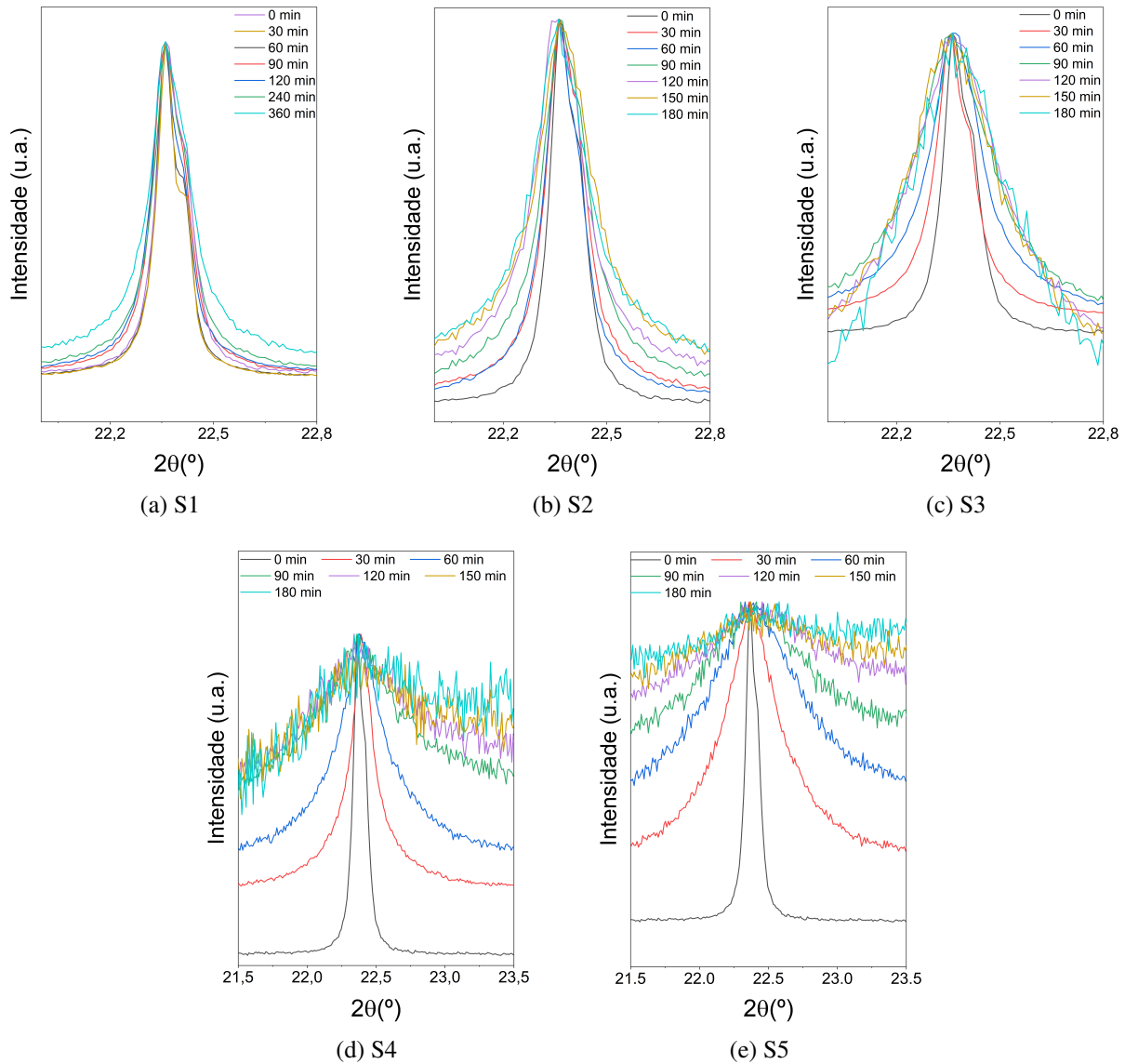


Figura 5.8: Evolução da largura à meia altura do pico 012 após intervalos de criomoagem. Dados normalizados em relação ap máximo do pico 012.

Tabela 5.2: Dados de largura à meia altura (FWHM) retirados do pico 012, tamanho médio de cristalito e micro-deformações (*micro-strain*) obtidos dos difratogramas das amostras do conjunto analisado a partir do método de Scherrer.

Tempo	S1			S2			S3			S4			S5		
	Cristalito (nm)	Micro-strain (%)	FWMH (012) (°)	Cristalito (nm)	Micro-strain (%)	FWMH (012) (°)	Cristalito (nm)	Micro-strain (%)	FWMH (012) (°)	Cristalito (nm)	Micro-strain (%)	FWMH (012) (°)	Cristalito (nm)	Micro-strain (%)	FWMH (012) (°)
0	144,29	0,20	0,10	144,29	0,20	0,10	144,29	0,20	0,10	144,29	0,20	0,10	144,29	0,20	0,10
30	158,40	0,18	0,09	108,14	0,25	0,12	96,61	0,26	0,13	52,22	0,43	0,20	18,59	1,05	0,48
60	157,75	0,19	0,10	102,41	0,26	0,13	58,16	0,39	0,18	23,16	0,86	0,39	11,35	1,66	0,76
90	144,21	0,20	0,10	74,36	0,33	0,16	34,26	0,61	0,28	11,90	1,59	0,72	9,98	1,88	0,85
120	127,94	0,22	0,11	65,50	0,36	0,17	26,57	0,76	0,35	10,00	1,87	0,85	9,83	1,90	0,87
150	-	-	-	55,53	0,41	0,19	24,68	0,81	0,37	10,50	1,79	0,81	10,22	1,83	0,84
180	-	-	-	54,49	0,41	0,19	19,57	1,00	0,46	10,21	1,84	0,84	13,28	1,43	0,65
240	116,78	0,23	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
360	90,58	0,28	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Notórias alterações no tamanho de cristalito e *micro-strain* do conjunto de amostras estudado podem ser percebidas. Comparando-se a amostra que não passou por nenhum ciclo de criomoagem (0 min) com as demais, percebemos que, em se tratando de tamanho de cristalito, houveram reduções de 37 %, 62 %, 86 %, 92 % e 90 %, considerando-se os resultados concernentes às amostras retiradas no último ciclo de criomoagem dos conjuntos S1, S2, S3, S4 e S5 respectivamente. Na prática, isso significa que a partir de uma amostra com 144,29 nm (tamanho de cristalito), através da criomoagem, foi possível se atingir valores que oscilaram ao redor de 10 nm para amostras dos conjuntos S4 e S5. Com relação ao *micro-strain* a diferença foi ainda maior, de modo que, as respectivas alterações foram: 39%, 104%, 395%, 808% e 609%. Com efeito, a Figura 5.9 apresenta, a evolução temporal da largura à meia altura do pico (012), *micro-strain* e tamanho de cristalito. Nela se observa, de modo global, o comportamento dessas três propriedades no decorrer dos ciclos de criomoagem. Nota-se que os conjuntos S1, S2 e S3, de maneira contrária ao conjunto S4, não apresentam uma tendência a saturação no processo de alteração na estrutura da amostra estudada. O conjunto S5, por sua vez, a partir dos 90 minutos, passa a apresentar uma diminuição nos valores de largura à meia altura e *micro-strain*, associados a um pequeno acréscimo no tamanho de cristalito, evidenciados por inflexões em seus respectivos gráficos, Figuras 5.9a, 5.9b e 5.9c. A determinação desses dados pode estar vinculada ao formato do pico (012) apresentado pelas amostras desse conjunto, uma vez que são picos de baixíssima intensidade, o que pode dissimular a informação necessária para se obter os dados de tamanho de cristalito e *micro-strain* através do método de Scherrer.

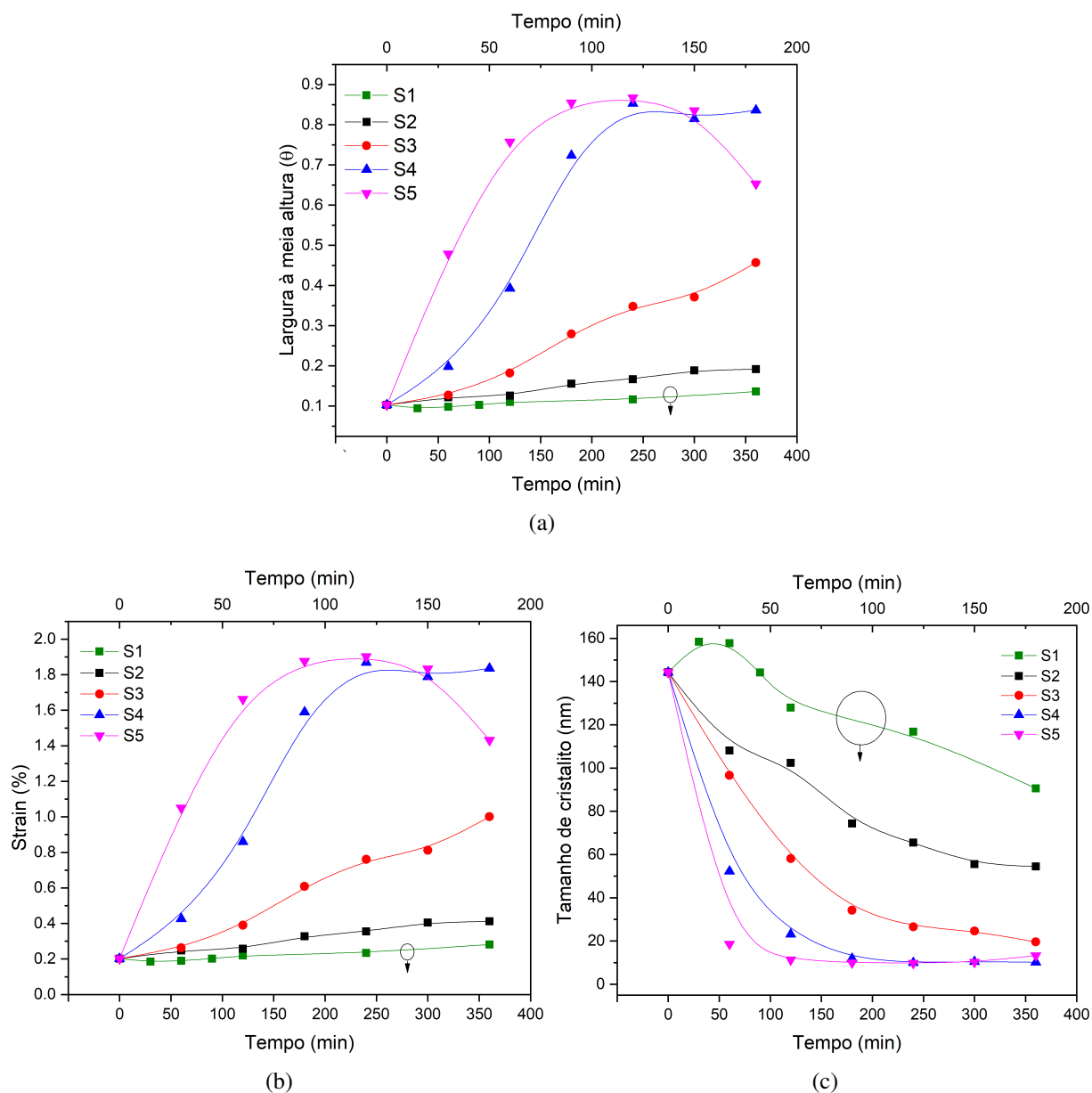
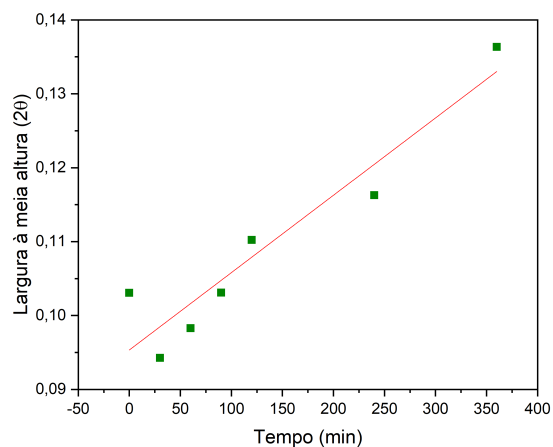


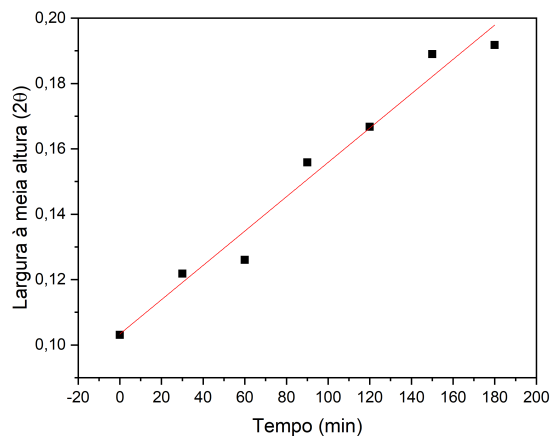
Figura 5.9: Evolução da largura à meia altura do pico (012) (a), *micro-strain* (b) e tamanho de cristalito (c) em função do tempo para o conjunto de amostras analisado. O eixo das abcissas inferior refere-se ao conjunto de amostras S1, enquanto o superior aos demais conjuntos de amostras.

Nesse contexto, efetuou-se a extrapolação linear para a variação da largura à meia altura até os respectivos pontos de saturação de cada conjunto de amostras. Os resultados estão na Figura 5.10. Aplicando-se a mesma ideia para o $(\text{tamanho de cristalito})^{-1}$ e micro-strain^3 pode-se estimar a taxa de variação dessas grandezas em termos do tempo de moagem.

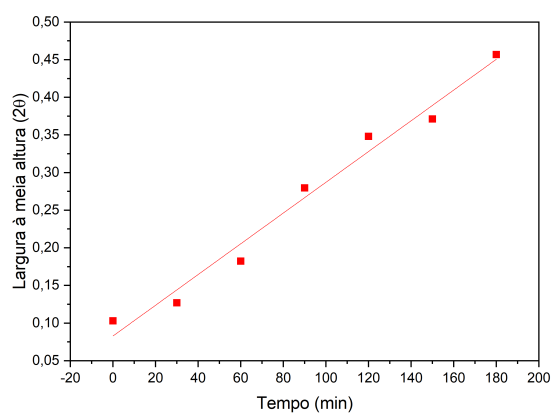
³Os gráficos encontram-se no apêndice B.



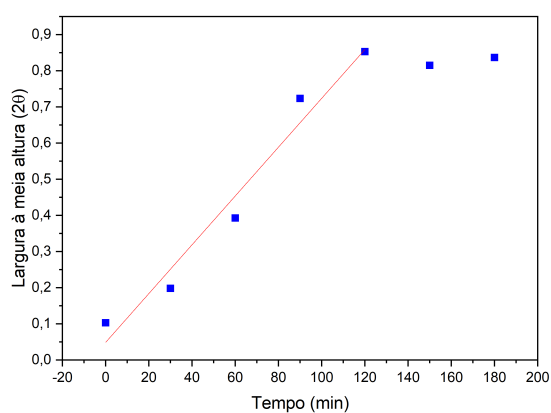
(a) S1



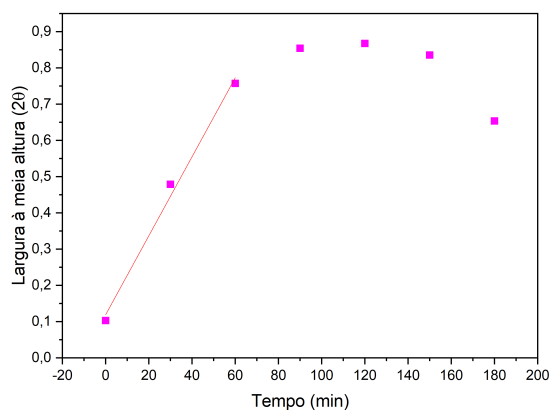
(b) S2



(c) S3



(d) S4



(e) S5

Figura 5.10: Ajuste linear dos dados de largura à meia altura.

Os valores dessas taxas de variação em função da massa das esferas utilizadas encontram-se dispostos nos gráficos contidos na Figura 5.11. O coeficiente angular do ajuste linear dos pontos relativos à taxa de variação do tamanho de cristalito é $(2,80 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto o coeficiente angular do ajuste linear dos pontos relativos à taxa de variação do *micro-strain* é $(4,78 \pm 0,2) \times 10^{-3} \% \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Isto posto, é possível inferir que a partir do uso, na criomoagem, de esferas com maior massa, menores valores de tamanho de cristalito, bem como

maiores valores de *micro-strain*, podem ser atingidos.

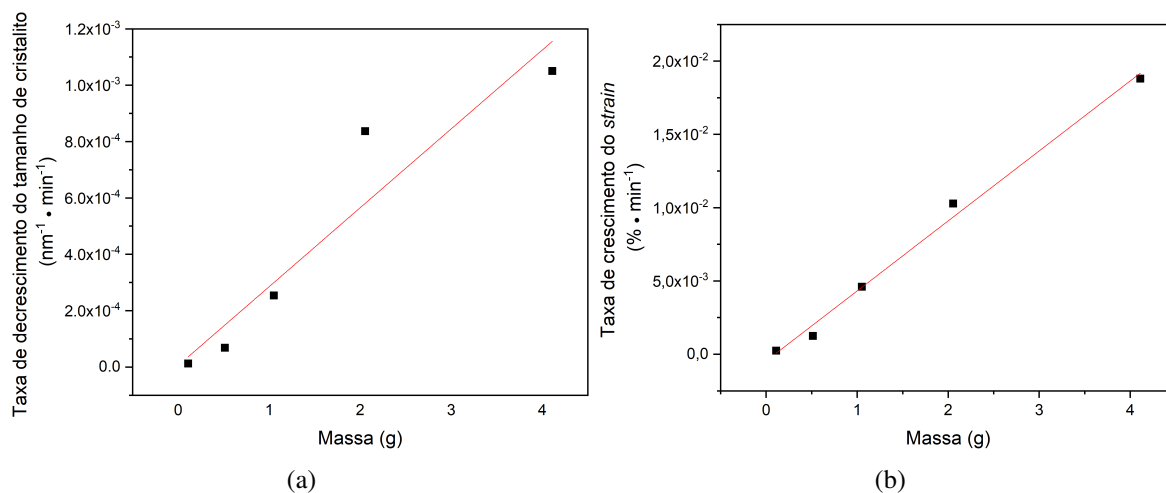


Figura 5.11: Taxa de variação do tamanho de cristalito e *micro-strain* em função da massa para os conjuntos de amostras analisadas.

Estimativas do poder de moagem, fazendo-se uso do modelo de Burgio, seção 3.4, de cada tipo de esfera utilizada foram efetuadas, considerando-se diâmetro de giro de translação 141mm, velocidade relativa 1:-2. O valor de d_b varia conforme a esfera utilizada. Os valores de w_p , w_v e r_p foram escolhidos de maneira a se obter $P > 0$. Os resultados, normalizados, encontram-se dispostos na Figura 5.12. Dessa forma, aumentos na massa das esferas implicam em incrementos no poder do moagem, que se refletem na redução do cristalito e aumento do *micro-strain*. Em outras palavras, esferas de maior massa são capazes de transferir mais energia para uma determinada amostra. Consequentemente, a estrutura cristalina do material sofre maiores impactos, os quais refletem-se nas taxas de variação do tamanho de cristalito e *micro-strain*.

