



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

**Propriedades Físicas Incomuns Induzidas
por Moagem de Alta Energia em Sistemas
Óxidos do Tipo Bi - Fe - O.**

Acadêmico: Rafael Trautwein Santiago

Orientador: Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva

Maringá, 17 de novembro de 2022



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

Propriedades Físicas Incomuns Induzidas por Moagem de Alta Energia em Sistemas Óxidos do Tipo Bi - Fe - O.

Tese ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Klebson Lucenildo da Silva, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Acadêmico: Rafael Trautwein Santiago

Orientador: Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva

Maringá, 17 de novembro de 2022

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

S235p

Santiago, Rafael Trautwein

Propriedades físicas incomuns induzidas por moagem de alta energia em sistemas óxidos do tipo Bi - Fe - O / Rafael Trautwein Santiago. -- Maringá, PR, 2022.
137 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva.

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

1. Ferrita de bismuto. 2. Mecanoquímica. 3. Espectroscopia Mössbauer . 4. Nanomateriais . 5. Magnetismo. I. Silva, Klebson Lucenildo da , orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Marinalva Aparecida Spolon Almeida - 9/1094

RAFAEL TRAUTWEIN SANTIAGO

**PROPRIEDADES FÍSICAS INCOMUNS INDUZIDAS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA EM SISTEMAS ÓXIDOS DO TIPO BI - FE – O**

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

Aprovado em: Maringá, 27 de abril de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Martin Fabián
Institute of Geotechnics SAS – Eslováquia

Prof. Dr. Willian Junior do Nascimento
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Jandaia do Sul

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Anuar José Mincache
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	vi
Introdução	1
1 Reações Mecanoquímicas em Óxidos	5
1.1 Mecanoquímica	5
1.1.1 Moagem de Alta Energia	6
1.1.2 Reações mecanoquímicas Homogêneas	11
1.1.3 Reações mecanoquímicas Heterogênea	13
2 Óxidos baseados em Ferritas de Bismuto	15
2.1 Mulitas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$	16
2.2 Perovskita BiFeO_3	23
3 Descrição Experimental	30
3.1 Preparação das amostras de $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$	30
3.2 Preparação das amostras de BiFeO_3	32
3.3 Técnicas de Caracterização	33
3.3.1 Difratometria de raios X	33
3.3.2 Espectroscopia Mössbauer	35
3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN - MAS)	35
3.3.4 Magnetometria (SQUID)	36
3.3.5 Microscópio Eletrônico de Transmissão (S-TEM)	36

3.3.6	Detalhes Computacionais para os cálculos de DFT	36
4	Resultados e Discussões	38
4.1	Mulitas	38
4.1.1	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$	38
4.1.2	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$	44
4.2	Perovskita BiFeO_3	57
	Conclusões	78
A	Teoria e Métodos Funcionais de Densidade	82
A.1	Teoria do Funcional da Densidade	82
A.2	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	84
A.3	Equações de Kohn e Sham	88
A.4	Aproximações ao potencial de troca e correlação, LDA e GGA	91
A.4.1	Aproximação de Densidade Local (LDA)	91
A.4.2	Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)	92
B	Resultados Adicionais	96
C	Trajetória Acadêmia	108
C.1	Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos	108
C.2	Participação em Eventos Durante o Doutorado	108
	Referências Bibliográficas	117

Agradecimentos

A Deus por me permitir viver todas essas experiencias e me presentear com todas as pessoas que surgiram no decorrer desta jornada.

A toda minha família que sempre me apoiou em todas as escolhas da minha vida. Aos meus pais Eliana e José Alberto, que sempre estão ao meu lado dando afeto e sabedoria para seguir em frente. A meus avós maternos e paternos, mesmo aos que não estão mais conosco.

A minha esposa, Caroline Roncholeta Trautwein, pelo carinho, paciência e por proporcionar a experiencia mais linda da minha vida (Ser Pai) e claro por aturar minhas crises existenciais durante esse período, devo grande parte desta conquista a ela.

Ao meu filho que chegou no meio desta jornada trazendo alegria e motivação para finalizar meu doutorado.

Ao meu orientador e grande amigo Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva, pelo suporte e paciência durante este trabalho, por acreditar em meu potencial, muitas vezes até mais que eu mesmo.

Aos amigos da "salinha" de estudos do PFI: Adriane, Eduardo Volnistein, Eduardo Astrath, Roger, Arthur, Rafael Barbosa, Danilo, Guilherme (Baiano), José Victor (zé), João Vitor (JV), João (paizão), Vinícius, Berg, Matheus, Gustavo, Adriel. Amigos que levarei para a vida toda.

A Capes pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho serão abordados dois tipos de óxidos específicos, os quais foram sintetizados por rotas mecanoquímicas. O primeiro pertence a uma classe de materiais conhecida como mulita do tipo $\text{Bi}_2(\text{M}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). O segundo sistema é o BiFeO_3 da família das perovskitas (BFO). Para as mulitas nanoestruturadas as investigações de espectroscopia Mössbauer e Ressonância Magnética Nuclear revelaram um sítio com número de coordenação 5, incomum para este tipo de material. Além dos métodos espectroscópicos nucleares, medidas de difração de raios X, refinados via método Rietveld, mostraram que os sítios tetraedros, os octaedros e as unidades estruturais recém-formadas com coordenação 5 são fortemente distorcidas. As propriedades estruturais, magnéticas, hiperfinas, morfológicas e químicas das perovskitas BiFeO_3 foram investigadas usando difração de raios X (Com refinamento Rietveld), espectroscopia Mössbauer, Magnetometria SQUID, microscopia eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Será mostrado que a estrutura da ferrita exibe uma distorção de longo alcance (octaedros de FeO_6 significativamente inclinados) e a desordem de curto alcance (octaedros de FeO_6 deformados). Consequentemente, essas características estruturais resultam na anulação do um arranjo cicloidal de spin revelado pelo aparecimento de apenas um único componente espectral no espectro ^{57}Fe Mössbauer de BiFeO_3 . O comportamento magnético macroscópico do material é interpretado como uma superposição de contribuições ferromagnéticas e antiferromagnéticas com um grande campo coercitivo e magnetização remanescente. Levando em consideração o tamanho médio (~ 98 nm) das partículas de BiFeO_3 moídas por 12 h seguida de rápido tratamento térmico, excedendo o período típico da cicloide (~ 62 nm), tanto a supressão da estrutura de cicloide de spin quanto seu comportamento parcialmente ferromagnético são atribuídos à distorção da rede cristalina causada pelo estresse mecânico durante o procedimento de preparação.