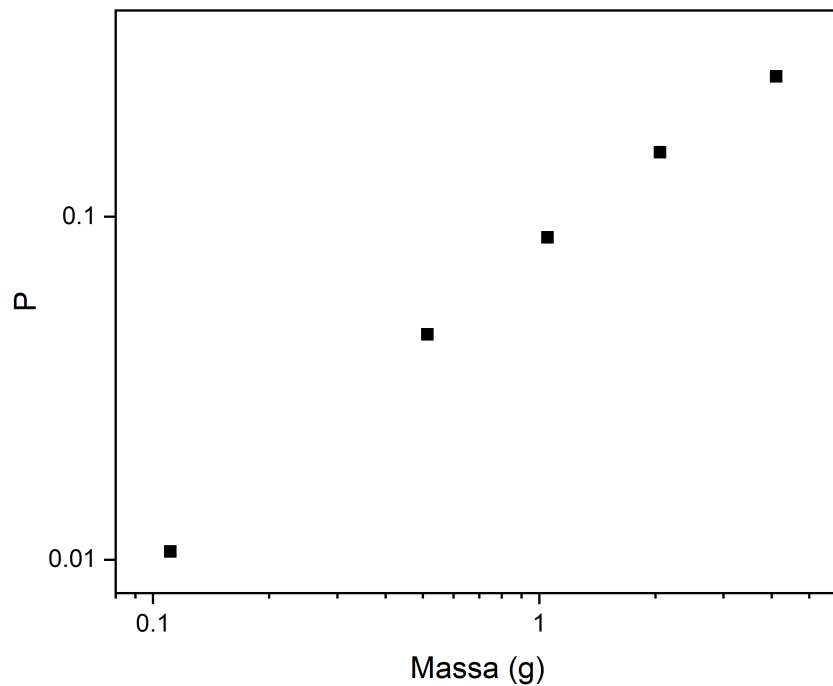


Figura 5.12: Poder de moagem normalizado em função da massa em gramas das esferas utilizadas.

5.2 Caracterizações microestruturais

O resfriamento de certos materiais, como metais de estrutura BCC⁴ ou HCP⁵, cerâmicas e polímeros, seguido pelo processo de moagem é um método eficaz para torná-los quebradiços e frágeis [74]. Desse modo, a criomoagem limita de maneira efetiva os processos de solda a frio que ocorrem em temperaturas elevadas nas moagens em altas energias, acarretando na diminuição dos tamanhos das partículas [54]. Portanto, alterações nos aspectos morfológicos apresentadas pelas amostras criomoídas decorrem de dois fatores primordiais, a redução do tamanho das partículas e a formação de agregados, efeito da ação conjunta entre a energia envolvida no processo de moagem e a baixa reatividade das nanopartículas [18].

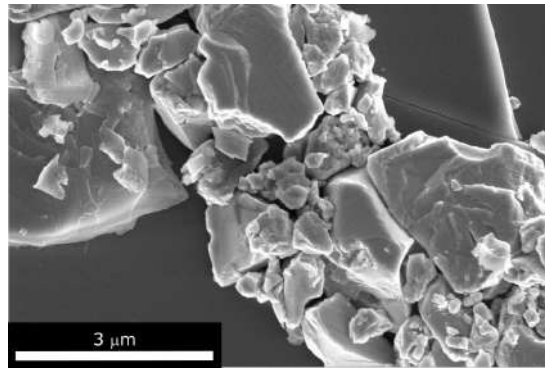
Na Figura 5.13 estão contidas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o conjunto S1. Pode-se observar, no decorrer dos processos de criomoagem, o aparecimento de partículas menores, contudo, não ocorrem mudanças significativas na morfologia dos pós cerâmicos, isto é, as partículas solitárias e constituintes de aglomerados continuaram a apresentar geometrias similares às encontradas na amostra 0 min, mesmo após 360 minutos de criomoagem. Todavia, o mesmo não é observado nos resultados obtidos a partir do conjunto S2, os quais sugerem, Figura 5.14, alterações no formato e tamanho das partículas, bem como em seus aglomerados no decorrer da rota de síntese adotada. Esses resultados assemelham-se aos

⁴BCC = *body-centered cubic* (cúbica de corpo centrado).

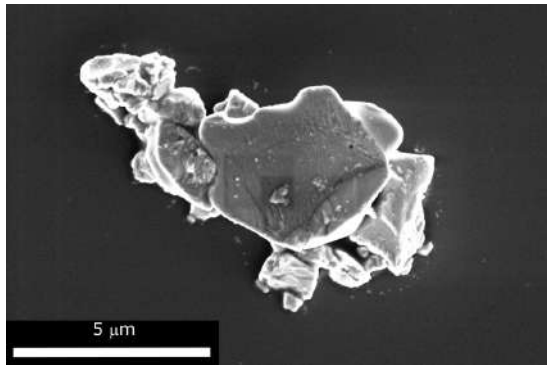
⁵HCP = *hexagonal crystal family* (sistema cristalino hexagonal).

obtidos por Oliveira [18] que, ao fazer uso da criomoagem com o objetivo de nanoestruturar o composto $\text{Bi}_{0,25}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$, observou, à medida que o tempo de criomoagem sofria acréscimos, que as partículas que constituíam os grãos do material tornaram-se menores e, no aspecto morfológico, preferencialmente esféricas. Similarmente, Volnistem [14], também fazendo uso da criomoagem como rota de síntese de pós nanoestruturados de BiFeO_3 , constatou, através de dados de microscopia eletrônica de varredura, uma considerável redução dos tamanhos de partículas/agregados associada às mesmas mudanças descritas na morfologia do material.

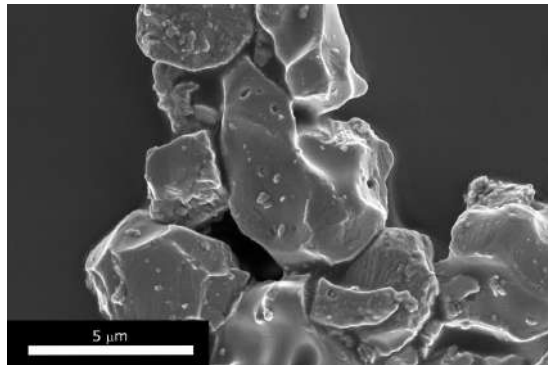
De fato, ao se observar as imagens contidas na Figura 5.15, percebe-se de maneira mais evidente o impacto da criomoagem na diminuição do tamanho médio das partículas com a formação de agregados de aspecto mais granular, Figura 5.15b, e aglomerados preferencialmente compostos por partículas que exibem esfericidade, Figura 5.15c. As demais Figuras, 5.16, 5.17 e 5.18, contém imagens dos conjuntos S3, S4 e S5, respectivamente. Percebe-se nessas Figuras o mesmo padrão de evolução morfológica apresentado pelo conjunto S2, ou seja, diminuição do tamanho das partículas que passaram a apresentar formato preferencialmente esférico.



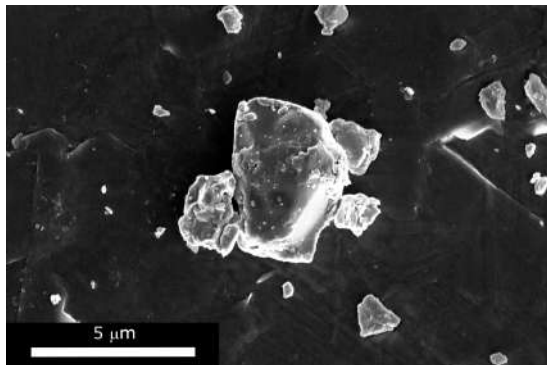
(a) 0 min



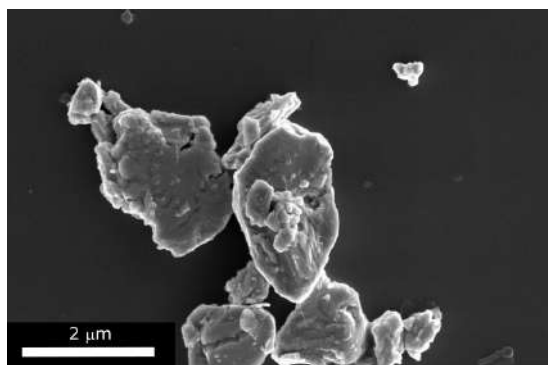
(b) 30 min



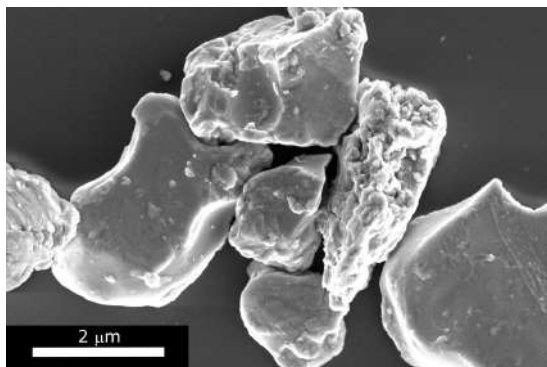
(c) 60 min



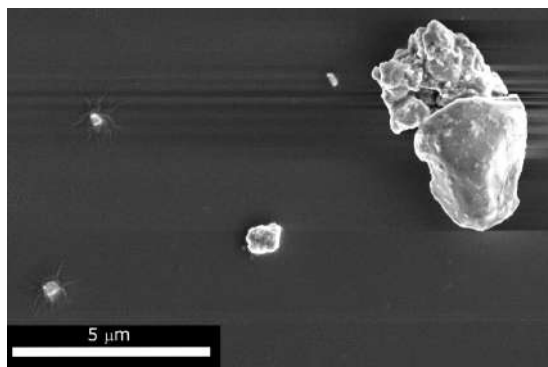
(d) 90 min



(e) 120 min



(f) 240 min



(g) 360 min

Figura 5.13: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S1.

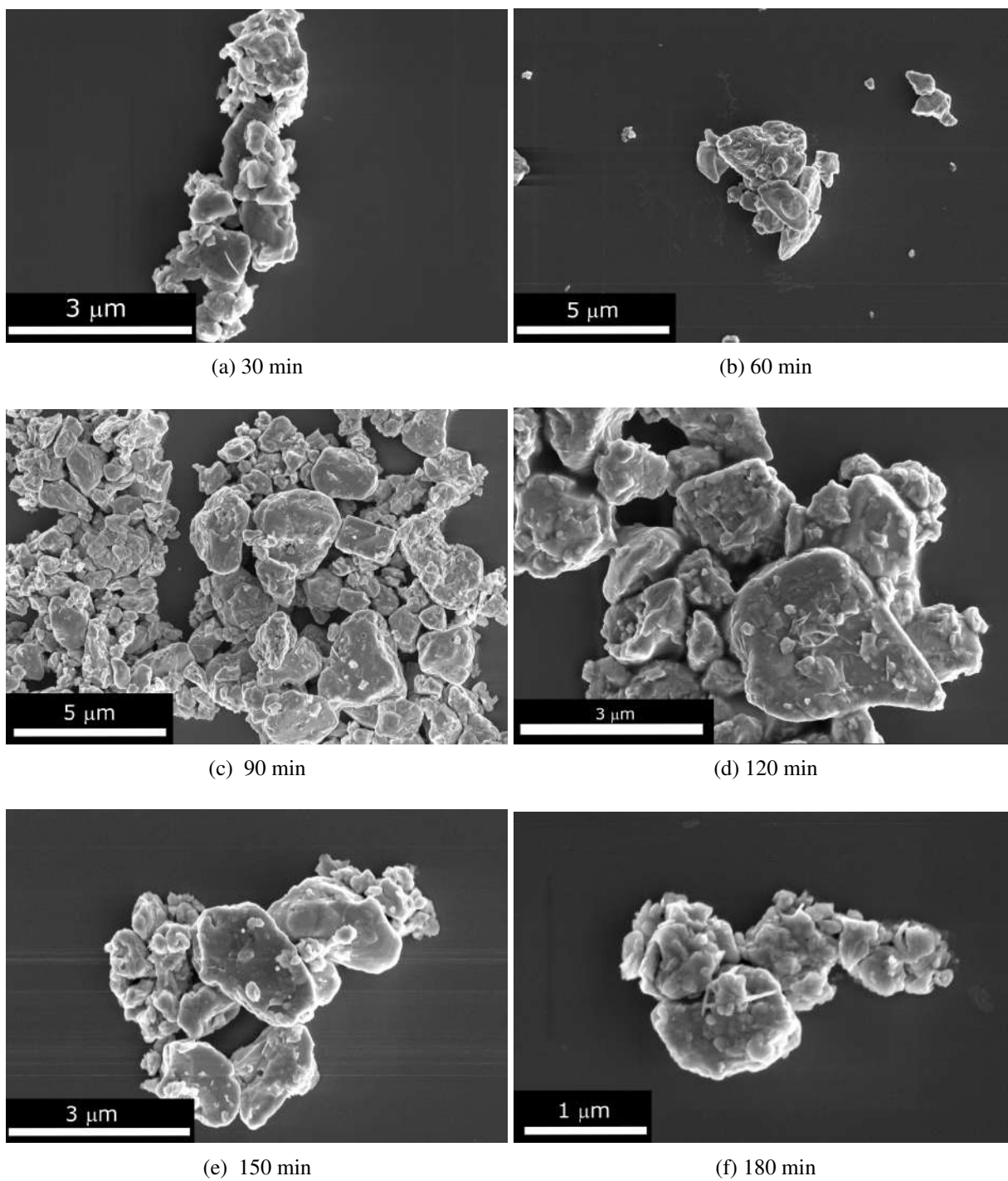
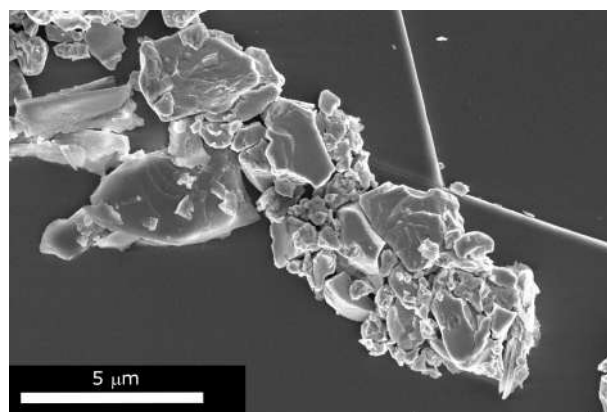
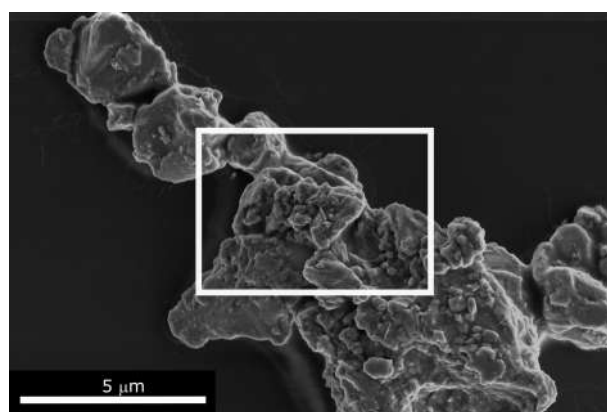


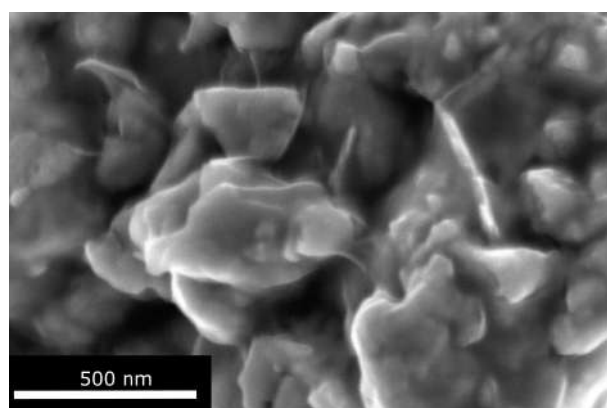
Figura 5.14: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S2.



(a) 0 min



(b) 120 min



(c) 120 min

Figura 5.15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra que não passou por criomoagem, 0 min, (a) e amostra criomoída por 120 minutos com esferas de 0,5135 g (S2 - 120 min) (b). Em (c), uma ampliação da região destacada pelo retângulo branco. Observa-se, portanto, a presença de partículas inferiores à 500 nm no aglomerado.

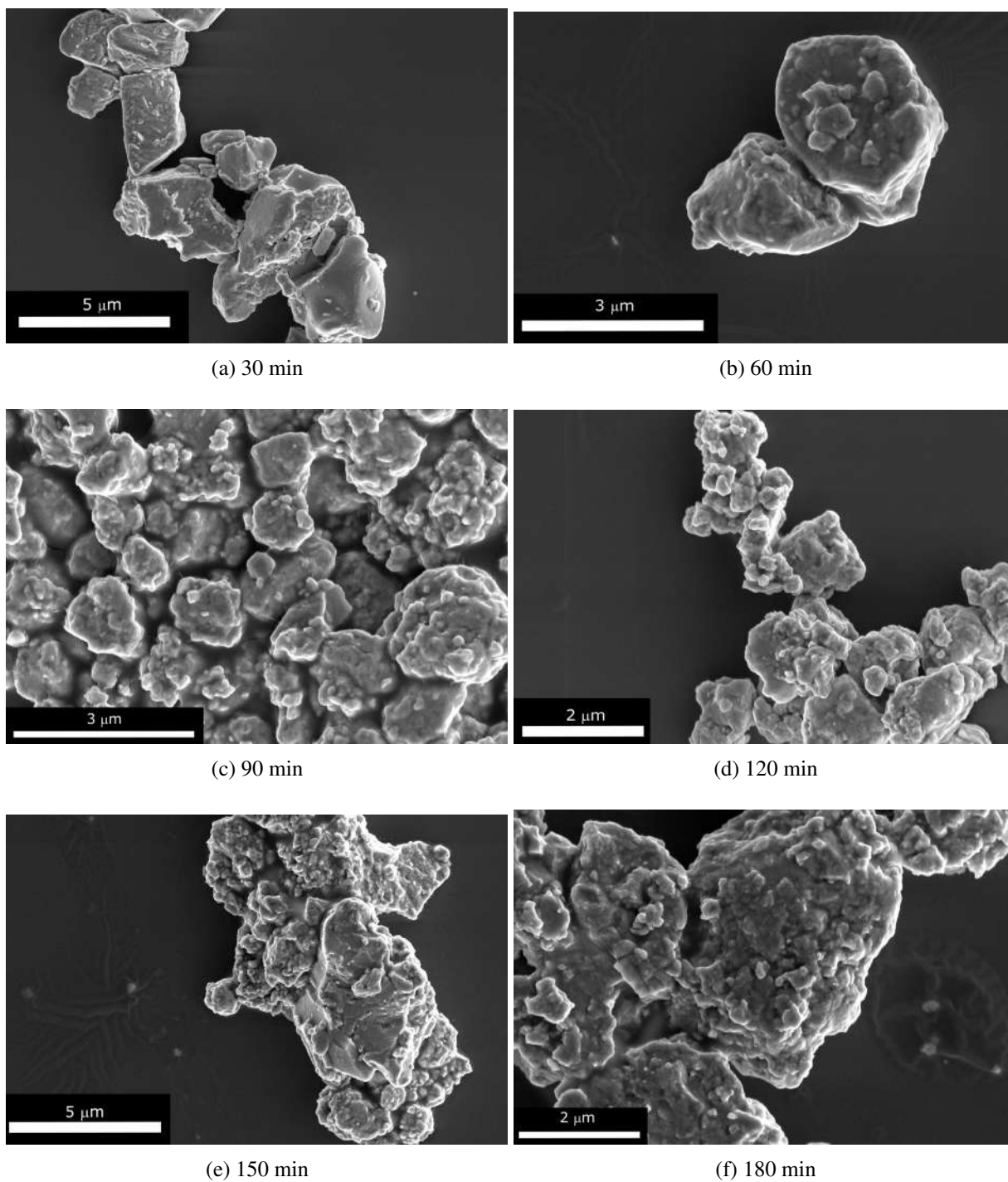
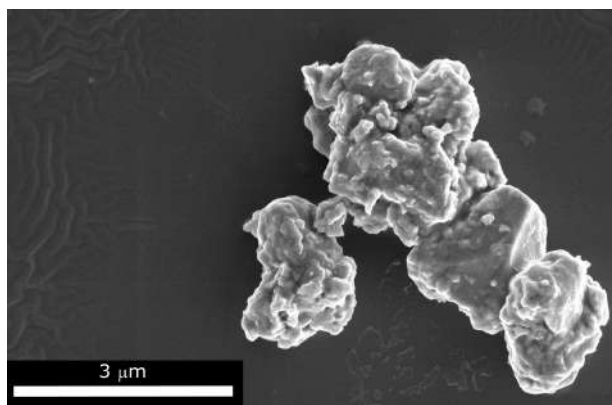
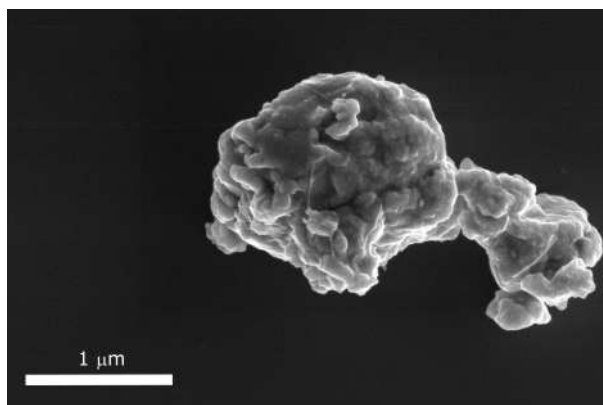


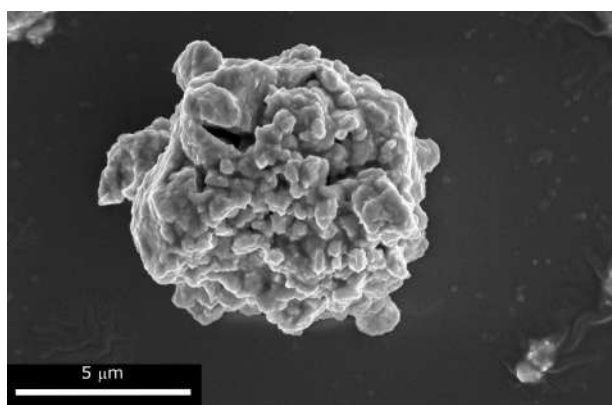
Figura 5.16: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S3.



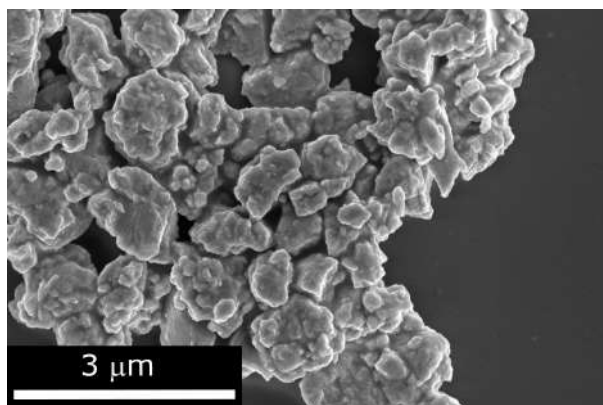
(a) 30 min



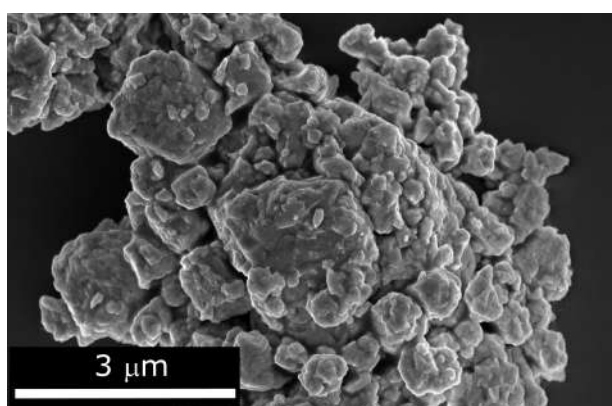
(b) 60 min



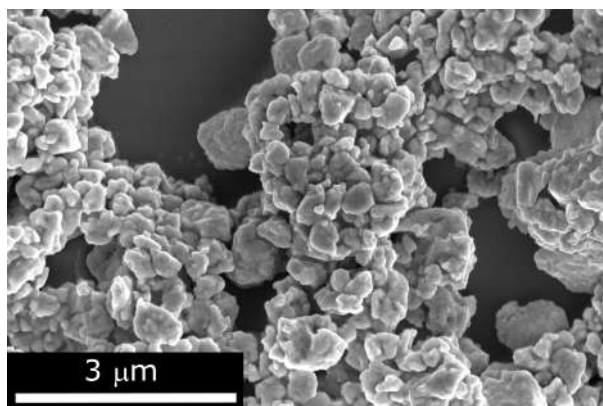
(c) 90 min



(d) 120 min



(e) 150 min



(f) 180 min

Figura 5.17: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S4.

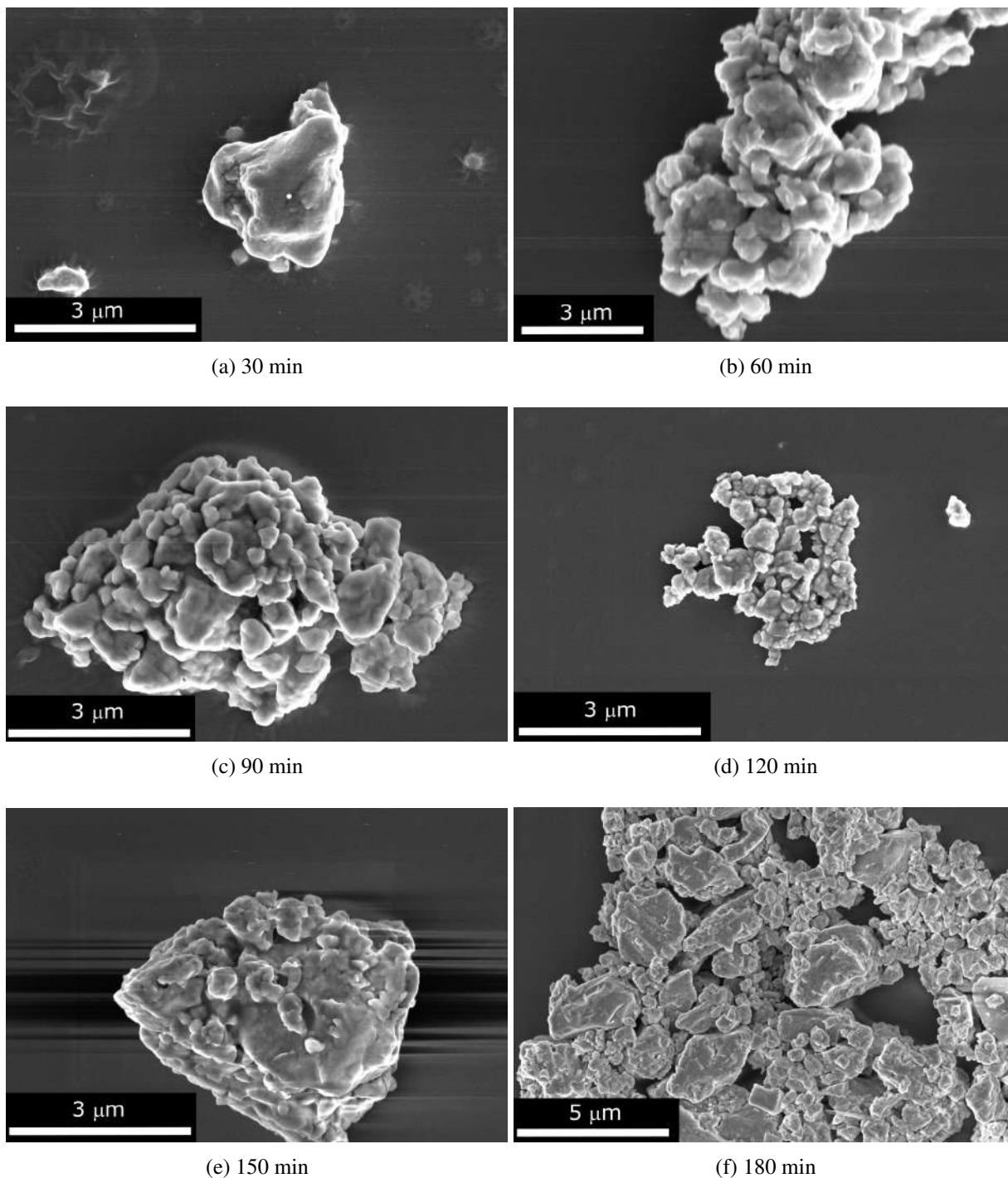


Figura 5.18: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do conjunto S5.

O estudo do impacto da criomoagem nas propriedades microestruturais dos compostos pode ser aprofundado analisando a evolução do tamanho médio de partículas. A Tabela 5.3 apresenta os valores do tamanho médios de partícula, obtidos medindo-se a maior e menor diagonal de no mínimo 55 partículas, bem como o desvio padrão obtido dos gráficos de distribuição log-normal do conjunto de amostras analisado, apresentados nas Figuras 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23. Em alguns casos, por conta dos aglomerados, a identificação de partículas individuais

transformou-se em uma tarefa árdua. Contudo, em média, o número de partículas analisado foi de aproximadamente 115 partículas. Observa-se para a amostra 0 min um tamanho médio de partícula ligeiramente superior a 680 nm. À medida que o tempo de criomoagem avança, pode-se perceber uma tendência a diminuição do tamanho médio de partícula, de maneira que, para o conjunto S1, após 360 minutos de criomoagem, 423 nm são atingidos, o que representa uma diminuição de 37% em relação ao tamanho inicial. Analogamente, para os conjuntos S2, S4 e S5, tem-se, respectivamente 207, 260 e 320 nm, caracterizando reduções de 69%, 61% e 53% comparando-se ao ponto de partida. Não obstante, profundas divergências no tamanho médio de partícula, em especial as encontradas em 120 min de S2 e 180 min de S3, são vistas. Os possíveis motivos para seus aparecimentos são discutidos abaixo. Por fim, os decréscimos no tamanho médio de partícula evidenciam-se nas diminuições nos desvios padrão obtidos a partir dos ajustes lognormais (a distribuição do número de partículas em função do tamanho sofre um estreitamento). Os resultados descritos podem ser mais bem interpretados através dos gráficos presentes na Figura 5.24.

Tabela 5.3: Evolução do tamanho médio de partícula do conjunto de amostras analisado.

Tempo (min)	S1			S2			S3			S4			S5		
	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho padrão	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho padrão	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho padrão	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho padrão	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho padrão
0	681 ± 45	474 ± 65		681 ± 45	474 ± 65		681 ± 45	474 ± 65		681 ± 45	474 ± 65		681 ± 45	474 ± 65	
30	854 ± 62	512 ± 85		397 ± 13	201 ± 16		765 ± 46	589 ± 71		496 ± 6	162 ± 7		1076 ± 128	991 ± 213	
60	348 ± 25	243 ± 36		382 ± 12	273 ± 18		737 ± 49	525 ± 71		403 ± 18	250 ± 25		275 ± 7	166 ± 10	
90	451 ± 16	341 ± 24		270 ± 5	140 ± 6		302 ± 13	161 ± 17		778 ± 15	286 ± 30		564 ± 13	305 ± 17	
120	758 ± 56	550 ± 82		1759 ± 563	3304 ± 1583		364 ± 13	210 ± 17		610 ± 82	600 ± 144		416 ± 11	263 ± 16	
150	-	-		278 ± 4	173 ± 6		402 ± 8	177 ± 10		252 ± 10	131 ± 13		320 ± 7	189 ± 9	
180	-	-		207 ± 7	146 ± 10		1467 ± 445	1615 ± 819		260 ± 10	170 ± 14		467 ± 22	395 ± 36	
240	563 ± 57	422 ± 86		-	-		-	-		-	-		-	-	
360	423 ± 20	242 ± 26		-	-		-	-		-	-		-	-	

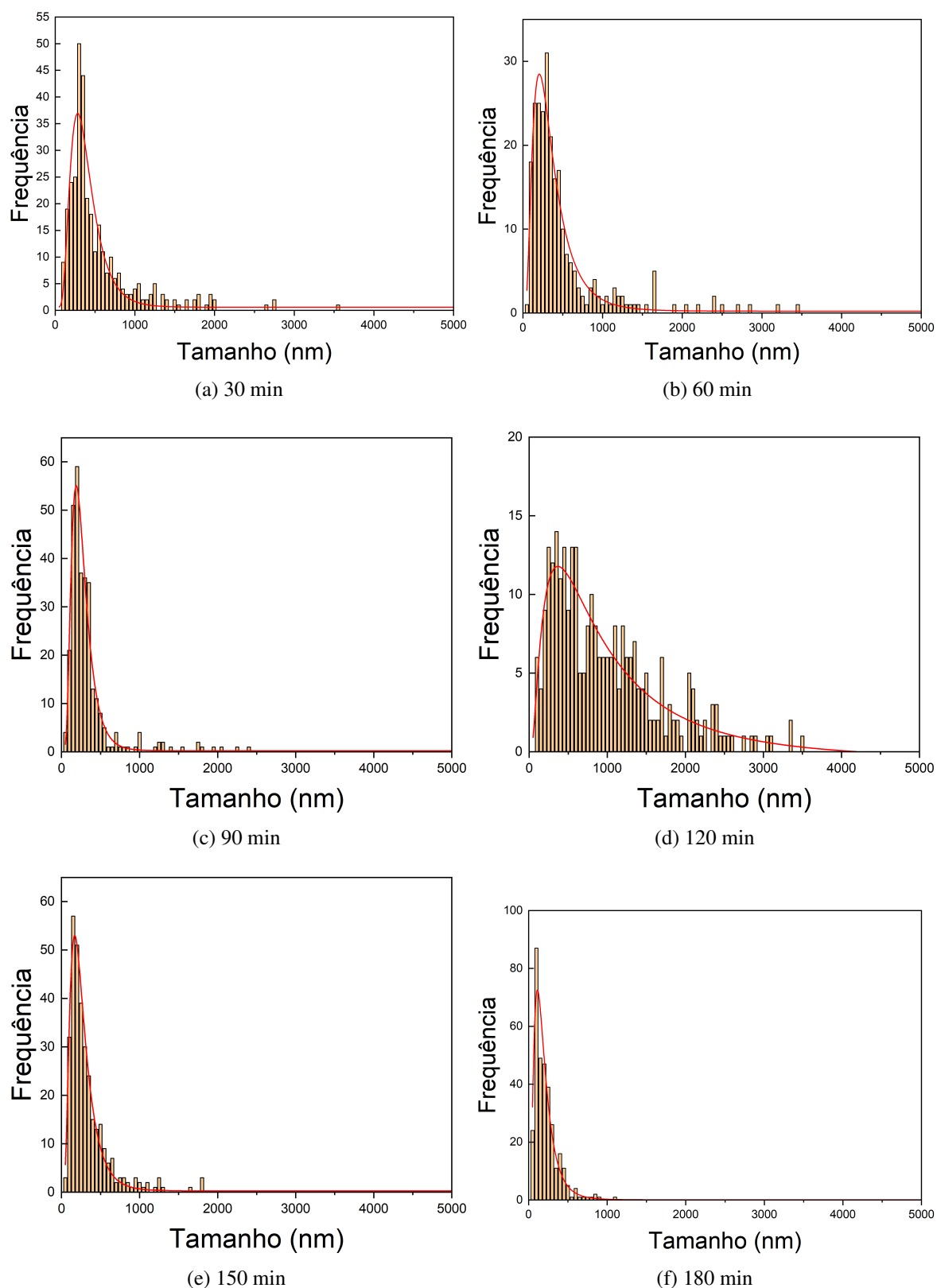


Figura 5.20: Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S2. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3

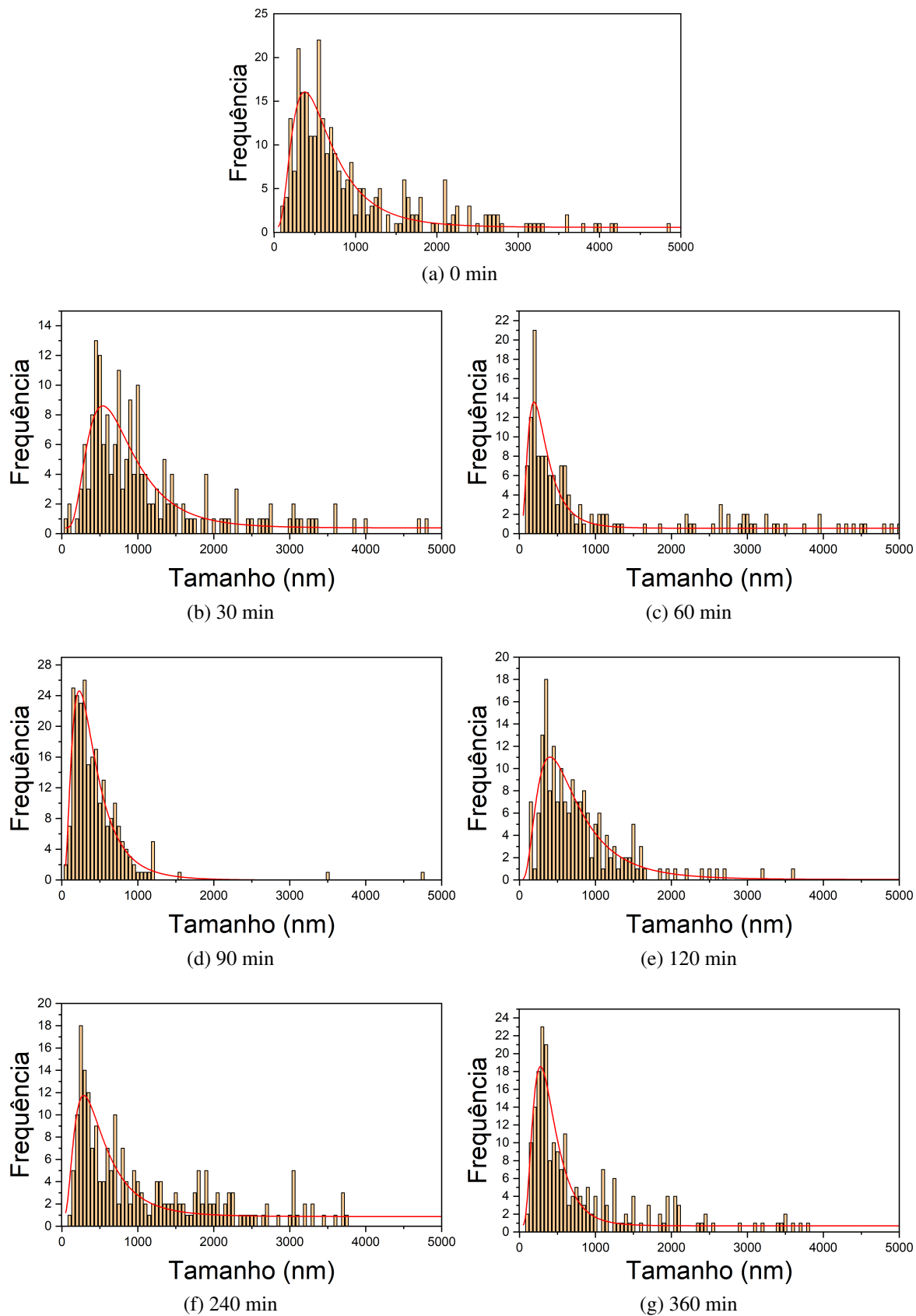


Figura 5.19: Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S1. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3