Palavras chave: Ferrita de Bismuto; arranjo cicloidal de spin; Mecanoquímica; Espectroscopia Mössbauer; Peroviskita; Mulita; Nanomaterial; NMR.

Abstract

In this work, two types of specific oxides will be addressed, which were synthesized by mechanochemical routes. The first one that will be addressed is from a class of materials known as mullite of the type $\text{Bi}_2(\text{M}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). The second system to be discussed here is the BiFeO_3 of the perovskite (BFO) family. An unusual five-fold coordination of metal cations is revealed in nanostructured $\text{Bi}_2(\text{M}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ by means of ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopies. In addition to the nuclear spectroscopic methods, Rietveld analyses of the X-ray diffraction data of the as-prepared nanooxides show that the constituent tetrahedra, octahedra, and the newly formed structural units with five-fold cation coordination are strongly distorted. Structural, magnetic, hyperfine, morphological and chemical properties of the as-prepared BiFeO_3 are studied using X-ray diffraction (Rietveld refinement), ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, SQUID magnetometry, electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. It is revealed that the structure of the ferrite exhibits the long-range distortion (significantly tilted FeO_6 octahedra) and the short-range disorder (deformed FeO_6 octahedra). Consequently, these structural features result in the suppression of a space modulated cycloidal spin arrangement in the material. The macroscopic magnetic behavior of the material is interpreted as a superposition of ferromagnetic and antiferromagnetic contributions with a large coercive field and remanent magnetization. Taking into account the average particle size of the as-prepared BiFeO_3 particles (~ 98 nm), exceeding the typical period length of cycloid (~ 62 nm), both the suppression of the spiral spin structure in the material and its partly ferromagnetic behavior are attributed to the crystal lattice distortion caused by mechanical stress during the preparation procedure.

Palavras chave: bismuth ferrite, cycloidal spin arrangement, mechanochemistry, Mössbauer spectroscopy; perovskite; mullite; nanomaterial; NMR.

Introdução

O avanço contínuo da mecanoquímica, como uma área da ciências que trata das transformações de sólidos induzidos por energia mecânica (força ou ação) [1], tem atraído bastante interesse das ciências dos materiais e da indústria da química [2], pois fornece rotas de síntese para materiais metaestáveis ou fora do equilíbrio, sem a necessidade de tratamento térmico em altas temperaturas, tornando o processo muito mais simples e de mais baixo custo, com a mesma eficácia de rotas convencionais.

Segundo o recente compêndio de Terminologia da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), "uma reação mecanoquímica é uma reação química que é induzida pela absorção direta de energia mecânica". Dessa forma, é válido lembrar que a mecanoquímica dispõe de uma gama de mecanismos de ação mecânica para promover mudanças físico-químicas nos sólidos influenciadas por tais ações. Neste trabalho vamos nos concentrar na moagem de alta energia (*high-energy ball-milling*) que a partir de agora passaremos a chamar de HEBM de óxidos. É sabido que este tipo de técnica é capaz de induzir mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais, como por exemplo, transformação polimórfica, desordenamento e amorfização de óxidos, incluindo amorfização de superfícies, desordenamento de contorno de grãos entre muitas outras transformações. [3].

Neste trabalho, estudaremos as ferritas de bismuto com dois tipos de estruturas diferentes (Mulita e Peroviskira). No entanto, usaremos o mesmo método de síntese, a moagem de alta energia (HEBM) seguido de tratamento térmico. Com o objetivo de encontrar propriedades estruturais, magnéticas e morfológicas únicas, induzidas através da mecanossíntese.

O Primeiro material que abordaremos serão as mulitas $\text{Bi}_2(\text{M}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+}). Estes compostos são ortorrômnicos e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. A estrutura é caracterizada por colunas de octaedros MO_6 conectados na aresta do cristal

paralelos ao eixo c , os quais estão interconectados por duplos tetraedros de M_2O_7 .

Algumas das propriedades das mulitas do tipo $Bi_2M_4O_9$ são: boa condutividade iônica de ânions [4,5], tendo potencial como eletrólito em células combustíveis de óxidos sólidos ou como sensores de oxigênio [6,7]. Outros possuem emissividade alta na região do infravermelho e, assim, podem ser utilizados como materiais cintiladores de alta energia [8,9]. Os sistemas do tipo $Bi_2M_4O_9$, geralmente, têm distribuição catiônica já conhecida, no caso do $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$, tem-se uma distribuição de cátions aleatória, entre os sítios tetraédrico e octaédrico, para altas concentrações de ferro, enquanto que em baixas concentrações o composto apresenta uma ligeira preferência dos íons Fe^{3+} para os sítios octaédricos [10]. Já a mulita $Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9$ possui uma forte preferência de ocupação dos íons de Al^{3+} pelos sítios octaédricos. A distribuição dos cátions, nas mulitas, leva essas estruturas a terem propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de acordo com as distribuições de íons em seus sítios cristalográficos.

Neste sistema, serão aplicadas as espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al e espectroscopia Mössbauer (no ^{57}Fe), que possibilitam observações em escala atômica local. Assim, se trata de um trabalho pioneiro em analisar informações quantitativas obtidas da desordem estrutural induzida pela ação mecânica. Além dos métodos espectroscópicos nucleares, a evolução da nanoestrutura durante a moagem de alta energia, o estado estrutural fora do equilíbrio das nanomulitas e o comportamento magnético macroscópico do $Bi_2(M_{0,5}Al_{0,5})_4O_9$ são sistematicamente monitorados utilizando as técnicas de difração de raios X (XRD) e magnetometria SQUID, respectivamente.

Outra classe de materiais que será tratada é a peroviskita $BiFeO_3$. Existe um grande volume de trabalhos na literatura envolvendo este material, isso ocorre devido às suas múltiplas funcionalidades únicas [11]. Ele exibe um forte acoplamento de parâmetros de ordem elétrica, magnética e estrutural, dando origem a ferroeletricidade simultânea, ordem antiferromagnética do tipo G em temperaturas razoavelmente altas e ferroelasticidade [12–14]. O $BiFeO_3$ possui uma estrutura romboédrica distorcida, com grupo espacial $R3c$. A ordenação de spin se manifesta como uma estrutura cicloidal incomensurável com um comprimento de onda típico (λ) de cerca de 62 nm ao longo do eixo hexagonal [001]. É de conhecimento geral que a redução do tamanho de partícula do $BiFeO_3$ abaixo do comprimento de onda típico de 62 nm pode levar à supressão de sua estrutura magnética cicloidal, resultando no comportamento ferromagnético do nanoma-

terial [11, 12, 15–18]. Além disso, a destruição do arranjo de cicloidal magnéticas de spin em BiFeO₃ pode ser induzida pela distorção da rede cristalina provocada pela dopagem de átomos [19–23]. Logo, o presente trabalho evidencia o fato de que a supressão da configuração de spin cicloidal no BiFeO₃ com tamanho médio de partícula a cima de 62 nm também pode ser causada pela distorção da rede cristalina induzida mecanicamente. Observe que a alteração na ciclóide de spin evocada pela distorção e tensão da rede também foi relatada para filmes multiferróicos de BiFeO₃ [24, 25]. O material preparado é caracterizado por meio de difração de raios X (DRX) (refinamento Rietveld), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica (S-TEM), magnetometria (SQUID) e espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX).