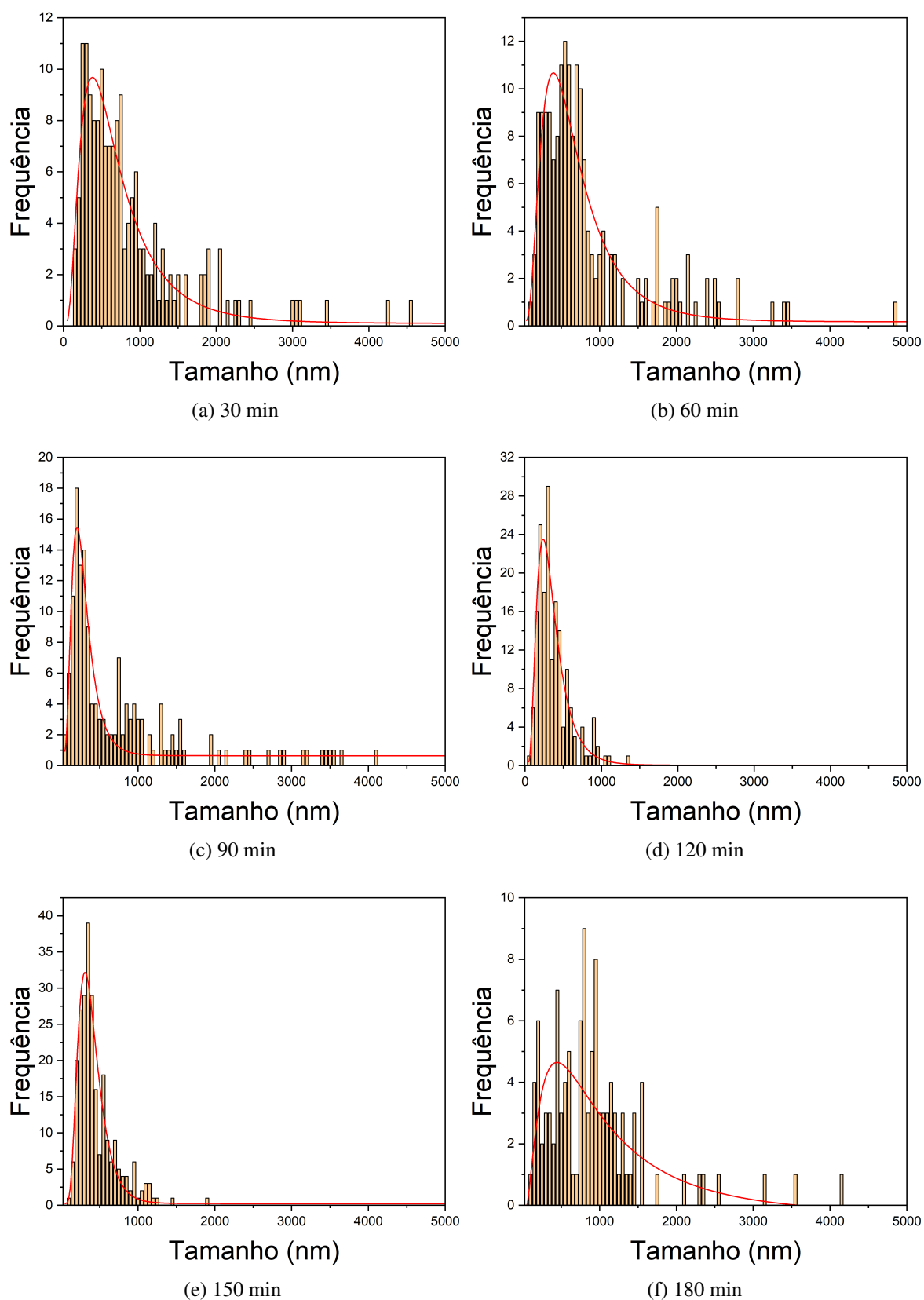


Figura 5.21: Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S3. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3

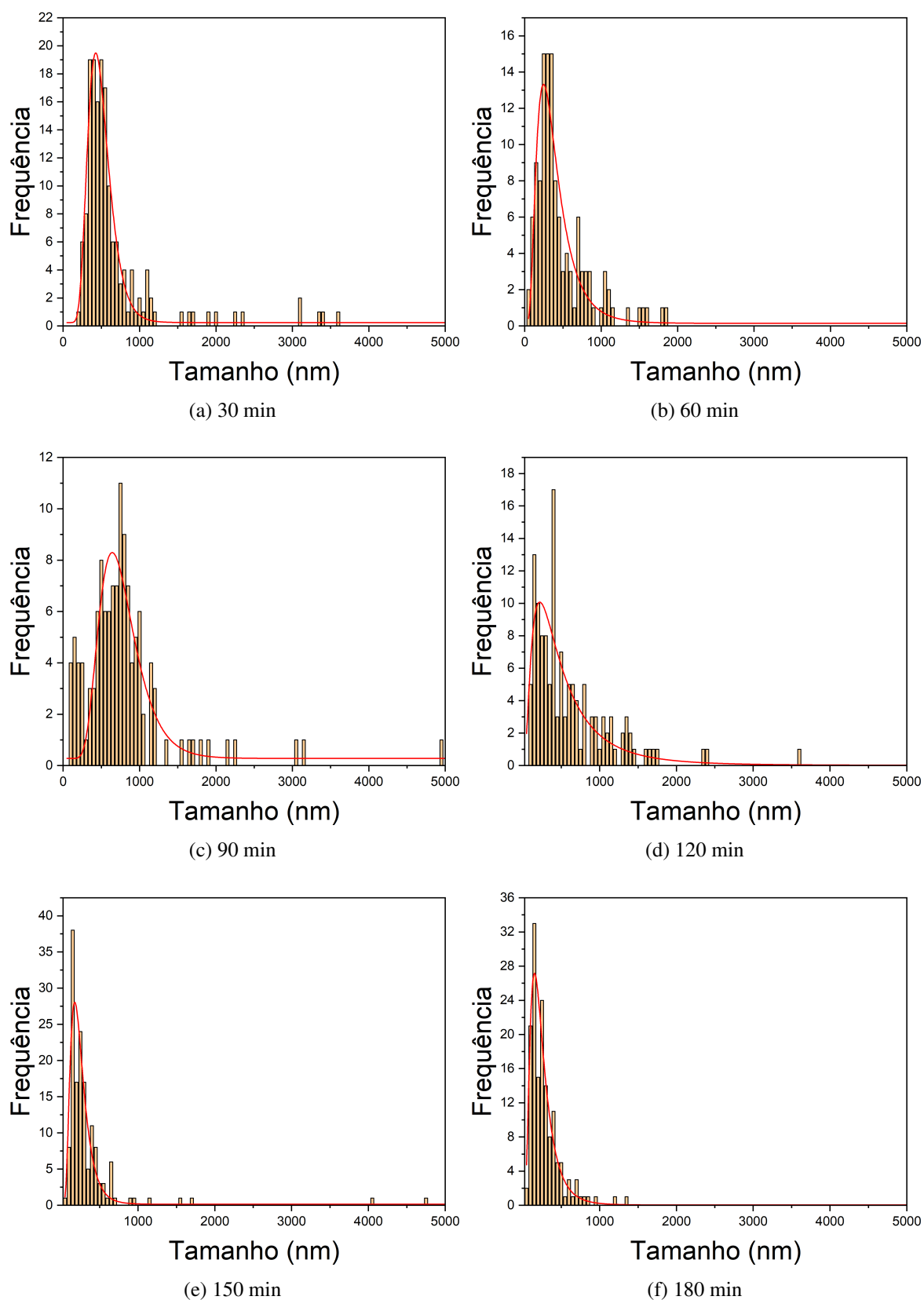


Figura 5.22: Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S4. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3

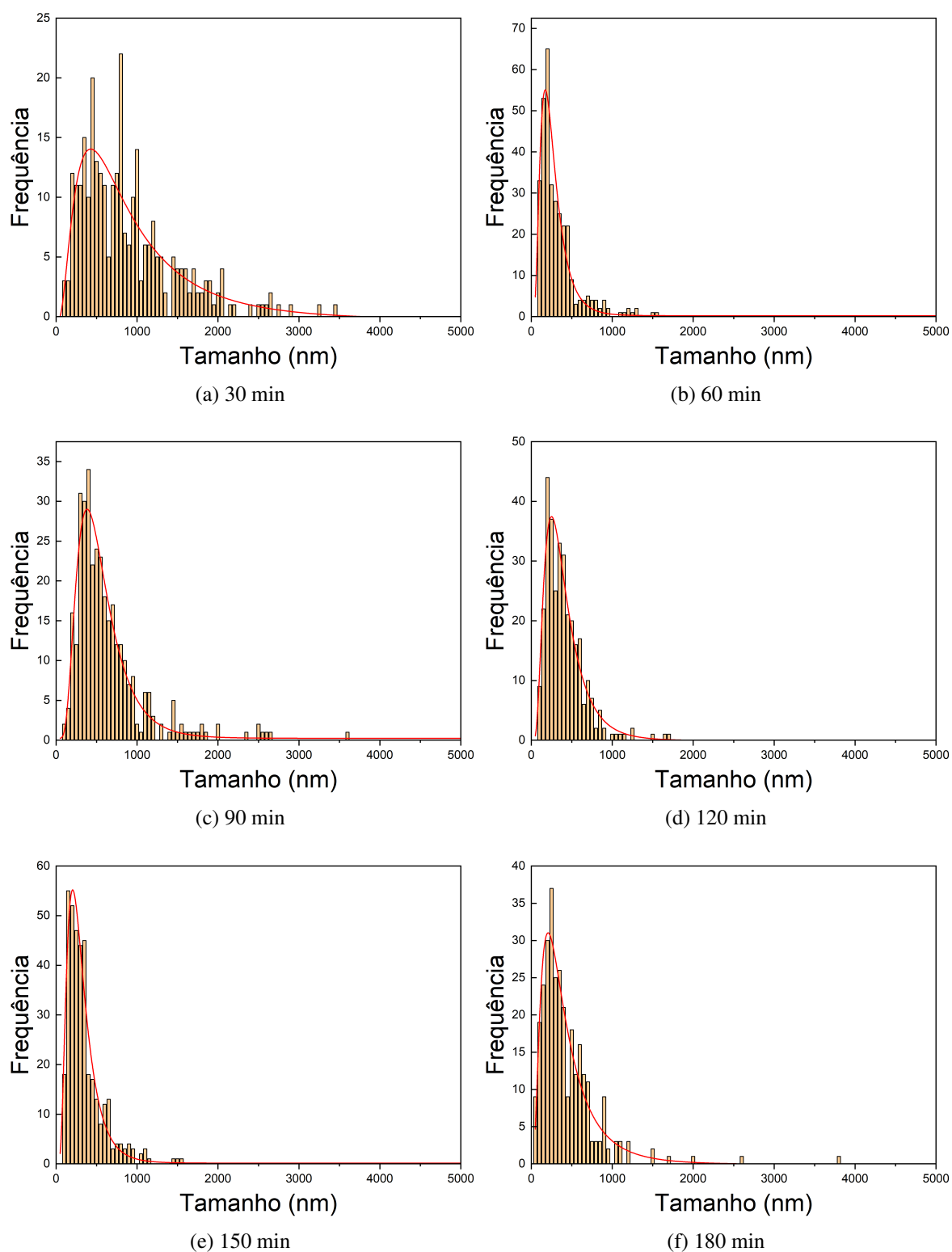


Figura 5.23: Gráficos de distribuição lognormal do tamanho de partículas, conjunto S5. As linhas contínuas em vermelho representam o ajuste lognormal. Os dados provenientes dos ajustes, tamanho médio de partícula e desvio padrão, encontram-se dispostos na Tabela 5.3

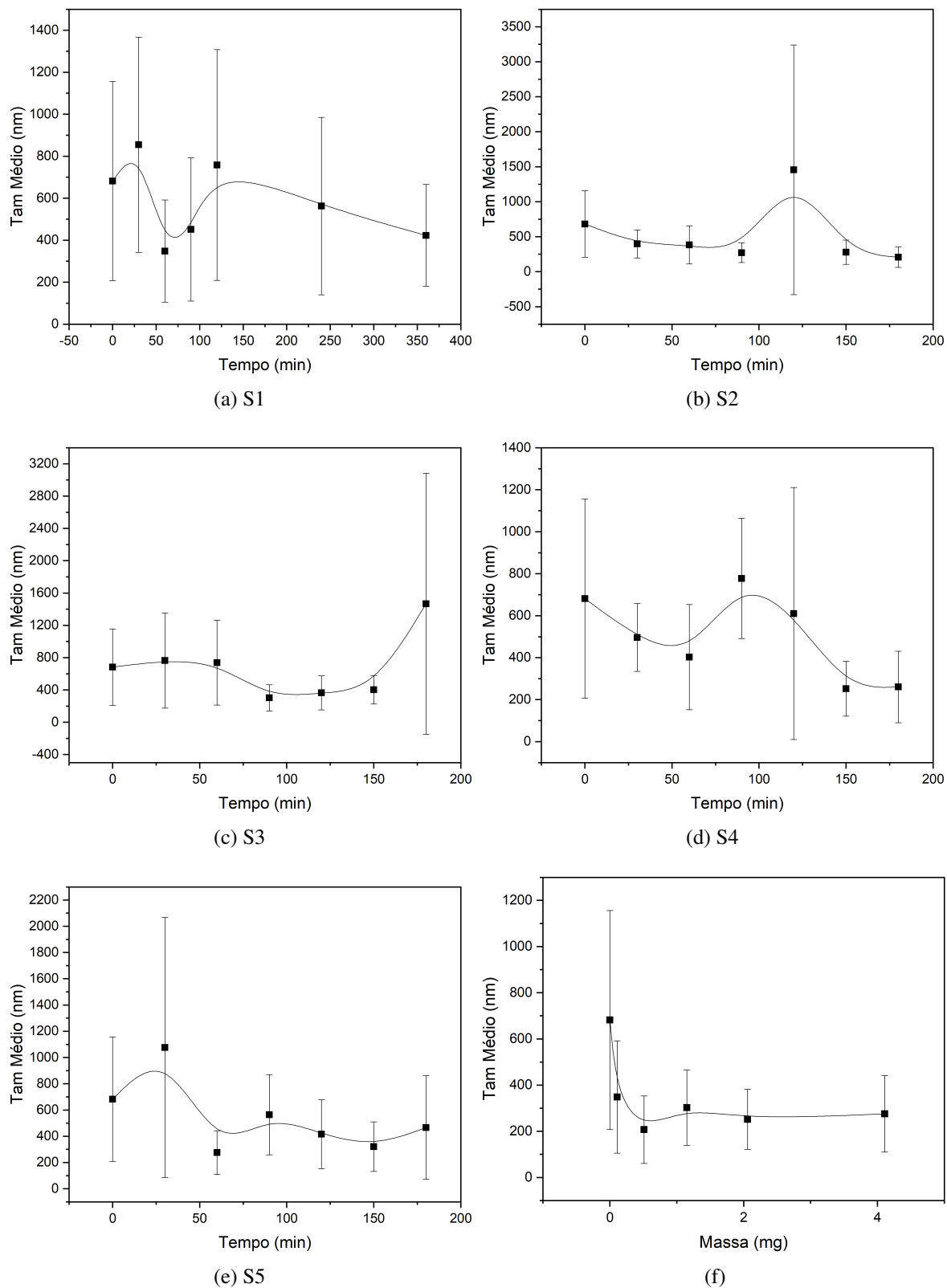


Figura 5.24: Evolução do tamanho médio de partícula em função do tempo de criomoagem e (f) comparação entre menores tamanhos médios de partículas obtidos com cada tipo de esfera.

Tendo em vista que da energia envolvida no método de criomoagem (macroscopicamente manifestada no aumento da temperatura do sistema submetido à processos de moagem) associ-

ada a alta reatividade das nanopartículas [18], decorre a formação de aglomerados, sobretudo após tempos mais longos de criomoagem. Desta forma, uma análise quantitativa mais detalhada é dificultada, de modo que, uma possível distribuição de tamanhos de partículas seja, na realidade, uma distribuição de aglomerados. Na prática, a presença de elevados desvios padrão torna-se um grande obstáculo à análises quantitativas apuradas. Com efeito, a média do desvio padrão encontrado para as amostras analisadas é superior a 59% do valor do tamanho médio dos grãos, contudo, em certos casos, como o das amostra pertencentes aos conjuntos S2 e S3, criomoídas por 120 e 180 minutos, respectivamente, o desvio padrão superou o tamanho médio de partícula, como mostra a Tabela 5.3. Ademais, o comportamento dos gráficos 5.24a, 5.24b, 5.24c, 5.24d e 5.24e sugere uma forte tendência a diminuição do tamanho médio das partículas do pó cerâmico BiFeO_3 conforme os processos de criomoagem decorrem. Entretanto, o gráfico 5.24f, no qual estão contidos os mínimos valores de tamanho médio de partícula para cada tipo de esfera, evidencia uma possível saturação do tamanho médio de partícula por volta de 344 nm, sugerindo que a rota de síntese adotada, embora estruturalmente mostre-se eficiente na nanoestruturação, microestruturalmente o pó não é totalmente nanoestruturado, isto é, temos pós formados por aglomerados de nanopartículas 5.15c. Apesar disso, a presença de aglomerados não representa perdas nas propriedades ferroicas do material. De fato, como expõe o trabalho de Oliveira [22], ao associar o processo de criomoagem à sinterização por *spark plasma*, a presença de aglomerados não se mostra um problema, tendo em vista a obtenção de cerâmicas densas que apresentaram ganhos ferroicos significativos. Portanto, a presença de aglomerados não impossibilita a utilização do pó na sinterização de cerâmicas, com propriedades ferroicas melhoradas ("mais intensas").

5.3 Caracterizações magnéticas

A Figura 5.25 dispõe os gráficos das respostas magnéticas dos conjuntos S1, bem como as respectivas evoluções de magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c). A resposta magnética em função de campo aplicado para a amostra não submetida à criomoagem, isto é, 0 min, evidencia um comportamento linear, característico de materiais antiferromagnéticos, assim como o esperado para o composto BiFeO_3 [10, 75, 76]. Contudo, pelo fato de não terem sido feitas medidas magnéticas em função da temperatura, não se pode afirmar que o comportamento observado é antiferromagnético. Entretanto, de acordo com os dados provenientes de medidas dielétricas com variação de temperatura, dispostos no trabalho de Dias e colaboradores [70] (que fizeram uso da mesma rota de síntese adotada neste trabalho para a obtenção de BiFeO_3), os quais revelam uma anomalia na constante dielétrica do material ao redor de 612,5 K (associada a transição de fase antiferromagnética-paramagnética), admite-se que o composto sinterizado trata-se de um material antiferromagnético. Modificações no aspecto da curva de histerese após criomoagens são características marcante da rota de síntese adotada. Observa-se pelos dados de magnetometria de amostra vibrante (VSM) alterações

na resposta antiferromagnética do BiFeO_3 tendo em vista o aparecimento de uma componente não linear cuja intensidade está intimamente associada ao tempo de criomoagem e também à massa das esferas utilizadas. Desse modo, em se tratando de ganhos na magnetização, observa-se na Figura 5.25 (a) que, de maneira geral, a cada ciclo de criomoagem a curva de magnetização em função do campo magnético externo sofreu progressivas alterações, que se refletiram em constantes acréscimos em M_{15} . Em valores numéricos, partindo de $M_{15} = 0,12 \text{ emu/g}$ para 0 min, após 360 minutos de criomoagem as amostras passaram a apresentar uma magnetização de $0,20 \text{ emu/g}$, o que representa um aumento de $64,51 \%$ nos valores de magnetização atingidos a campos de 15 kOe . Não obstante, os dados de VSM apontam um gradual crescimento de M_r (magnetização remanescente) e H_c (campo coercitivo), associados ao decréscimo dos tamanhos de cristalito [77], como ilustra a Figura 5.25 (b), que partindo de $0,00118 \text{ emu/g}$ e $239,09 \text{ Oe}$, respectivamente, atingiram, no final dos ciclos de criomoagem, $0,01160 \text{ emu/g}$ e $261,99 \text{ Oe}$, respectivamente, o que, para M_r , representa um acréscimo de uma ordem de grandeza.

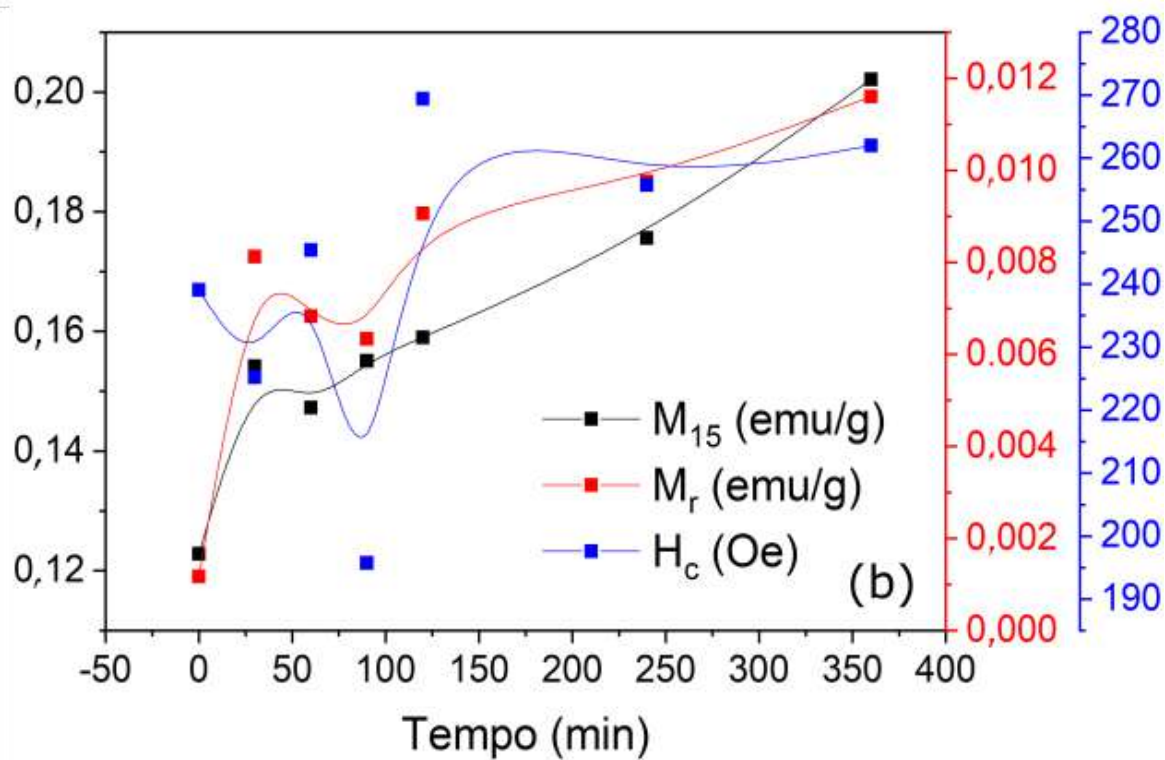
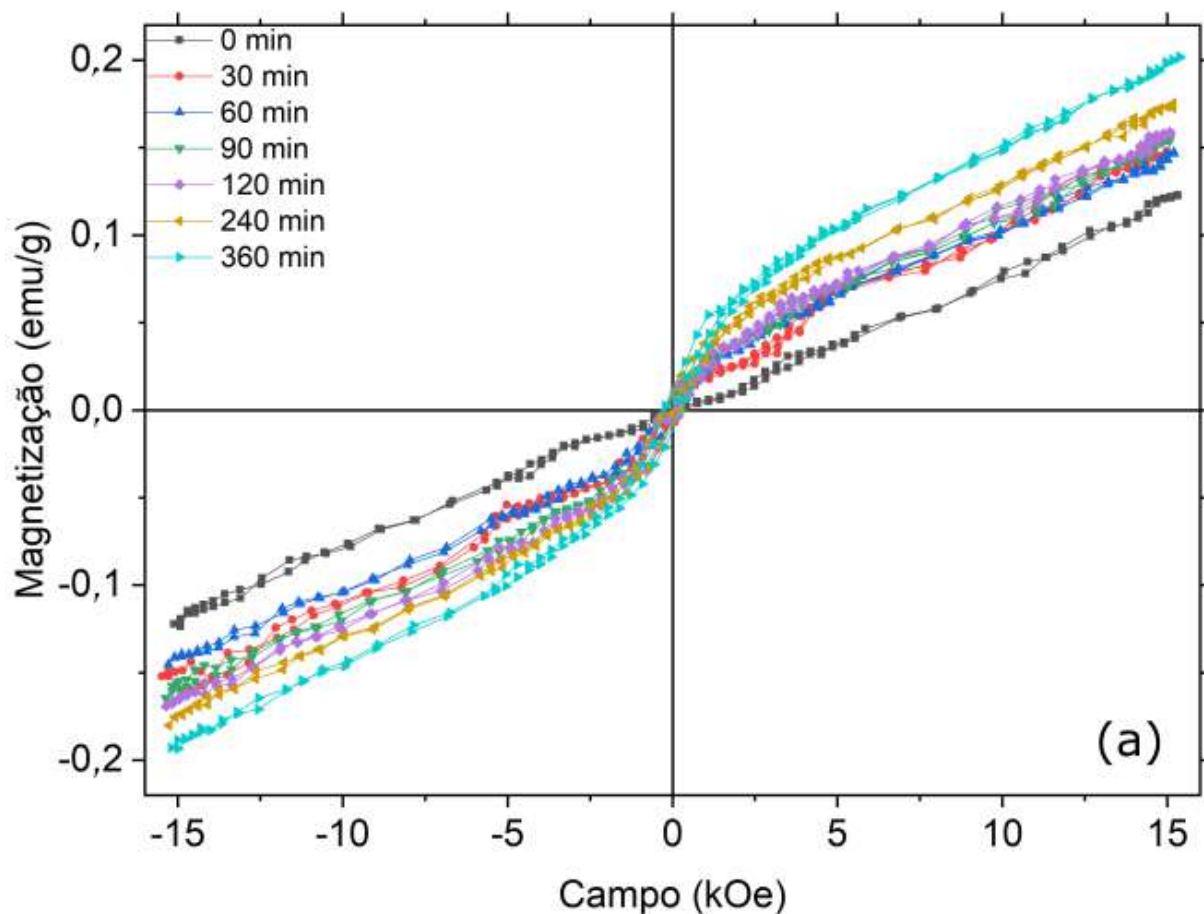


Figura 5.25: Respostas magnéticas do conjunto S1 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.

Para os demais conjuntos de amostras o impacto dos ciclos de criomoagem, com ressalvas que serão discutidas em breve, esteve associado à essa mesma tendência de comportamento, isto é, M_r e H_c progredindo a medida que curvas de magnetização por campo aplicado exibiram valores mais elevados de M_{15} no decorrer dos processos de criomoagem. A saber, para os conjuntos S2 e S3, Figuras 5.26 e 5.27 as magnetizações à 15 kOe máximas atingidas superaram em média 144 % a amostra de 0 min, partindo novamente de $M_{15} = 0,12$ emu/g e atingindo, respectivamente, $M_{15} = 0,31$ emu/g e $M_{15} = 0,29$ emu/g. Vale ressaltar a evolução de $-M_{15}$ distinta de M_{15} , ou seja, as diferenças nos valores de magnetização obtidos nas extremidades das curvas vistas em 5.26, que se devem a deslocamentos apresentados, pelos dados coletados através de magnetometria de amostra vibrante, em relação ao centro do gráfico.

Em se tratando dos conjuntos S4 e S5, Figuras 5.28 e 5.29, as alterações observadas foram significativamente superiores, de maneira que, respectivamente, os máximos valores atingidos foram de 0,44 emu/g e 0,64 emu/g, o que, comparando à 0 min, representam ganhos de 259 % e 418 %, respectivamente, resultados expressivos que evidenciam o papel determinante da criomoagem na resposta magnética do material.

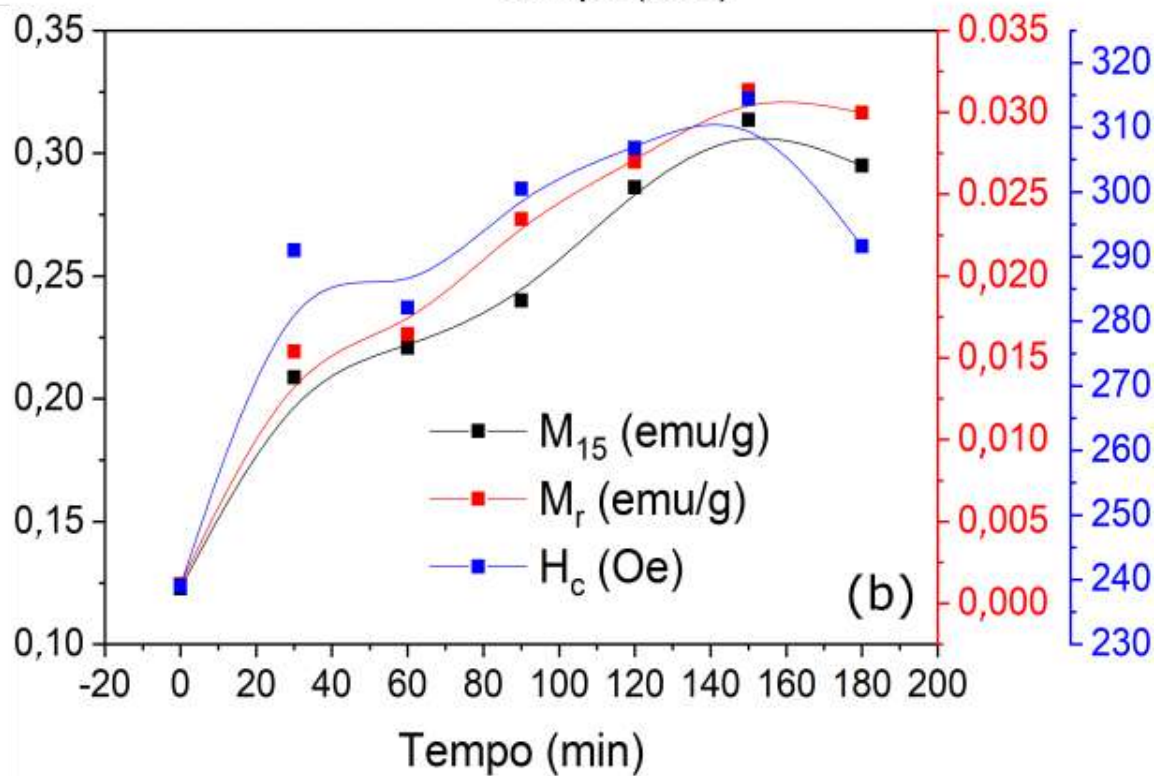
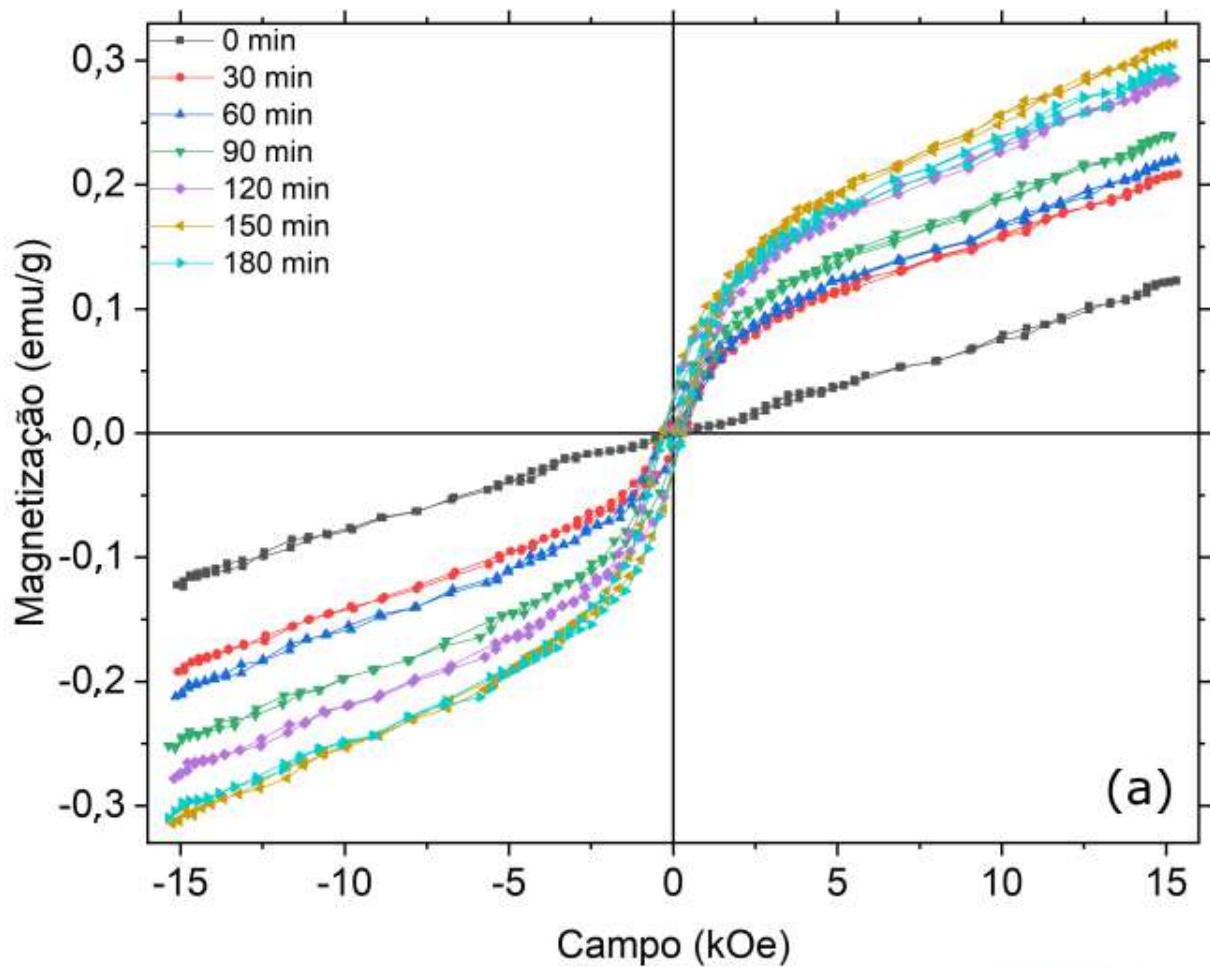


Figura 5.26: Respostas magnéticas do conjunto S2 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.

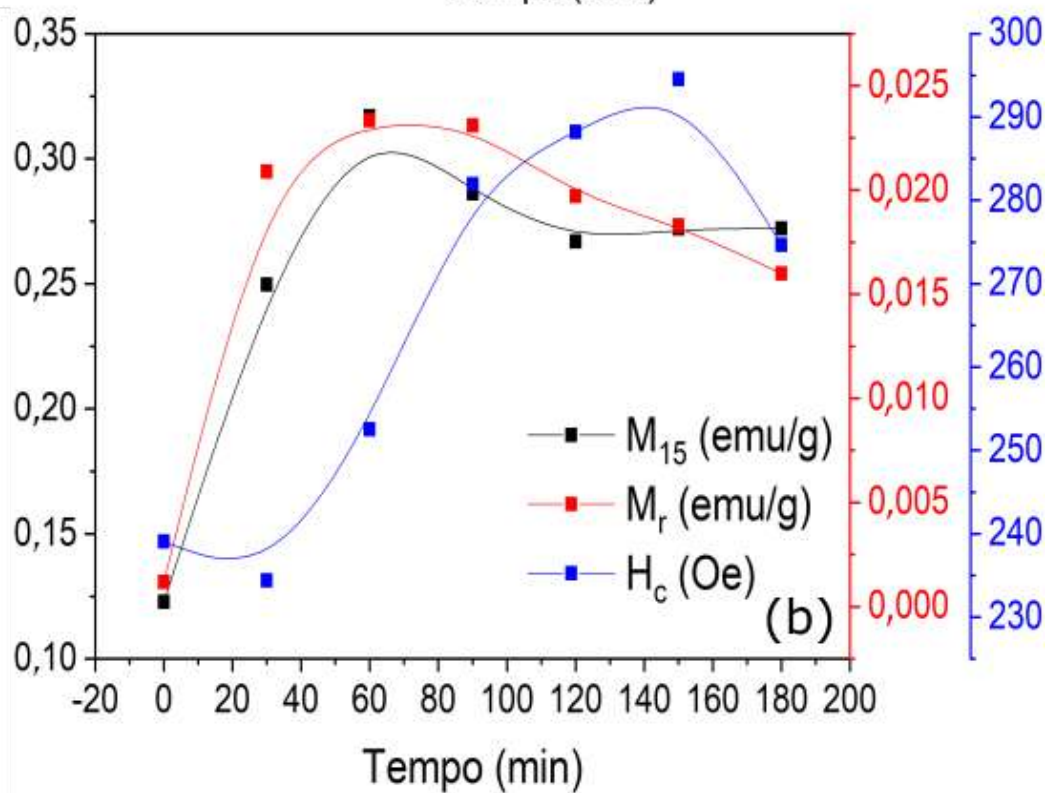
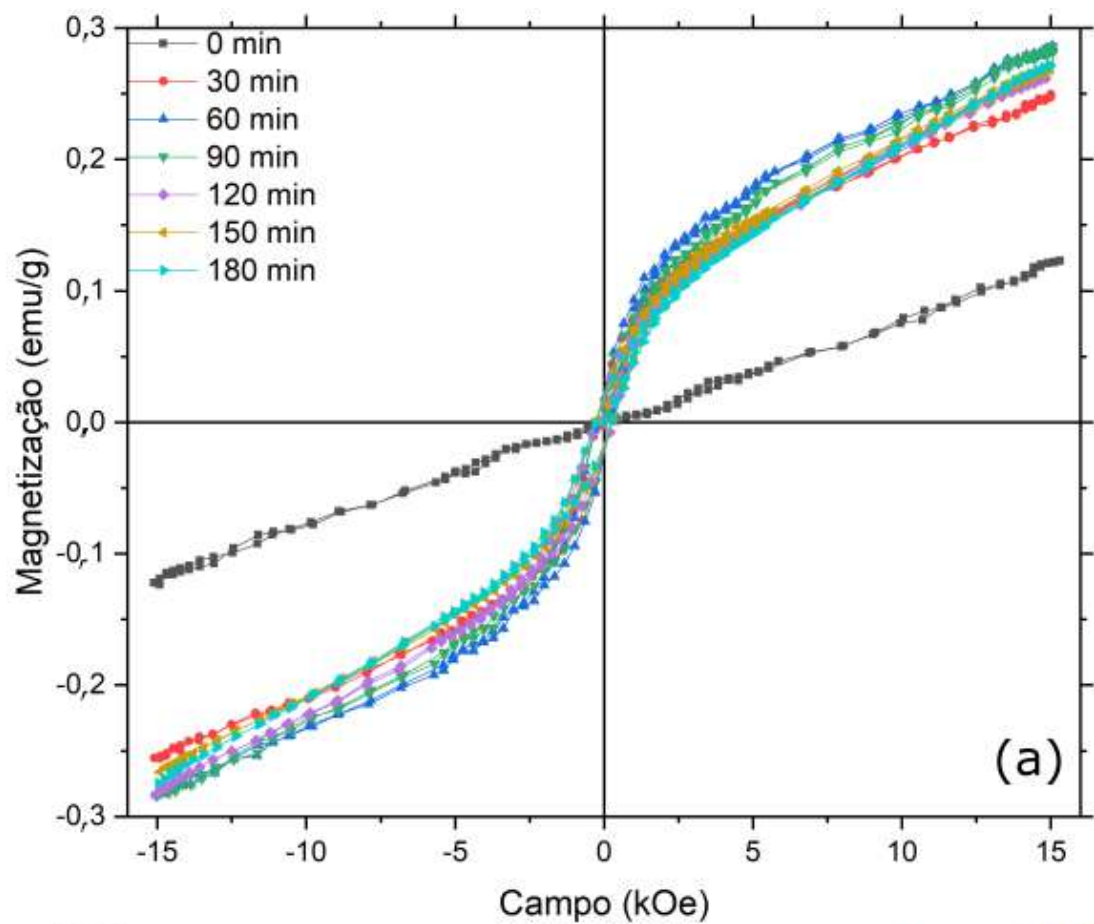


Figura 5.27: Respostas magnéticas do conjunto S3 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.