Parte dos resultados deste trabalho, obtidos no período de doutoramento, já foram previamente publicados (Vide apêndice). No entanto, dados adicionais e discussões mais aprofundadas serão incluídas para melhorar o entendimento de um leitor com pouca afinidade com os temas abordados.

Além disso, os avanços dos estudos destes materiais, contou com uma parceria de outras instituições como: o *Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology* da Alemanha, o *Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences* da Eslováquia e também do departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Para melhor situar o leitor deste trabalho, no capítulo 1 encontra-se uma revisão bibliográfica sobre a mecanoquímica, mais precisamente da HEBM (*high-energy ball-milling*).

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão sobre os dois sistemas óxidos que foram investigados nesta tese, discutindo os trabalhos mais significativos previamente publicados sobre os respectivos sistemas. Neste capítulo será discutidos sucintamente sobre suas propriedades estruturais, magnéticas, hiperfinas e simulações de DFT (*Density Functional Theory*).

No capítulo 3 são apresentadas as descrições completa dos procedimentos experimentais, ou seja, das técnicas utilizadas na preparação das amostras, especificações dos precursores utilizados, bem como das caracterizações realizadas e dos equipamentos empregados.

O capítulo 4 foi dividido em duas seções, apresentando os principais resultados experimentais e as discussões referentes aos dois sistemas estudados.

As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

No Apêndice A será realizada um breve revisão sobre a Teoria do Funcional da Den-

sidade (DFT).

No Apêndice B serão incluídos alguns resultados que não foram mencionados explicitamente nas discussões bem como alguns resultados correlatos adicionais que farão parte de publicações científicas futuras.

Por fim, Apêndice C conta com a trajetória acadêmica, envolvendo trabalhos publicados e participações em eventos.

Capítulo 1

Reações Mecanoquímicas em Óxidos

1.1 Mecanoquímica

Nos estudos convencionais de química são discutidos alguns mecanismos de ativação ou aceleração de uma reação química. Os mecanismos mais discutidos em livros textos são aqueles que ocorrem através de trocas de calor, incidência de luz ou através da aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Para cada um desses mecanismos atribuímos uma área da química conhecidas como: termoquímica, fotoquímica e eletroquímica. Nesta obra, será discutido um mecanismo conhecido como mecanoquímica, que não costuma aparecer nos livros tradicionais de química, mas que possuem registros pré-históricos demonstrando ser um mecanismo de grande importância para a humanidade. A mecanoquímica é o ramo da química que se preocupa com as mudanças físico-químicas dos sólidos influenciadas por ação mecânica [26, 27].

Esta revisão será focada em reações mecanoquímicas em óxidos e suas mudanças morfológicas, estruturais e composicionais induzidas por ação mecânica, mais especificamente, estudaremos essas mudanças induzidas por HEBM. As reações químicas em óxidos induzidas por ação mecânica podem ser categorizadas como comumente são usadas na química do estado sólido e na química geral, ou seja, podem ser do tipo **homogêneo** ou **heterogêneo**. Processos homogêneos devem ser exemplificados por meio da formação de desordem estrutural (atômica) e magnética (spin) em óxidos complexos e por transformações de fase induzidas mecanicamente em óxidos binários. Processos heterogêneos serão ilustrados com o caso específico das reações de formação induzidas (as chamadas sínteses mecanoquímicas ou mecanossínteses) de óxidos complexos [3, 27].

Tanto para as reações do tipo homogênea quanto as do tipo heterogênea exigem um controle das variáveis do processo da moagem de altas energias, na próxima seção serão brevemente discutidas algumas variáveis que estão ligadas ao HEBM.

1.1.1 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia pode ser realizadas utilizando uma série de moinhos diferentes, mas a ideia central da técnica é a mesma para todos eles. No moinho, são colocados esferas confinadas em um recipiente fechado junto com os pós (precursores) a serem processados, este conjunto pode ser configurado utiliza várias velocidades de rotação. A energia cinética é transferida para os pós presos entre as esferas em colisão, ou entre a superfície interna do vaso de moagem e a esfera. No processo de HEBM, as partículas aprisionadas são submetidas a altas **Pressões**, por **tempos** da ordem de microssegundos, acompanhadas de um aumento da **temperatura** local. Durante a moagem de alta energia, as partículas são repetidamente achatadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas novamente.

Devido a tamanha importância que este método de síntese atingiu, houve a necessidade de criação de modelos numéricos para prever os resultados do tratamento mecânico de sólidos e avaliar a cinética de processos mecanoquímicos. Com base nos modelos construídos para a interação das ferramentas de moagem com a substância, são calculadas as condições para diferentes moinhos de bolas, Urakaev e Boldyrev ([28]) mostram que o fator tempo (t) do momento de ação mecânica sobre a substância, juntamente com as características tradicionais de pressão (P) e temperatura (T), são fatores determinantes no caráter específico do processo mecanoquímico, fornecendo sua diferença da termoquímica e de outros métodos para realizar as reações de estado sólido. Este tipo de descrição matemática foge do escopo deste trabalho, mas para os leitores interessados em aprofundar nesta área existem uma gama de trabalhos que abordam o assunto. Alguns desses trabalhos estão disponíveis em [28–39]. Ao invés das descrições matemáticas será realizado uma revisão acerca dos principais parâmetros envolvidos no processo de moagem de alta energia.

Tipos de Moinhos

Existem vários tipos de moinhos de alta energia, eles se diferenciam em sua capacidade, eficiência de moagem e nos acessórios adicionais para variação de temperatura. neste trabalho serão abordados os moinhos agitadores e os planetários.

Os moinhos agitadores, como os moinhos SPEX (Figura 1.1), são capazes de moer cerca de 10 a 20 g do pó de cada vez. Esse tipo de moinho possui um frasco, contendo a amostra e as esferas de moagem, presas no grampo e balançadas energicamente para frente e para trás repetidas vezes.