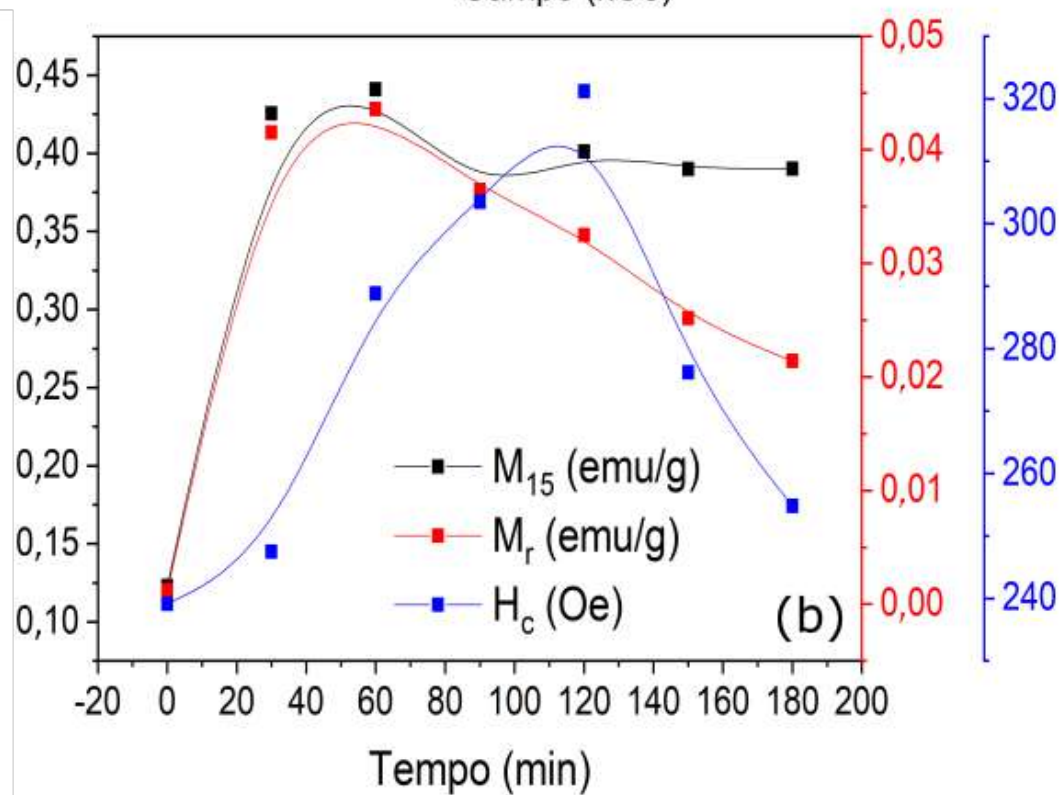
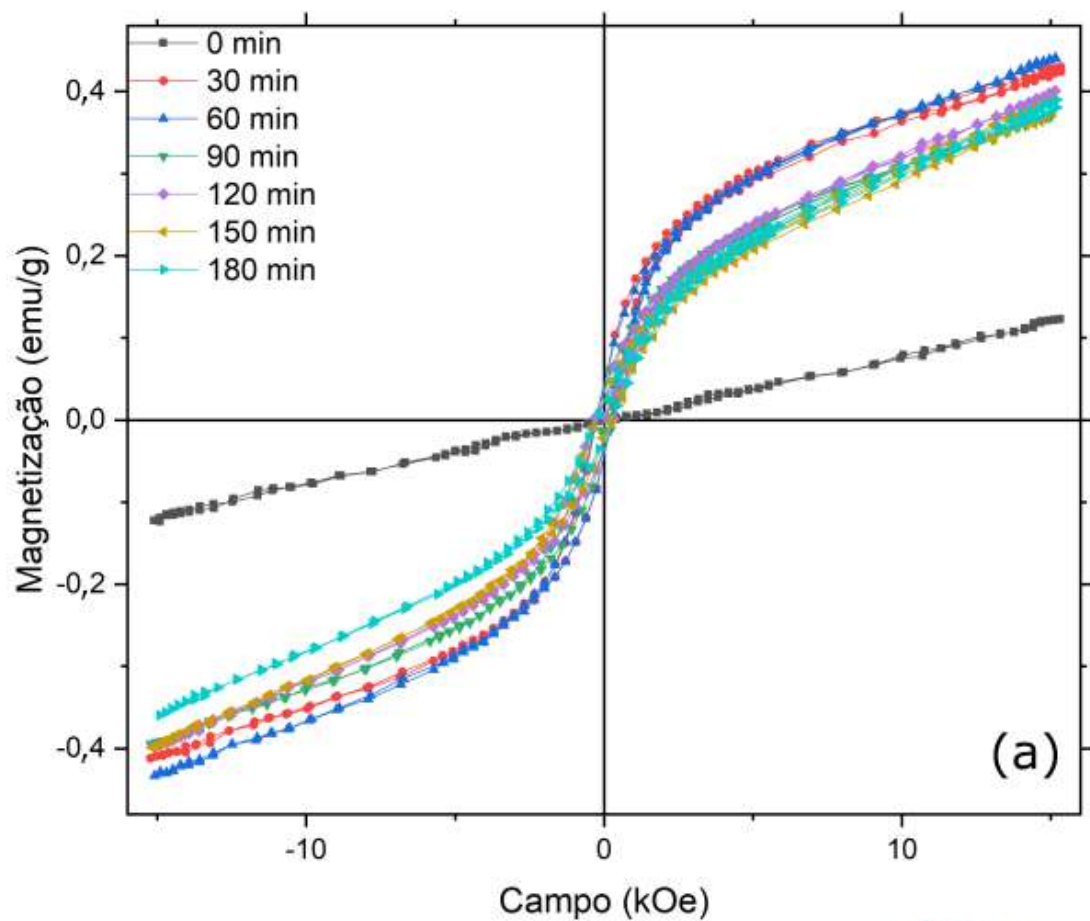


Figura 5.28: Respostas magnéticas do conjunto S4 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.

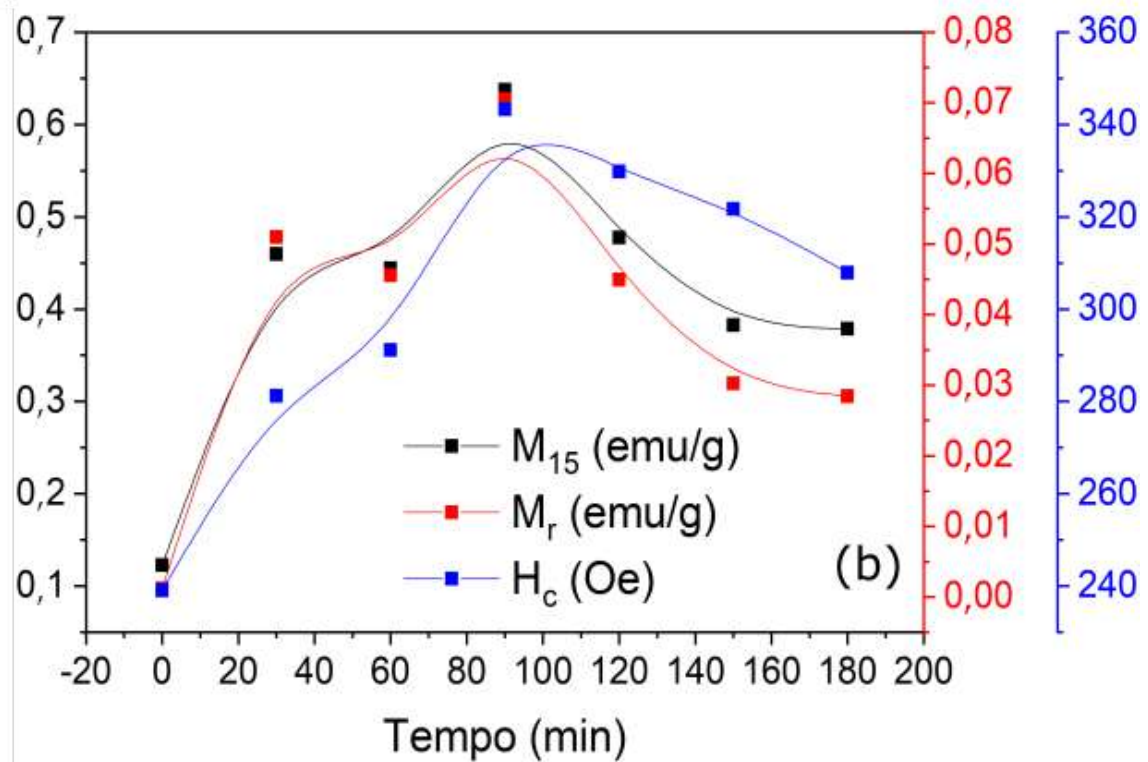
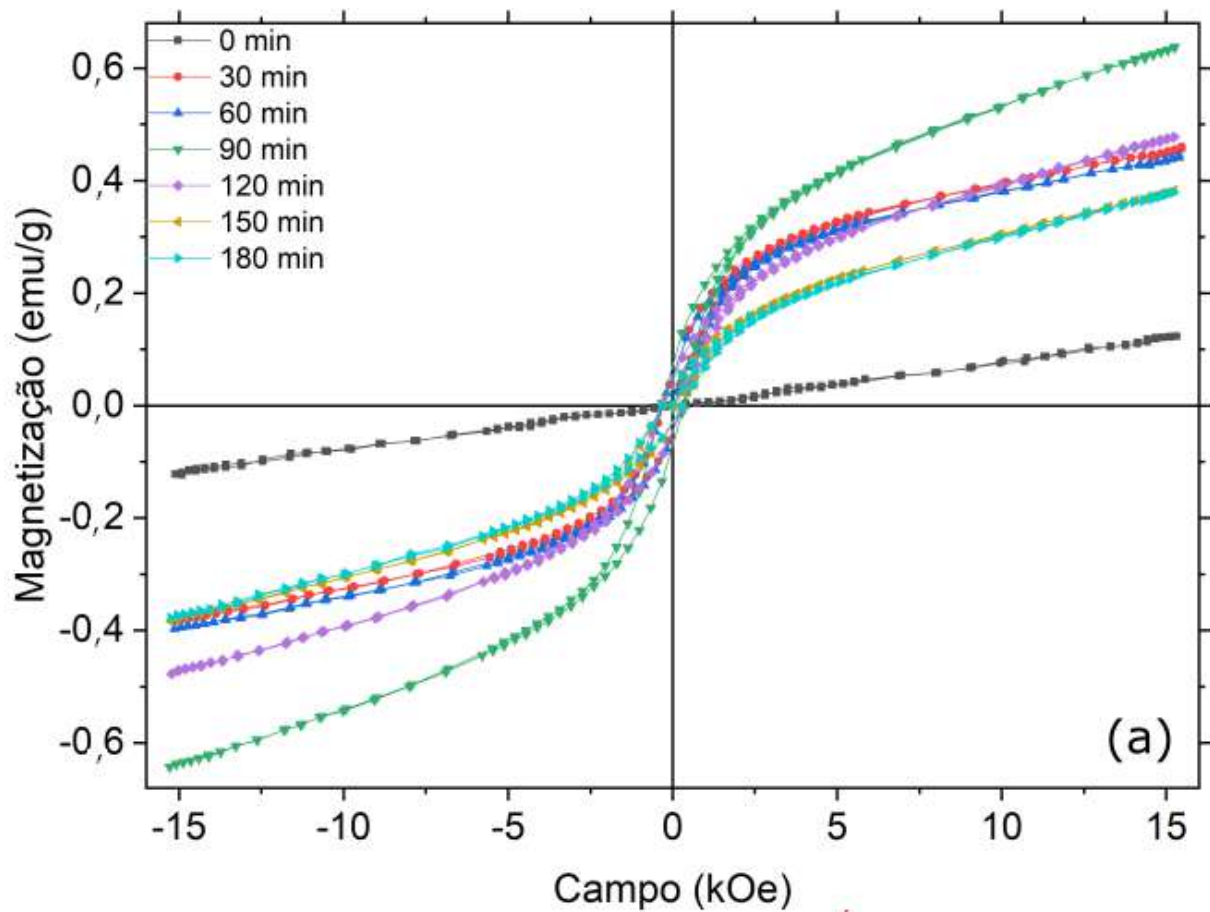


Figura 5.29: Respostas magnéticas do conjunto S5 (a) e (b) evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), magnetização remanescente (M_r) e campo coercitivo (H_c) em função do tempo de criomoagem.

Percebe-se que os valores máximos de M_{15} dos conjuntos S4 e S5 não atingem seu máximo após o último ciclo de criomoagem, antes, após 60 e 90 minutos, respectivamente, esse valor é atingido. Este comportamento pode estar associado a uma possível amorfização das demais amostras de cada conjunto. Y. S. Cho e colaboradores [71], ao submeter o composto CoZr a longos períodos de moagem, observaram o aparecimento, em dados de difratometria de raios X, de um ombro de amorfização semelhante ao que pode ser observado ao lado esquerdo do pico (104), nas Figuras 5.5 e 5.6. De modo semelhante, Volnistem e colaboradores [23], por sua vez, ao submeter pós de BiFeO_3 à criomoagem, observaram a aparição do mesmo ombro comentado, o qual foi associado à transferência de energia em excesso pelas esferas para a amostra, o que, ao invés de culminar na redução do tamanho de cristalito e incrementos no *micro-strain*, acarretou na amorfização de partes da mesma. Dessa maneira, isto é, com a presença de parcelas amorfas no pó analisado, resultantes do excesso de energia envolvida, espera-se que haja decréscimo na resposta magnética do material, tendo em vista que uma parcela do pó não apresenta o mesmo ordenamento magnético que o composto BFO.

Como pode ser encontrado na literatura [21, 23, 78, 79], tanto o tamanho de cristalito quanto o *micro-strain* estão associados à alterações nas propriedades magnéticas do composto BiFeO_3 , de maneira que, incrementos na magnetização podem ser atribuídos a quebra do ordenamento cicloidal de spins, uma vez que o tamanho de cristalito atinja valores menores que o comprimento de correlação da ciclóide. Não obstante, o papel do aumento nas microdeformações também se releva de grande impacto, em razão de sua influência no ordenamento magnético do material, alterando a ligação Fe-O-Fe [23], que contribui com as interações de supertroca. As Figuras 5.30 esboçam a correlação entre essas três propriedades.

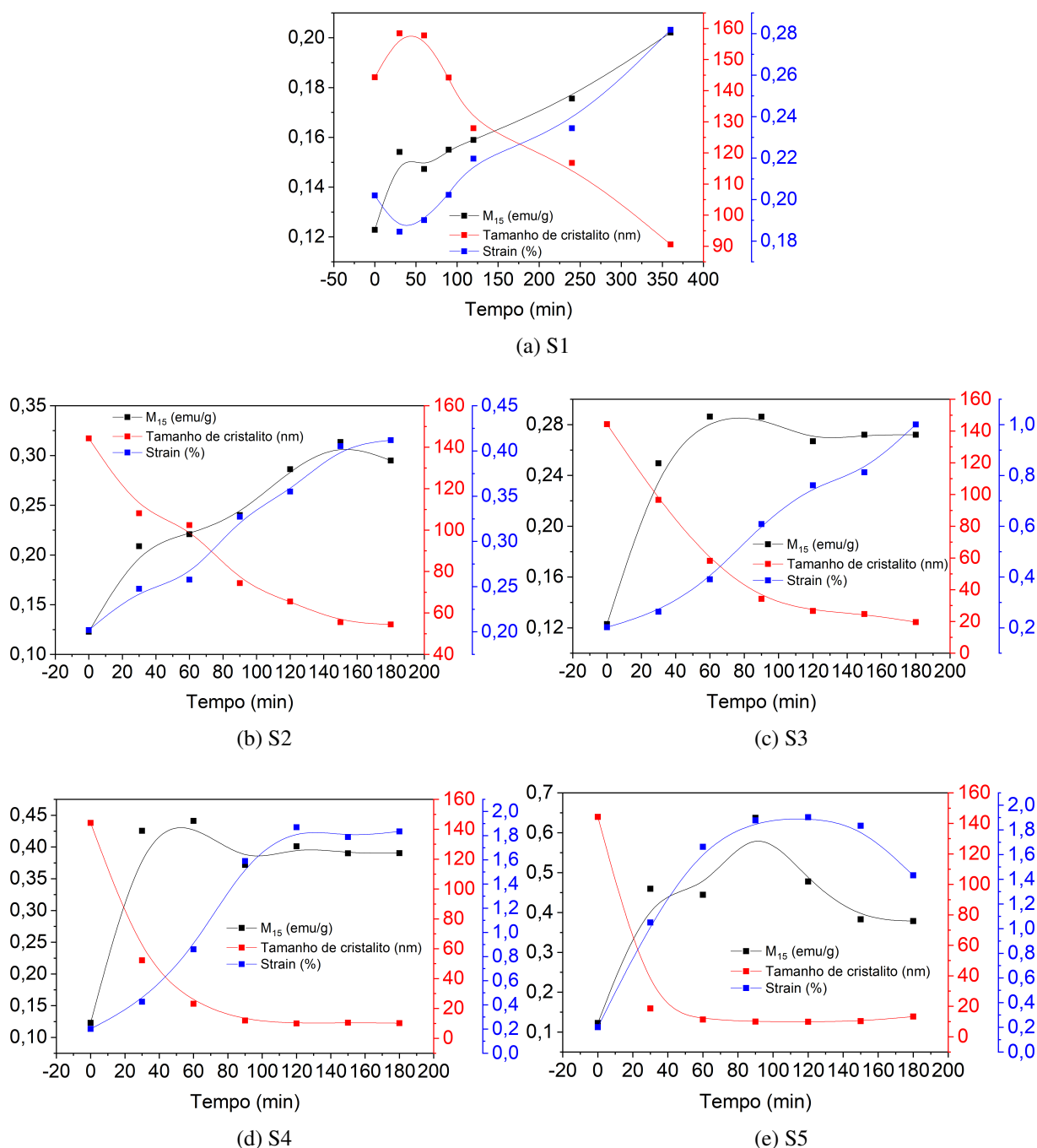


Figura 5.30: Evolução da magnetização à 15 kOe (M_{15}), tamanho de cristalito (nm) e *micro-strain* (%) em função do tempo de moagem para o conjunto de amostras analisado.

Comparando-se os gráficos apresentados, Figura 5.30, percebe-se que, de maneira geral, as respostas magnéticas intensificam-se a medida que os ciclos de criomoagem avançam. Concomitantemente, diminuições no tamanho de cristalito são acompanhadas de aumentos nas micro-deformações. Além disso, intensificando-se a medida que esferas de maior massa são utilizadas, como se vê nas Figuras 5.31 e 5.32. Isto claramente pode ser observado na Figura 5.30a, relativa à S1, para todo o conjunto de dados. Em se tratando de S2, Figura 5.30b, pode-se perceber que a aparente estabilização dos valores de *micro-strain* e tamanho de cristalito acompanha a

estabilização de M_{15} , situação que não foi observada para S3, Figura 5.30c, na qual os aparentes comportamentos de diminuição do tamanho de cristalito e aumento do *micro-strain*, são acompanhados pela estabilização de M_{15} , a partir de 60 minutos. Em relação a S4 constata-se a simultânea estabilização do *micro-strain*, tamanho de cristalito e M_{15} , Figura 5.30d. Por último, no tocante a S5, observam-se decaimentos na magnetização associados à decréscimos no *micro-strain* e um ligeiro aumento do tamanho de cristalito (Figura 5.30e). Desse maneira, os maiores valores de M_{15} não estão associados aos mais elevados tempos de criomoagem para todos os conjuntos de amostras. Decerto, observa-se que a medida que são utilizadas esferas de maior massa, o tempo necessário para atingir a magnetização máxima decai, de forma que, com o uso de esferas de 4,1103 g, 60 minutos de criomoagem foram necessários. De todo modo, o papel do tipo de esfera utilizada em cada moagem evidencia-se ao se confrontar os valores relativos às características estruturais e magnética do composto, como expõe a Figura 5.33, na qual observa-se uma relação inversamente proporcional entre as dimensões das esferas utilizadas na criomoagem e o tempo necessário para que a máxima magnetização (à 15kOe) seja atingida, bem como indicativos da possibilidade de se atingir valores de magnetização superiores aos observados, fazendo uso de esferas com maior diâmetro.

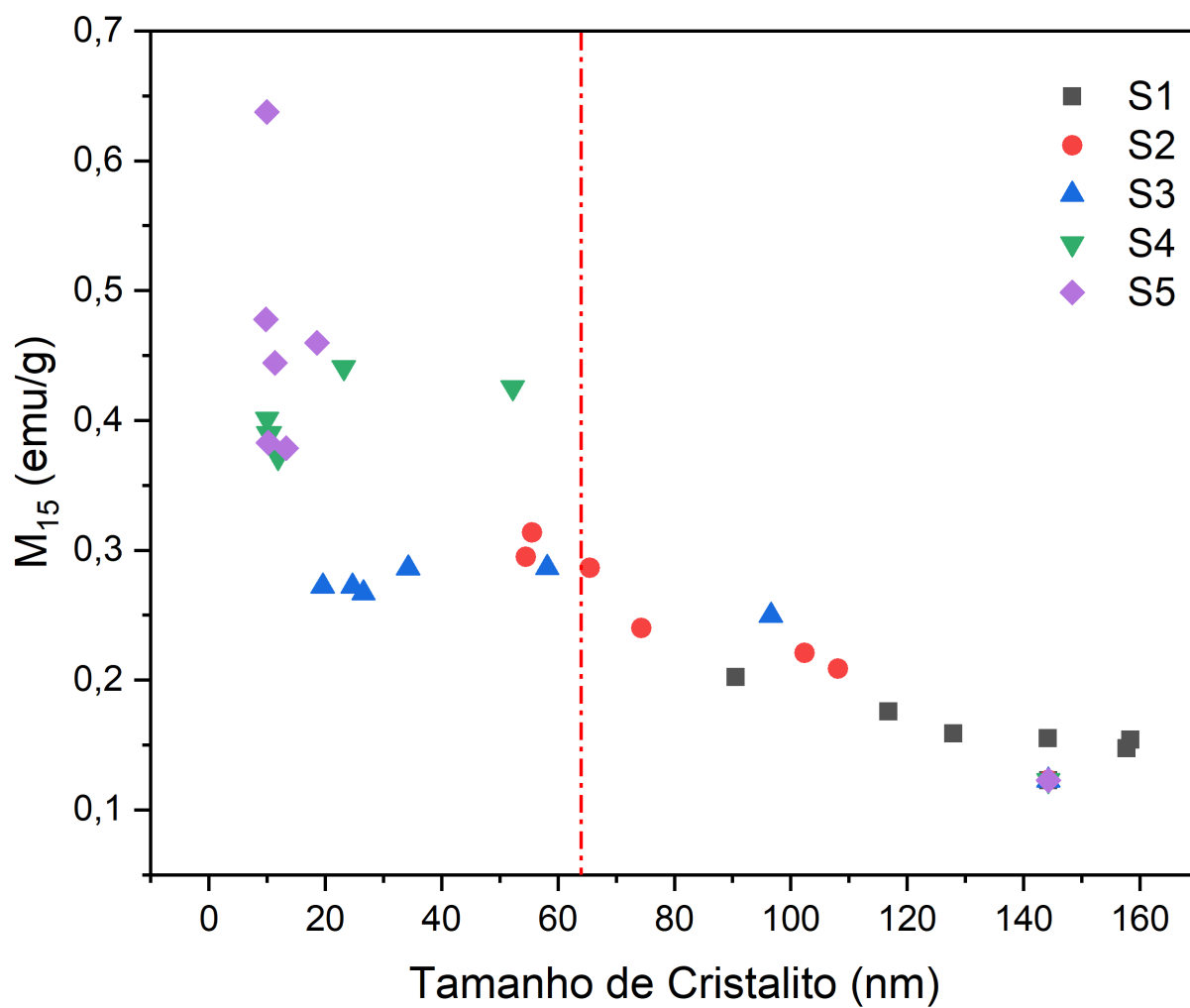


Figura 5.31: Magnetização à 15 kOe (M_{15}) em função do tamanho de cristalito. A linha tracejada destaca o tamanho de correlação da estrutura cicloidal de spins.

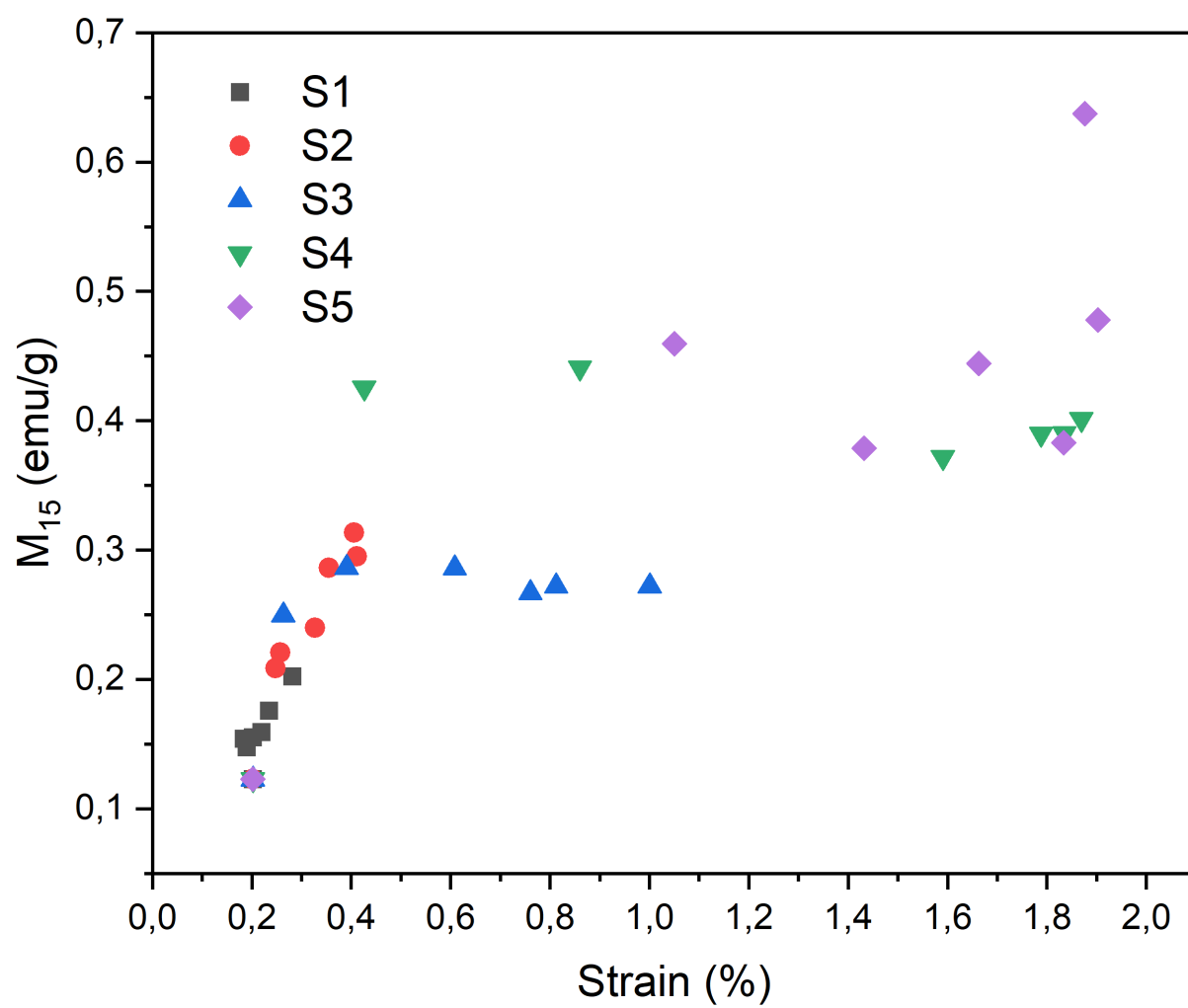


Figura 5.32: Magnetização à 15 kOe (M_{15}) em função do *micro-strain*.

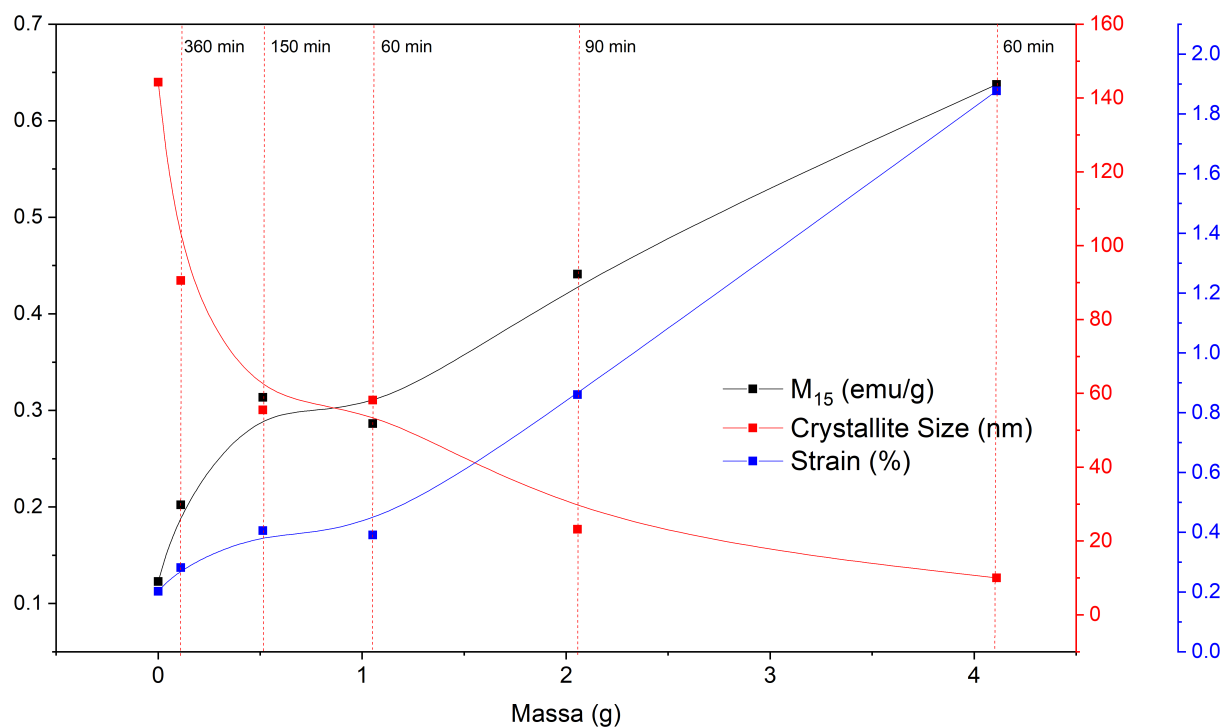


Figura 5.33: Valores máximos de magnetização à 15 kOe (M_{15}), *micro-strain* e tamanho de cristalito obtidos para os conjuntos S1, S2, S3, S4 e S5.

Conclusões

O emprego da técnica de moagem em altas energias seguida de choque térmico mostrou-se eficaz na sintetização de pós cerâmicos do composto BiFeO_3 , tendo em vista a obtenção de amostras que apresentaram uma baixa relação de intensidade do pico principal da fase secundária em relação ao pico principal do BFO, 4,34 %.

Através de análises de Scherrer, observou-se que os pós criomoídos com esferas de diferentes massas, 0,1109 g, 0,5138 g, 1,0524 g, 2,0555 g e 4,1103 g (os conjuntos de amostras, S1, S2, S3, S4 e S5, respectivamente), passaram a exibir tamanhos de cristalito substancialmente inferiores ao que foi observado para a amostra não submetida à criomoagem, 0 min. Nesse contexto, tornou-se evidente o papel da massa das esferas no processo de nanoestruturação, pois seu aumento implicou em diminuições nos mínimos tamanhos de cristalito atingidos para cada conjunto de amostras, de maneira que, partindo de 144,29 nm, para a amostra 0 min, tamanhos de cristalito iguais a 90,58, 54,49, 19,57, 10,00 e 9,83 nm, para S1, S2, S3, S4 e S5, respectivamente, foram obtidos. Em se tratando da quantidade de deformações na rede cristalina, *micro-strain*, iniciando-se em 0,20 % para a amostra não submetida à criomoagem, valores iguais a 0,28, 0,41, 1,00, 1,87 e 1,90 %, foram obtidos para os conjuntos S1, S2, S3, S4 e S5, respectivamente.

Com relação aos dados de microscopia eletrônica de varredura, foi possível perceber que as criomoagens com diferentes esferas não foram capazes de eliminar os processos de solda a frio, visto que nas imagens obtidas encontram-se aglomerados compostos de partículas menores de morfologia preferencialmente esférica. Análises posteriores revelaram uma distribuição do tamanho médio de partículas do tipo lognormal, com uma possível saturação na redução do tamanho médio de partícula por volta de 344 nm, sugerindo que a rota de síntese adotada, embora estruturalmente mostre-se eficiente na nanoestruturação, microestruturalmente, o pó não é totalmente nanoestruturado. Contudo, vale ressaltar que trabalhos na literatura demonstram que a partir do uso da sinterização por *spark plasma* de pós provenientes da criomoagem, pode-se obter cerâmicas cujos ganhos nas propriedades magnéticas e elétricas obtidas após a criomoagem são conservados.

Por fim, as caracterizações magnéticas apontam ganhos expressivos na resposta magnética das amostras criomoídas, de modo que, iniciando-se em 0,12 emu/g, magnetizações máximas à 15 kOe iguais a 0,20, 0,31, 0,29, 0,44 e 0,64 emu/g, para os conjuntos S1, S2, S3, S4 e

S5, respectivamente, foram aferidas. Esses resultados permitem concluir que tanto a redução do tamanho médio de cristalito quanto os valores de *micro-strain* são capazes de influenciar na disposição dos momentos de dipolo magnético da amostra, com uma possível quebra da ciclóide de spins. Dessa maneira, o caráter estrutural (tamanho de cristalito associado ao *micro-strain*) revela-se como um fator demasiadamente impactante ao se tratar do comportamento magnético do composto.

Perspectivas

Dentre as principais perspectivas para trabalhos futuros, pode-se destacar:

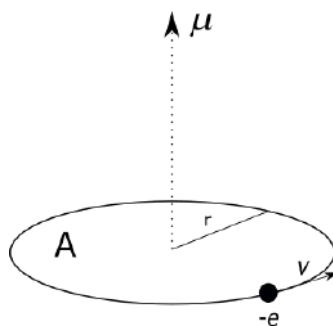
- Realizar análises de difração de raios X em alta resolução com o intuito de investigar, a partir de análises de Williamson-Hall, parâmetros estruturais das amostras;
- Realizar medidas de magnetização e susceptibilidade magnética em função da temperatura nas amostras submetidas à criomoagem para fins de confirmação do ordenamento magnético.
- Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução para analisar a presença e distribuição de defeitos na estrutura cristalina, induzidos pelo processo de criomoagem.
- Realizar criomoagens com esferas de maior diâmetro com o objetivo de averiguar se a magnetização máxima obtida pode ser adquirida em tempos inferiores a 60 minutos.
- Inserir no modelo estrutural abordado estrutura de curto alcance.

Apêndice A

Magneton de Bohr e Energia de um momento de dipolo magnético

A.1 Magneton de Bohr

Considere um elétron em órbita, dando origem a uma corrente elétrica i de intensidade, como ilustrado na figura abaixo:



Temos que:

$$i = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{-e}{T}$$

Como $v = \frac{\Delta S}{T}$, sendo T o período de revolução, e $\Delta S = 2\pi r$, então

$$i = \frac{-ev}{2\pi r}$$

Portanto, o módulo do momento magnético, expresso pela equação $|\mu| = iA$, onde $A = \pi r^2$ pode ser expresso da forma:

$$|\mu| = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2}evr$$

Se considerarmos o momento angular orbital do elétron ($L = mrv$) como sendo $L = \hbar$ (modelo de Bohr) teremos:

$$\frac{1}{2}evr\left(\frac{m}{m}\right) = \frac{1}{2}\frac{e}{m}(mrv) = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\hbar$$

Portanto,

$$|\mu| = \frac{e\hbar}{2m}$$

A.2 Energia de um momento de dipolo magnético

Considere dois dipolos, μ_1 e μ_2 , distantes $\vec{r}$ entre si, como na Figura A.1 (a).

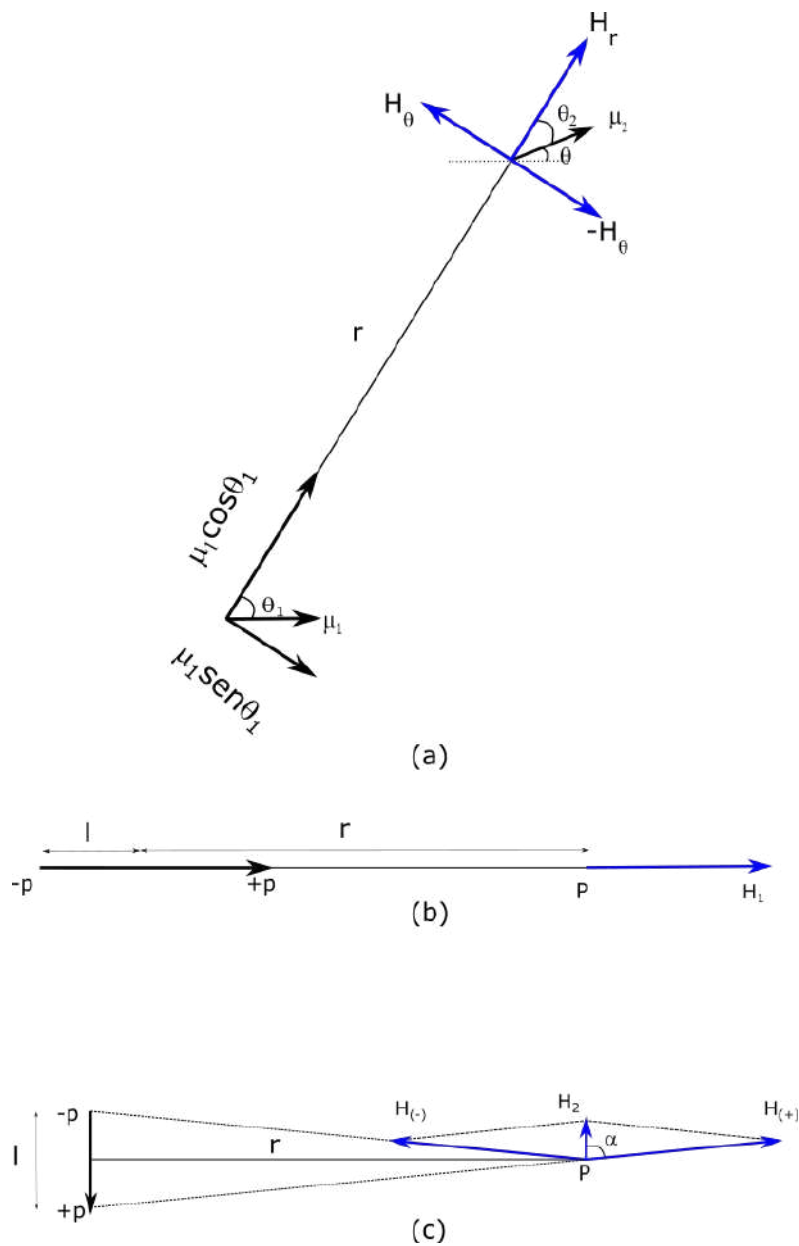


Figura A.1: Campos magnéticos produzidos por dipolos.

Um campo magnético decai proporcionalmente ao inverso da distância (em relação ao dipolo) ao quadrado, como descrito pela equação:

$$H = \frac{p}{r^2}$$

onde p denomina-se "força do dipolo".