(a)



(b)

Figura 1.1: (a) Moinho Shaker-Spex 8000, (b) Conjunto de vaso de moagem, tampa e bolinhas. [33]

O movimento de agitação para frente e para trás é combinado com movimentos laterais das extremidades do frasco, de modo que o frasco parece estar descrevendo um sinal de infinito enquanto se move (Figura 1.2). Com cada balanço do frasco, as esferas colidem contra a amostra e a extremidade do frasco, tanto moendo quanto misturando a amostra.

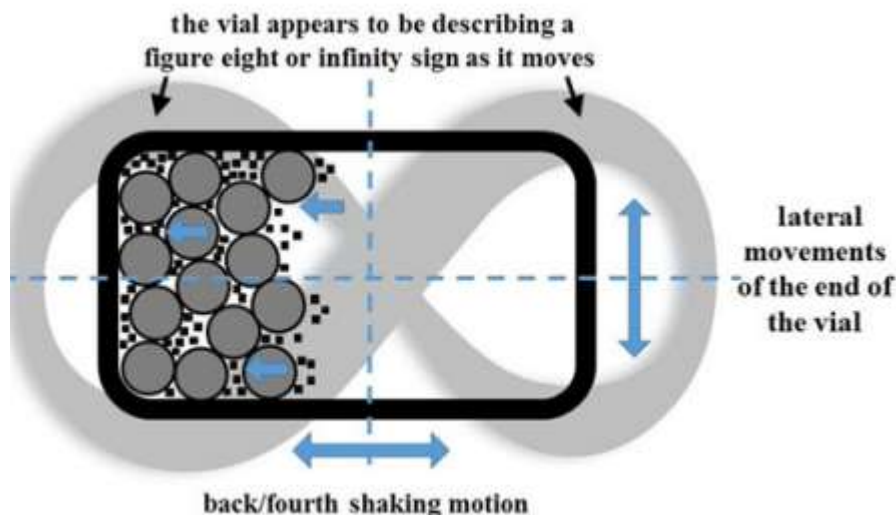


Figura 1.2: Princípios de funcionamento de um moinho do tipo agitador (Shake) [40].

Outro tipo de moinho muito utilizado para a realização de experimentos mecanoquímicos é o moinho de bolas planetário no qual algumas centenas de gramas do pó podem ser moídas de cada vez (Figura 1.3).



Figura 1.3: Moinho de bolas do tipo planetário da marca Fritsch Pulverisette P-5 [33].

O moinho de bolas planetário é conhecido por este nome, pois o movimentos dos seus frascos é análogo ao movimento de um sistema planetário. O frasco (ou vaso de moagem) fica disposto em um disco com suporte giratório e um mecanismo de acionamento faz com que eles girem em torno de seus próprios eixos. A força centrífuga produzida pelos frascos girando em torno de seus próprios eixos e aquela produzida pelo disco de suporte

giratório atuam sobre o conteúdo do frasco, composto pelo material a ser moído e as esferas de moagem. Como os frascos e o disco de suporte giram em direções opostas, as forças centrífugas atuam alternadamente em direções iguais e opostas (Figura 1.4).

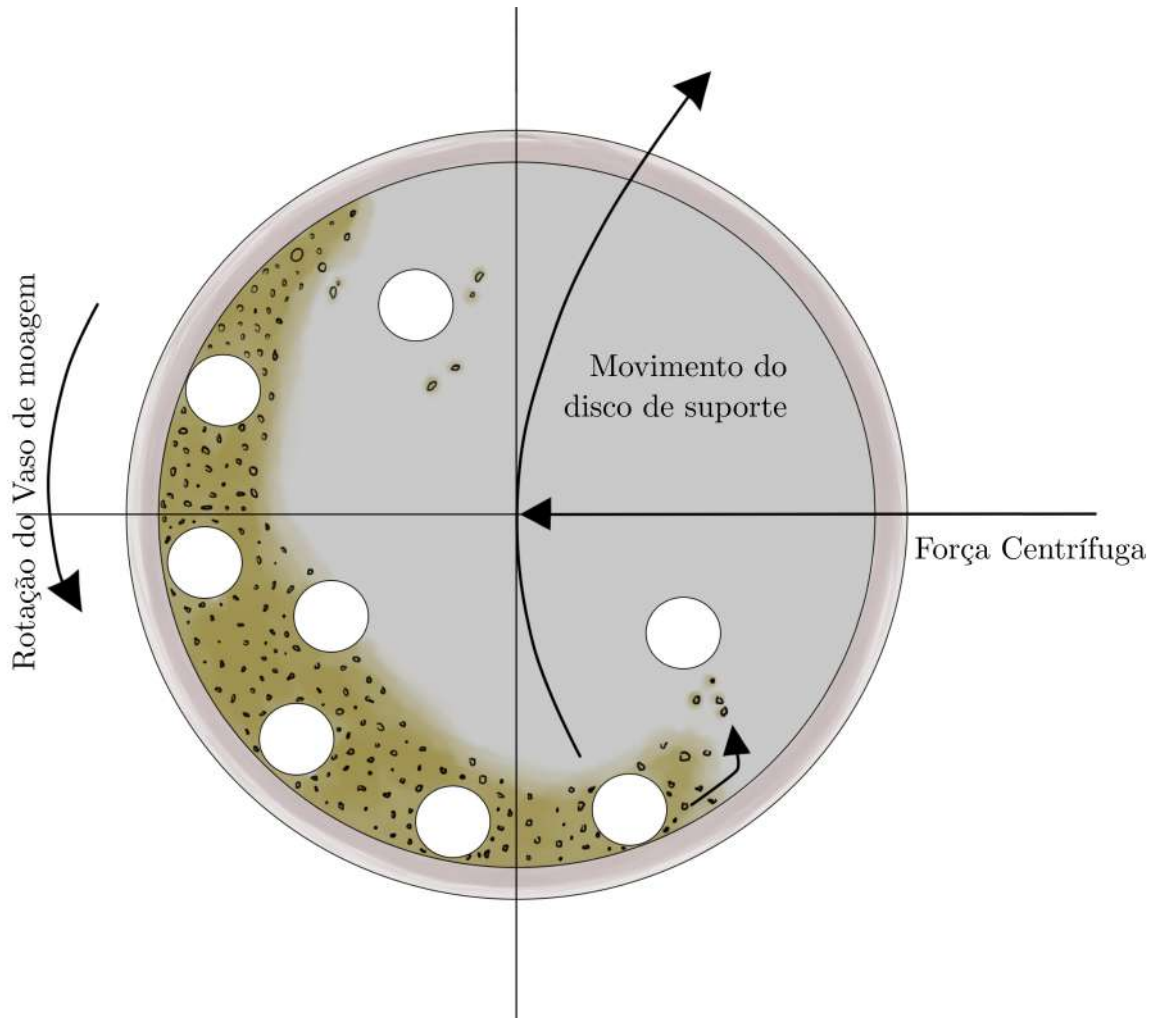


Figura 1.4: Esquema que descreve o movimento da bola dentro do moinho de bolas [33].

Velocidade de Rotação

É intuitivo pensar que quanto maior a velocidade de rotação do moinho, maior será a energia transmitida para a amostra. Esse fato é verídico até um certo ponto e está ligado ao *design* do moinho, existem certas limitações quanto à velocidade máxima que pode ser empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional, aumentar a velocidade de rotação aumentará a velocidade com que as bolas se movem. Acima de uma velocidade crítica, as bolas ficarão presas nas paredes internas do frasco e não cairão para exercer qualquer força de impacto. Portanto, a velocidade máxima deve estar logo abaixo desse

valor crítico para que as bolas caiam da altura máxima para produzir a energia de colisão máxima.

Outra limitação em relação à velocidade máxima está diretamente ligada ao sistema que está sendo sintetizado, pois um aumento da velocidade de rotação implica em um aumento da temperatura, isso pode ser uma vantagem ou uma desvantagem, pois há alguns casos em que a difusão é necessária para promover a homogeneização e/ou a formação de ligas, neste caso o aumento da temperatura se torna um aliado. Mas há casos em que o aumento da temperatura acelera o processo de transformação e resulta na decomposição das soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem [41].

Recipiente de Moagem

O material utilizado para a confecção do recipiente de moagem (recipiente de moagem, frasco ou vaso são alguns dos outros termos usados) é muito importante, pois devido ao impacto das esferas nas paredes internas do recipiente, algum material pode ser desalojado e ficar incorporado ao pó. Esse aspecto muitas vezes é ignorado, mas vale reforçar que a contaminação proveniente do vaso de moagem pode alterar não só a química do material, mas também provoca o aparecimento de algumas propriedades físicas que muitas vezes são confundidas com propriedades do material estudado, por esse motivo o recipiente de moagem é um parâmetro muito importante que deve ser considerado em um processo de síntese. Aço endurecido, aço ferramenta, aço-cromo endurecido, aço temperado, aço-inox, carbetos de tungstênio e outros tipos de aços são os materiais mais utilizados na confecção de vasos de moagem. Além do material da confecção, o formato interno dos vasos é um fator muito importante, sendo capazes de alterar, por exemplo, o tempo de moagem para a formação de algumas fases cristalinas [33]

Tempo de Moagem

O tempo de moagem é um parâmetro que será bastante discutido nos resultados desta tese, pois este parâmetro é responsável por provocar mudanças significativas nas amostras estudadas. O tempo deve ser escolhido de forma a atingir um estado estacionário entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó. Os tempos necessários variam de acordo com o tipo de moinho utilizado, a intensidade de moagem, a razão entre a massa

das esferas em relação a massa dos pós e a temperatura de moagem. Esses tempos devem ser decididos para cada combinação dos parâmetros acima e para o sistema de pó específico. Contudo, deve-se perceber que o nível de contaminação aumenta se algumas fases indesejáveis se formam caso o pó seja moído por mais tempo do que o necessário [42].

Razão entre a massa das esferas e a massa do pó

A razão de massa das esferas e a massa dos pós BPR (*ratio of the weight of the balls to the powder*), muitas vezes chamada de razão de carga, é uma variável importante que merece a atenção. O BPR geralmente é escolhido de acordo com a capacidade do vaso de moagem, na literatura é possível encontrar BPR de 1:1 até 220:1. É evidente que quanto maior o BPR maior será o número de colisões por unidade de tempo e, conseqüentemente, mais energia será transferidas para o pó, isso provoca uma diminuição no tempo de moagem. Entretanto, a escolha do BPR exige algumas cautelas, pois a temperatura também aumenta com o valor da razão e isso pode trazer algumas alterações indesejadas para o material.

1.1.2 Reações mecanoquímicas Homogêneas

Como já comentado anteriormente as reações mecanoquímicas homogêneas estão ligadas a transformações em materiais com composições químicas estacionárias. Esses processos ocorrem devido à chamada ativação mecânica [27]. A seguir está uma relação de propriedades físicas e químicas que geralmente sofrem modificações quando os óxidos são submetidos a ativação mecânica:

- A redistribuição induzida mecanicamente de cátions entre sítios cristalográficos não equivalentes fornecidas por uma estrutura de óxido complexa.
- A formação de arranjos de spin inclinados (*spin canted*) no caso de compostos magnéticos.
- Mudanças na geometria dos poliedros das estruturas.
- A formação mecanicamente desencadeada de centros catiônicos defeituosos com uma coordenação de oxigênio insaturado nas camadas próximas da superfície de nanopartículas de óxido.

Um exemplo de reação mecanoquímica homogênea, que pode ser utilizado como base para compreensão de alguns resultados que serão discutidos posteriormente neste trabalho, é a que ocorre com os óxidos com estrutura de Espinélio, estando entre as estruturas mais estudadas na literatura com relação as transformações mecânicas. Esse tipo de estrutura possui uma flexibilidade estrutural proporcionando uma ampla gama de comportamentos físicos e químicos [43]. Como exemplo, usaremos o espinélio ZnAl_2O_4 moído por vários tempos (t_m) em um moinho agitador [44]. Independente do tamanho do cristalito, os espectros de RMN de ZnAl_2O_4 (Figura 1.5) consistem em dois picos bem resolvidos na região característica do alumínio tetraedricamente coordenado, sítio (A), (deslocamento químico de 70 ppm) e alumínio coordenado octaédricamente, sítio [B] (com deslocamento químico de 8 ppm).