Analisando-se a situação na qual um dipolo magnético encontra-se paralelo à distância $\vec{r}$ do ponto P, como na Figura A.1 (b), tem-se:

$$H_r = \frac{p}{(r - \frac{l}{2})^2} - \frac{p}{(r + \frac{l}{2})^2} = \frac{2prl}{(r^2 - \frac{l^2}{4})^2}$$

onde l é a distância entre os momentos p e -p No limite onde $r \gg l$ e fazendo $pl = \mu$

$$H_r = \frac{2pl}{r^3} = \frac{2\mu}{r^3}$$

Quando $\vec{r}$ é perpendicular, Figura A.1 (c), tem-se:

$$H_\theta = 2H_+ \cos \alpha = 2 \left[\frac{p}{r^2 + \frac{l^2}{4}} \right] \left[\frac{\frac{l}{2}}{r^2 + \frac{l^2}{4}} \right] = \frac{pl}{(r^2 + \frac{l^2}{4})^{3/2}}$$

No limite onde $r \gg l$ e fazendo $pl = \mu$

$$H_r = \frac{\mu}{r^3}$$

Portanto, considerando a geometria da Figura A.1 (a), o campo magnético que interage com μ_2 por conta de μ_1 é:

$$H_p = H_r \cos \vartheta_2 - H_\theta \cos \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta_2 \right) = \left(\frac{2\mu_1 \cos \vartheta_1}{r^3} \right) \cos \vartheta_2 - \left(\frac{\mu_1 \sin \vartheta_1}{r^3} \right) \cos \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta_2 \right)$$

Logo, a energia potencial em μ_2 por conta de μ_1 é:

$$E = -\mu_2 H_p = -\mu_2 \left[\left(\frac{2\mu_1 \cos \vartheta_1}{r^3} \right) \cos \vartheta_2 - \left(\frac{\mu_1 \sin \vartheta_1}{r^3} \right) \cos \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta_2 \right) \right]$$

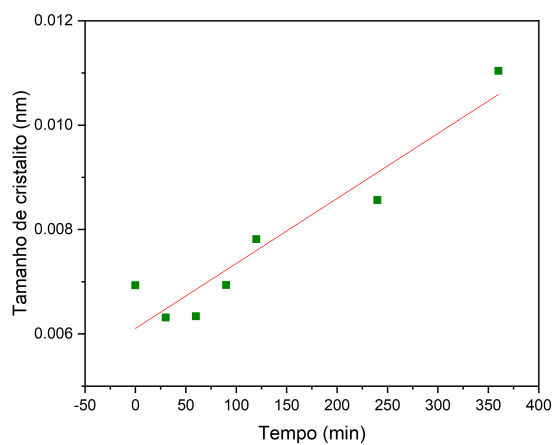
$$E = \frac{1}{r^3} (\mu_1 \mu_2 \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2) - 3\mu_1 \mu_2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2)$$

$$E = \frac{1}{r^3} (\mu_1 \mu_2 \cos \vartheta - 3\mu_1 \mu_2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2)$$

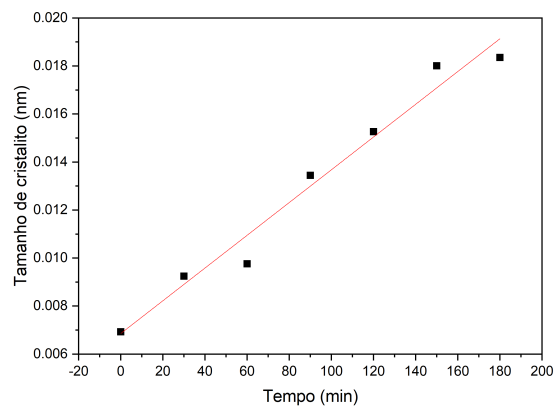
$$E = \frac{1}{r^3} \left(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right)$$

Apêndice B

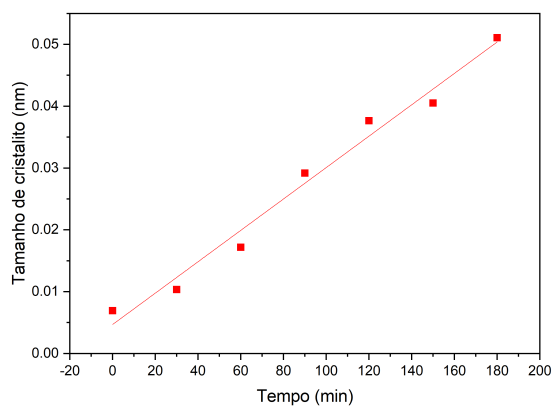
Ajuste linear dos dados de tamanho de cristalito e *micro-strain*.



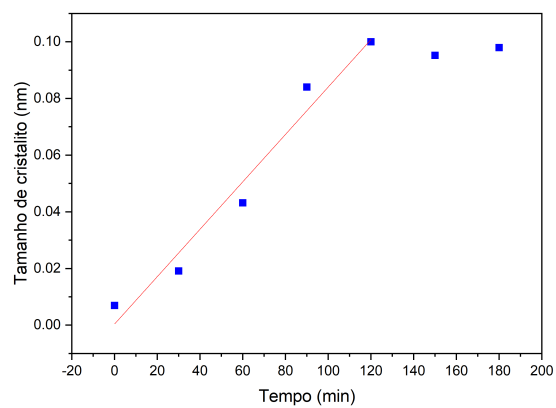
(a) S1



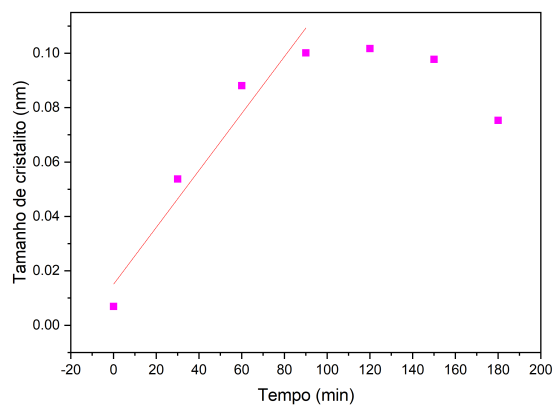
(b) S2



(c) S3

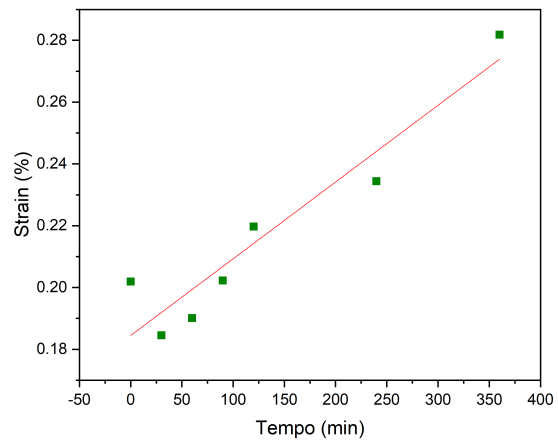


(d) S4

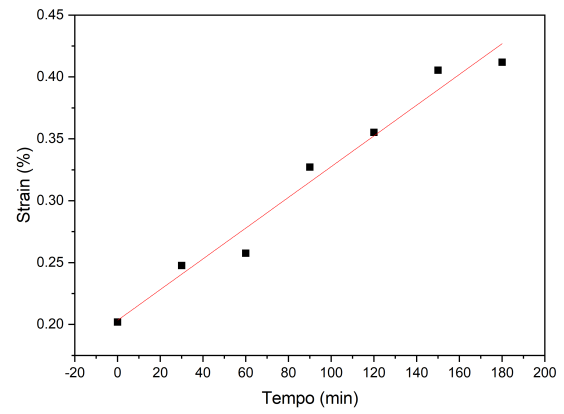


(e) S5

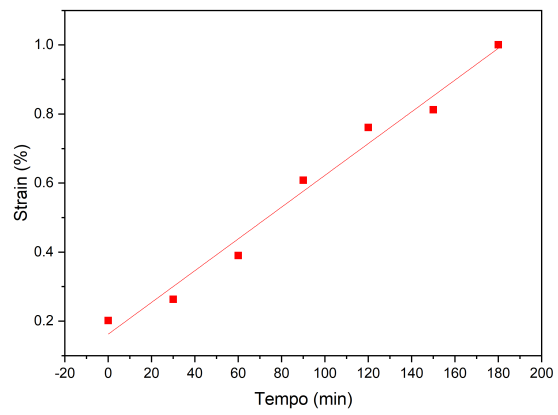
Figura B.1: Ajuste linear dos dados de tamanho de cristalito.



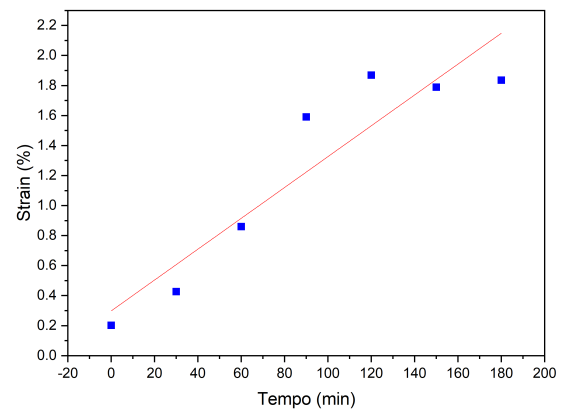
(a) S1



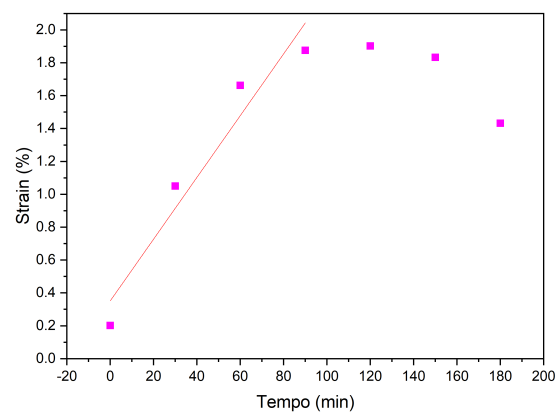
(b) S2



(c) S3



(d) S4



(e) S5

Figura B.2: Ajuste linear dos dados de *micro-strain*.

Referências Bibliográficas

- [1] “MS Windows NT relatório de citações.” <https://www-webofscience.ez79.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/citation-report/01fd441a-1027-4c4c-bb7e-5e42f88c57c5-455b39ab>. Acessado: 23/07/2022.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 6th edition*. Wiley, New York, 1986.
- [3] D. R. Askeland, P. Fulay, and W. Wright, “The science and engineering of materials 6th edition,” *Cengage Learning Inc*, p. 889, 2010.
- [4] G. S. Dias, “Mecânossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização.” 2017. Monografia (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [5] T. Kimura, “Spiral magnets as magnetoelectrics,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 37, no. 1, pp. 387–413, 2007.
- [6] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [7] V. S. da Silva, “Estudo da degradação do corante azul de metileno.” 2018. Monografia (Bacharel em Física), UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brasil.
- [8] F. Storti, “Síntese, caracterização estrutural e análise do potencial catalítico do SrTiO_3 e das perovskitas duplas de $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_{3-x/2}$, onde $x = 0, 2; 0, 3$ e $0, 5$, na preparação de biodiesel,” 2014.
- [9] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 8, p. 16046, 2016.
- [10] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.-F. Marucco, and S. Fusil, “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 2, p. 024116, 2007.
- [11] R. Palai, R. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. Clark, J. Robertson, S. Redfern, G. Catalan, and J. Scott, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 1, p. 014110, 2008.

- [12] J. Epp, “X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization,” in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pp. 81–124, Elsevier, 2016.
- [13] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *et al.*, *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 9. Wiley New York, 2018.
- [14] E. A. Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto BiFeO_3 ,” 2017. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [15] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in materials science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [16] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. Tiwary, “Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials,” *International Materials Reviews*, pp. 1–40, 2020.
- [17] S. Foner, “The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer,” *Journal of applied physics*, vol. 79, no. 8, pp. 4740–4745, 1996.
- [18] R. C. Oliveira, “Estudo de cerâmicas de $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ sintetizadas sob condições extremas,” 2019. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, UEM (Universidade Estadual de Maringá), Maringá, Brazil.
- [19] S. Abrahams, “Ferroelasticity,” *Materials Research Bulletin*, vol. 6, no. 10, pp. 881–890, 1971.
- [20] A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przenioslo, and A. Hewat, “Bifeo3 crystal structure at low temperatures,” *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, vol. 117, no. 2, p. 296, 2010.
- [21] G. Dias, E. Volnistem, J. Leonardo, D. Silva, L. Cótica, I. Santos, and D. Garcia, “On the unusual magnetic response of cryomilled bifeo3 polycrystals,” *Ferroelectrics*, vol. 534, no. 1, pp. 146–151, 2018.
- [22] R. C. Oliveira, E. A. Volnistem, E. A. Astrath, G. S. Dias, I. A. Santos, D. Garcia, and J. A. Eiras, “La doped bifeo3 ceramics synthesized under extreme conditions: Enhanced magnetic and dielectric properties,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 14, pp. 20407–20412, 2021.
- [23] 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 bifeo3 nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain,” *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.

- [24] 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.
- [25] N. I. Ilić, J. D. Bobić, B. S. Stojadinović, A. S. Džunuzović, M. M. V. Petrović, Z. D. Dohčević-Mitrović, and B. D. Stojanović, “Improving of the electrical and magnetic properties of bifeo3 by doping with yttrium,” *Materials Research Bulletin*, vol. 77, pp. 60–69, 2016.
- [26] M. Basiri, H. Shokrollahi, and G. Isapour, “Effects of la content on the magnetic, electric and structural properties of bifeo3,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 354, pp. 184–189, 2014.
- [27] S. M. Yakout, “Spintronics and innovative memory devices: a review on advances in magnetoelectric bifeo3,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 34, no. 2, pp. 317–338, 2021.
- [28] C. Tablero, “An evaluation of bifeo3 as a photovoltaic material,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 171, pp. 161–165, 2017.
- [29] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, and J. Wang, “Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures,” *Progress in Materials Science*, vol. 84, pp. 335–402, 2016.
- [30] J. Scott, “Multiferroic memories,” *Nature materials*, vol. 6, no. 4, pp. 256–257, 2007.
- [31] N. Wang, X. Luo, L. Han, Z. Zhang, R. Zhang, H. Olin, and Y. Yang, “Structure, performance, and application of bifeo3 nanomaterials,” *Nano-Micro Letters*, vol. 12, no. 1, 2020.
- [32] I. S. Oliveira, *Introdução à física do estado sólido*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [33] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [34] K. H. J. Buschow, F. R. Boer, *et al.*, *Physics of magnetism and magnetic materials*, vol. 7. Springer, 2003.
- [35] S. Blundell, “Magnetism in condensed matter,” 2003.
- [36] I. d. P. Miranda, *Estrutura eletrônica e dinâmicas de spins aplicadas a multicamadas metálicas e sistemas nanoestruturados*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2021.
- [37] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*. Pearson Addison Wesley, 2011.

- [38] M. A. d. Oliveira *et al.*, “Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO_3 modificadas com Sm^{3+} ,” 2012.
- [39] R. GOTARDO and M. Tese, “Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos,” *Universidade Estadual de Maringá*, 2011.
- [40] G. Srinivasan, “Magnetolectric composites,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 153–178, 2010.
- [41] P. Royen and K. Swars, “Das system wismutoxyd-eisenoxyd im bereich von 0 bis 55 mol% eisenoxyd,” *Angewandte Chemie*, vol. 69, no. 24, pp. 779–779, 1957.
- [42] S. Kiselev, “Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO_3 by neutron diffraction,” *Sov. Phys.*, vol. 7, p. 742, 1963.
- [43] V. Bhide and M. Multani, “Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO_3 ,” *Solid State Communications*, vol. 3, no. 9, pp. 271–274, 1965.
- [44] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, “The atomic structure of BiFeO_3 ,” *Solid State Communications*, vol. 7, no. 9, pp. 701–704, 1969.
- [45] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ,” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [46] R. T. Smith, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, “Dielectric properties of solid solutions of BiFeO_3 with $\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ at high temperature and high frequency,” *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 1, pp. 70–74, 1968.
- [47] S. Fedulov, P. Ladyzhinskii, I. Pyatigorskaya, and Y. N. Venevtsev, “Complete phase diagram of the PbTiO_3 - BiFeO_3 system,” *Soviet Physics-Solid State*, vol. 6, no. 2, pp. 375–378, 1964.
- [48] W. Kaczmarek, Z. Pajak, and M. Połomska, “Differential thermal analysis of phase transitions in $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ solid solution,” *Solid State Communications*, vol. 17, no. 7, pp. 807–810, 1975.
- [49] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 ,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 10, p. 1931, 1980.
- [50] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, no. 23, p. 4835, 1982.
- [51] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?,” 2000.

- [52] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T.-h. Arima, and Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization,” *nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003.
- [53] X. Xiao, J. Zhu, Y. Li, W. Luo, B. Yu, L. Fan, F. Ren, C. Liu, and C. Jiang, “Greatly reduced leakage current in bifeo3 thin film by oxygen ion implantation,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 18, p. 5775, 2007.
- [54] 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,” 2021.
- [55] Y. Zhang, Y. Wang, J. Qi, Y. Tian, M. Sun, J. Zhang, T. Hu, M. Wei, Y. Liu, and J. Yang, “Enhanced magnetic properties of bifeo3 thin films by doping: analysis of structure and morphology,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, p. 711, 2018.
- [56] B. Guo, H. Deng, X. Zhai, W. Zhou, X. Meng, G. Weng, S. Chen, P. Yang, and J. Chu, “Cr doping-induced structural phase transition, optical tuning and magnetic enhancement in bifeo3 thin films,” *Materials Letters*, vol. 186, pp. 198–201, 2017.
- [57] S.-Z. Lu and X. Qi, “Magnetic and dielectric properties of nanostructured bifeo3 prepared by sol–gel method,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 7, pp. 2185–2194, 2014.
- [58] P. Suresh and S. Srinath, “Study of structure and magnetic properties of rare earth doped bifeo3,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 448, pp. 281–284, 2014.
- [59] R. Safi and H. Shokrollahi, “Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (bifeo3) as a ferroelectro-magnetic material,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, no. 1-2, pp. 6–15, 2012.
- [60] F. Gao, S. Leng, Z. Zhu, X. Li, X. Hu, and H. Song, “Preparation and thermoelectric properties of cu2se hot-pressed from hydrothermal synthesis nanopowders,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, no. 4, pp. 2454–2460, 2018.
- [61] A. Kumar and K. Yadav, “Enhanced magnetocapacitance sensitivity in bifeo3–poly (vinylidene-fluoride) hot pressed composite films,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 528, pp. 16–19, 2012.
- [62] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, and A. Sen, “Spark plasma sintering of bifeo3,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 3, pp. 555–559, 2009.
- [63] H. Ghayour, M. Abdollahi, and M. Bahmanpour, “Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study,” 2016.

- [64] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, and F. Padella, “Mechanical alloying of the fe- zr system. correlation between input energy and end products,” *Il nuovo cemento D*, vol. 13, no. 4, pp. 459–476, 1991.
- [65] F. Gotor, M. Achimovicova, C. Real, and P. Balaz, “Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills,” *Powder Technology*, vol. 233, pp. 1–7, 2013.
- [66] D. J. Griffiths, “Eletrodinâmica.”
- [67] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [68] V. Robinson, “Imaging with backscattered electrons in a scanning electron microscope,” *Scanning*, vol. 3, no. 1, pp. 15–26, 1980.
- [69] J. Goldstein, “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.”
- [70] G. Dias, I. Catellani, L. Cótica, I. Santos, V. Freitas, and F. Yokaichiya, “Highly resistive fast-sintered bifeo3 ceramics,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, no. 1, pp. 43–49, 2016.
- [71] Y. Cho and C. Koch, “Mechanical milling of ordered intermetallic compounds: the role of defects in amorphization,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 194, no. 2, pp. 287–294, 1993.
- [72] A. K. Zak, W. A. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of zno nanoparticles by williamson–hall and size–strain plot methods,” 2011.
- [73] P. Scherrer, “Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen,” 1918.
- [74] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. Tiwary, “Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials,” 2021.
- [75] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, “Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles,” *Nano letters*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, 2007.
- [76] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, *et al.*, “Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific reports*, vol. 3, p. 2907, 2013.
- [77] A. Nguyen, V. N. Pham, T. T. L. Nguyen, V. Mittova, Q. Vo, M. Berezhnaya, I. Y. Mitova, T. H. Do, and H. Chau, “Crystal structure and magnetic properties of perovskite yfe1-xmnxo3 nanopowders synthesized by co-precipitation method,” *Solid State Sciences*, vol. 96, p. 105922, 2019.

- [78] G. Arya, R. K. Kotnala, and N. S. Negi, “A novel approach to improve properties of bifeo3 nanomultiferroics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 5, pp. 1475–1480, 2014.
- [79] G. Dhir, P. Uniyal, and N. Verma, “Multiferroic properties of sr-doped bifeo3 nanoparticles,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 531, pp. 51–57, 2018.