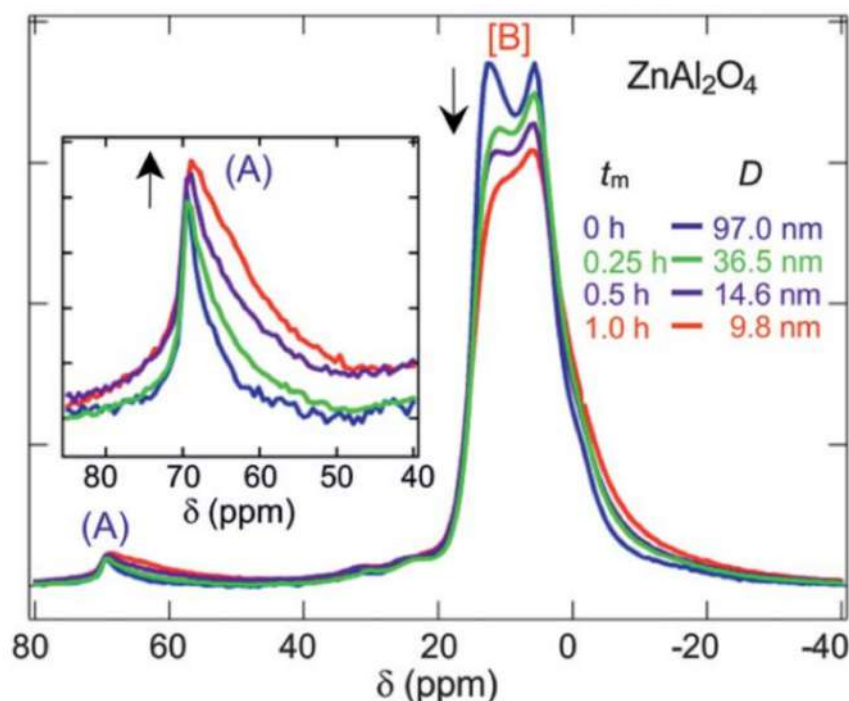


Figura 1.5: Os espectros de RMN de ^{27}Al MAS de ZnAl_2O_4 moídos em tempos diferentes. Os tempos de moagem (t_m) e os tamanhos de cristalito correspondentes (D) são mostrados na figura. As setas enfatizam a redistribuição das intensidades espectrais (A) e [B]. A inserção mostra o alargamento e o aumento da intensidade do subespectro (A) [44].

Um sinal com intensidade muito baixa é visível a aproximadamente 35 ppm correspondendo a uma pequena quantidade de íons de alumínio rodeado por 5 oxigênio (número de coordenação 5). É claramente visível que a ação mecânica sobre o ZnAl_2O_4 resulta em

uma redistribuição das intensidades das linhas espectrais entre os sítios cristalográficos (A) e [B]. Isso reflete uma diminuição na concentração de cátions Al^{3+} nos sítios [B] e, consequentemente, um aumento na população de íons Al^{3+} nos sítios (A).

Outra característica que pode ser observada é que a ação mecânica sobre os óxidos de espinélio provoca um notável alargamento das linhas espectrais (A) e [B], o que implica uma mudança nos ambientes atômicos locais em torno dos cátions dos sítios (A) e [B]. Esta variação é explicada como consequência da deformação induzida mecanicamente das geometrias dos poliedros, ou seja, a presença de tetraedros e octaedros distorcidos.

Existem uma série de outros exemplos que poderiam ilustrar todas as transformações, mas a descrição completa dessas propriedades fogem do escopo do trabalho. De qualquer forma, é válido ressaltar que a moagem de altas energias é um método eficaz e validado por uma série de trabalhos em diferentes sistemas presentes na literatura.

1.1.3 Reações mecanoquímicas Heterogênea

É de conhecimento geral que o desempenho dos óxidos e dos materiais geralmente está intimamente relacionado com a forma como são sintetizados. A síntese convencional de óxidos complexos em estado sólido (cerâmico) requer uma série de etapas, incluindo homogeneização dos precursores em pó, compactação dos reagentes e, finalmente, seu tratamento térmico prolongado em temperaturas consideravelmente altas. Em muitos casos, isso causa perdas de elementos constituintes devido à sua alta volatilidade e, consequentemente, resulta na formação de produtos multifásicos e na degradação das propriedades microestruturais e funcionais desses óxidos. Um dos objetivos da pesquisa em química moderna e desenvolvimento de materiais tem sido identificar esquemas de processamento mais simples que não dependam de tratamentos em altas temperaturas para induzir reações de estado sólido. superando todos os problemas mencionados acima e fornecendo um acesso fácil e eficiente para a produção de nanomateriais [33, 45, 46].

Os tipos mais importantes de processos mecanoquímicos heterogêneos em óxidos incluem reações de formação e reações de decomposição de compostos [3]. A preparação de materiais fora do equilíbrio e (simultaneamente) nanoestruturados com propriedades funcionais incomuns, marcadamente diferentes daquelas de seus homólogos micrométricos, fornece uma importante fonte de motivação para os estudos da mecanossíntese. Um exemplo deste tipo de síntese é o espinélio NiFe_2O_4 mecanossintetizado após tratamento

térmico a 1273 K. Os espectros Mössbauer do NiFe_2O_4 mecanossintetizado (Figura 1.6) consiste em dois sextetos cujos valores de campo magnético hiperfino são muito semelhantes aos encontrados para um NiFe_2O_4 sintetizado por rotas convencionais.

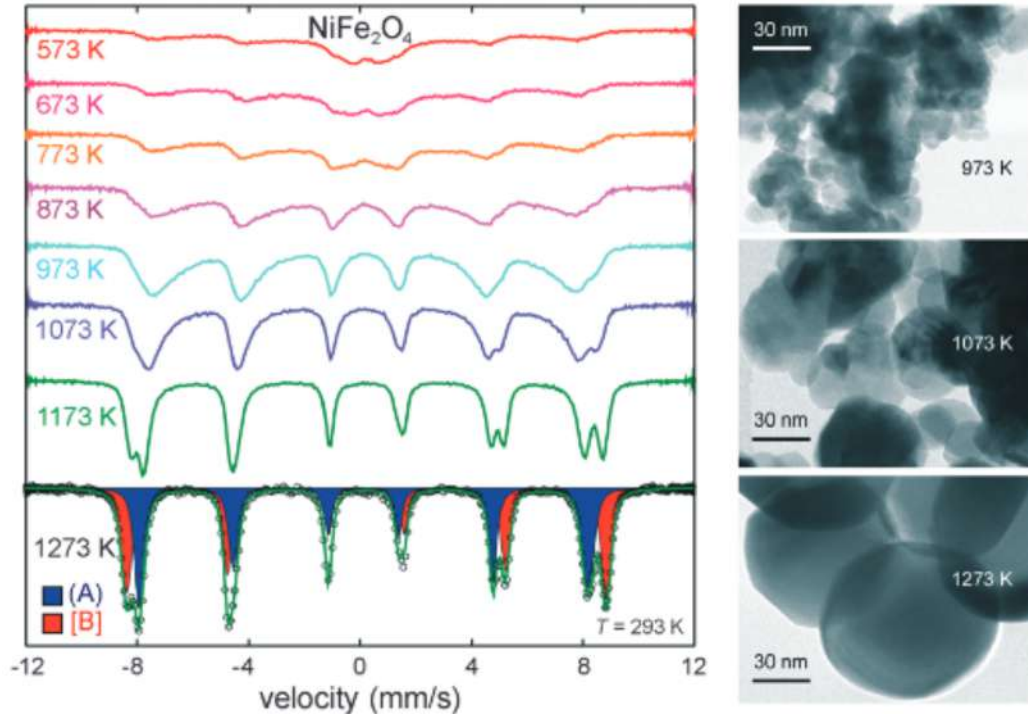


Figura 1.6: (esquerda) Espectro de temperatura ambiente de ^{57}Fe Mössbauer de NiFe_2O_4 mecanossintetizado após tratamento térmico em várias temperaturas por 30 min. (direita) Imagens de TEM (*Transmission electron microscopy*) do material após o tratamento térmico a 973k, 1073k e 1273 K revelam diferentes tamanhos de partículas. [3]

A partir dos resultados apresentados na figura 1.6, a avaliação quantitativa deste espectro revelou que a amostra tratada termicamente exibe a estrutura espinélio totalmente inversa com um alinhamento de spin colinear. Este caso exemplifica que os materiais mecanossintetizados são metaestáveis, ou seja, em temperaturas elevadas eles relaxam em direção à sua configuração de equilíbrio.

Capítulo 2

Óxidos baseados em Ferritas de Bismuto

Recentemente, os chamados materiais multiferróicos têm atraído interesse de cientistas e engenheiros pelo seu potencial de aplicação, as quais serão discutidas ao longo desta sessão. Para que seja entendido essa classe de materiais é importante que seja definido o que são fases ferróicas. Um material possui uma fase ferróica quando ocorre um alinhamento interno espontâneo e comutável. Como exemplo, se considerarmos materiais ferromagnéticos, os spins dos elétrons são espontaneamente alinhados e esse alinhamento pode ser comutado quando um campo magnético externo é aplicado sobre este material. Existem também os materiais ferroelétricos, que são materiais que possuem alinhamento espontâneo nos momentos de dipolo elétrico que podem ser alterados através da aplicação de um campo elétrico, ou ainda, os ferroelásticos onde o alinhamento das tensões podem ser alterados através da aplicação de um campo de tensão. Um multiferróico combina quaisquer dois ou mais ordenamentos, esse acoplamento permite que os ordenamentos sejam alterados por campos que não sejam conjugados, ou seja, em um acoplamento entre um ordenamento ferromagnético com a ferroeletricidade permite que campos elétricos alterem os alinhamentos dos spins dos elétrons, e, de forma recíproca, que os campos magnéticos alterem os alinhamentos dos momentos de dipolo elétrico [47].

A Ferrita Bismuto (FB) é um dos materiais cerâmicos que usufrui destes acoplamentos e possui três estruturas cristalinas diferentes (perovskita BiFeO_3 , selenita $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Nesta seção serão abordados duas destas estruturas, a primeira a ser discutida será mulita ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) e na sequência será discutida a perovskita (BiFeO_3).

Esses materiais recebem grande atenção da comunidade científica devido as suas propriedades elétricas e magnéticas propiciarem um acoplamento magnetoelétrico, um tipo de multiferróico formado através do acoplamento da fase ferromagnética com a ferroelétrica [48].

A ferrita de bismuto BiFeO_3 é um dos materiais multiferróicos mais conhecidos e estudados da literatura, isso porque possui propriedades multiferroicas à temperatura ambiente [49]. O $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ também pertencente a família das ferritas de bismuto, não é tão conhecido quanto a primeira, mas possui um potencial de aplicação muito grande, pois também possui propriedades multiferroicas próximas a temperatura ambiente. Além disso, já mostrou propriedades estruturais e magnéticas únicas quando dopadas, propriedades essas que serão melhor exploradas adiante.

2.1 Mulitas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$

A estrutura mulita do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ é caracterizada por sua estrutura cristalina ser constituída por colunas de sítios octaédricos MO_6 , conectadas na aresta do cristal paralelo ao eixo c , e interligados por duplos sítios tetraédricos M_2O_7 , como podemos observar a figura 2.1. Os íons de bismuto se localizam entre os sítios tetraédrico e octaédricos, formando dois tipos de poliedros junto com os anions de oxigênio, um de coordenação 3 com ligações mais curtas Bi-O e um com coordenação 5 com ligações mais longas [10, 48]. Sua fase cristalina possui estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial $Pbam$.

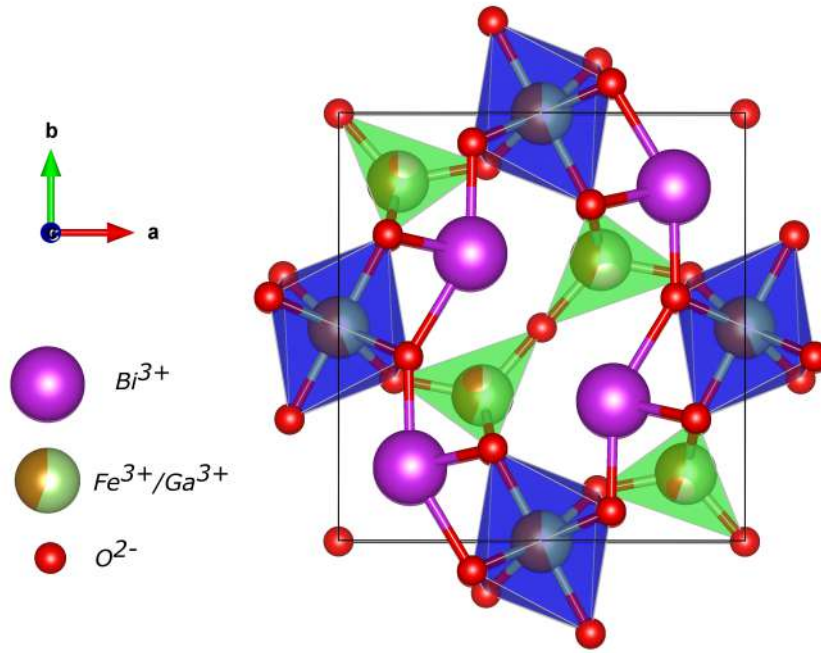


Figura 2.1: Estrutura cristalina da mulita [50].

Se enquadram neste grupo os compostos do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) e seus derivados substituídos $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ ($\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Inicialmente serão discutidos algumas propriedades estruturais e magnéticas da Mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, por se tratar da mulita mais revisada na literatura, e na sequência, discutiremos outras mulitas dopadas com os íons Fe^{3+} , Ga^{3+} e Al^{3+} que se enquadram mais no escopo deste trabalho.

A estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, investigada através das medidas de difração de raios X, mostraram que a estrutura pertence à família das mulitas, pois demonstra todas as particularidades discutidas acima. Além disso, alguns estudos mostram que o íon de ferro com número coordenação 6 (com posição de wyckoff 4h) está localizado em $z = 1/2$ ($x, y, 1/2$) e íon de ferro com número de coordenação 4 (com posição de wyckoff 4f) está localizado em $(1/2, 0, z)$. De acordo com suas coordenadas atômicas é possível identificar quais oxigênios pertencem a qual sítio, para que seja viável a identificação os átomos de oxigênio são indexados de quatro maneiras: O1, O2, O3 e O4. Cada cátion de ferro (Fe1) na centrado nos sítios de coordenação tetraédrica é cercado pelos oxigênios O1, O2, O3 e a ligação do cátion de ferro (Fe2) centrado nos sítios de coordenação octaédrico com O2, O3 e O4. O átomo Bi faz três ligações mais curtas com O2 e O4. [10, 48, 50, 51].

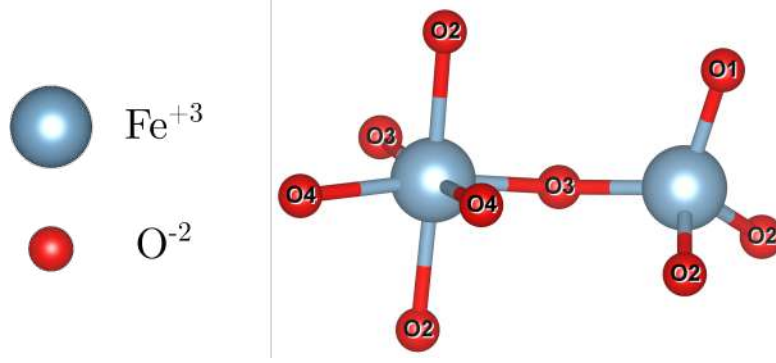


Figura 2.2: Sítios tetraédrico e octaédrico do BiFeO_3 . (Fonte: O Autor.)

Vale ressaltar que o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ possui um arranjo de spins complexo, com uma simetria pentagonal distorcida (Figura 2.3) [52]. Dessa forma, quando alguma interação de troca for antiferromagnética, pode ocorrer uma frustração magnética no sistema [53]. Sempre que ocorre um número ímpar de interações de troca em um sistema antiferromagnético pode resultar em uma frustração magnética para seus vizinhos mais próximos. Em outras palavras, “quando as interações entre os graus de liberdade magnéticos em uma rede são incompatíveis com a geometria cristalina subjacente, fenômenos exóticos como spin ice e spin líquido podem surgir” [54]. Um caso muito estudado é o da frustração magnética de uma rede triangular [55, 56]. Dessa forma, cinco interações de supertroca podem ser definidas usando o hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J S_i S_j \quad (2.1)$$

J_3 , J_4 e J_5 são três interações antiferromagnéticas dentro do plano ab da rede pentagonal, J_1 é a interação ferromagnética entre dois cátions Fe^{2+} localizados em um vértice comum de um pentágono, e J_2 é a interação antiferromagnética que conecta duas camadas adjacentes de reticulados do pentágono ao longo do eixo c [48]. A rede pentagonal, reportada para as mulitas, é conhecida malha pentagonal ou cairo (nome inspirado em mosaicos feitos em tapetes por artistas islâmicos medievais).

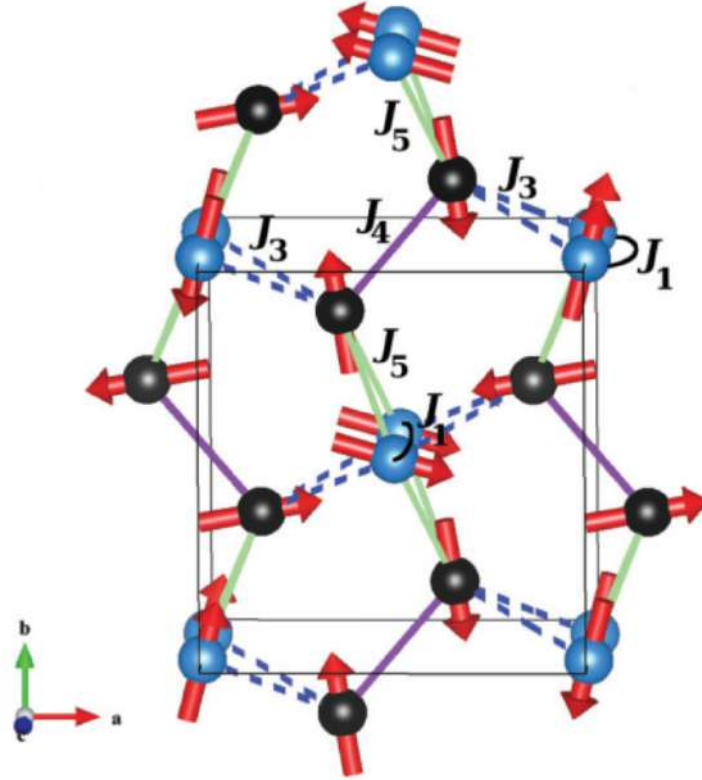


Figura 2.3: rede pentagonal (Cairo) da mulita BiFeO_3 [52].

Além disso, no ano de 1978 iniciou-se, com o trabalho de Shamir e colaboradores [57], investigações magnéticas mais precisas, como por exemplo, medidas de difração de nêutrons e outros relatos sobre as propriedades magnéticas deste material. Reportaram que a mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ possui um ordenamento paramagnético em temperatura ambiente e temperatura de Néel em cerca de 264K (transição de paramagnético para antiferromagnético). Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer, bem como estudos de susceptibilidades magnética anteriores. [13, 58, 81]

Os sítios tetraédricos (T) e octaédricos [O] do íon metálico M^{3+} podem aceitar tanto metais de transição quanto do grupo principal, assim, algumas propriedades destes materiais estão ligadas a distribuição dos íons entre os sítios não equivalentes, que pode ocorrer de forma aleatória ou preferencial, ou seja, um determinado íon ocupar uma porcentagem maior de algum sítio específico. Adiante, nesta revisão, serão abordados mulitas dopadas com alguns desses elementos citados.

Alguns trabalhos relataram estudos sobre as propriedades estruturais e hiperfinas do composto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ dopados com íons Ga^{3+} e Al^{3+} ($\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$),

sintetizados por rotas mecanoquímica seguindo de tratamento térmico, os quais revelaram que estes compostos são ortorrômnicos e cristalizam no grupo espacial $Pbam$. Assim como o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ eles possuem dois sítios cristalográficos não equivalentes, um com número de coordenação 6 (octaédrico) e outro de número de coordenação 4 (tetraédrico). Através das medidas de difração de raios X pode-se perceber que ambos os compostos tem seus parâmetros de rede aumentados de forma linear com o aumento da concentração de ferro na amostra (Figura 2.4).

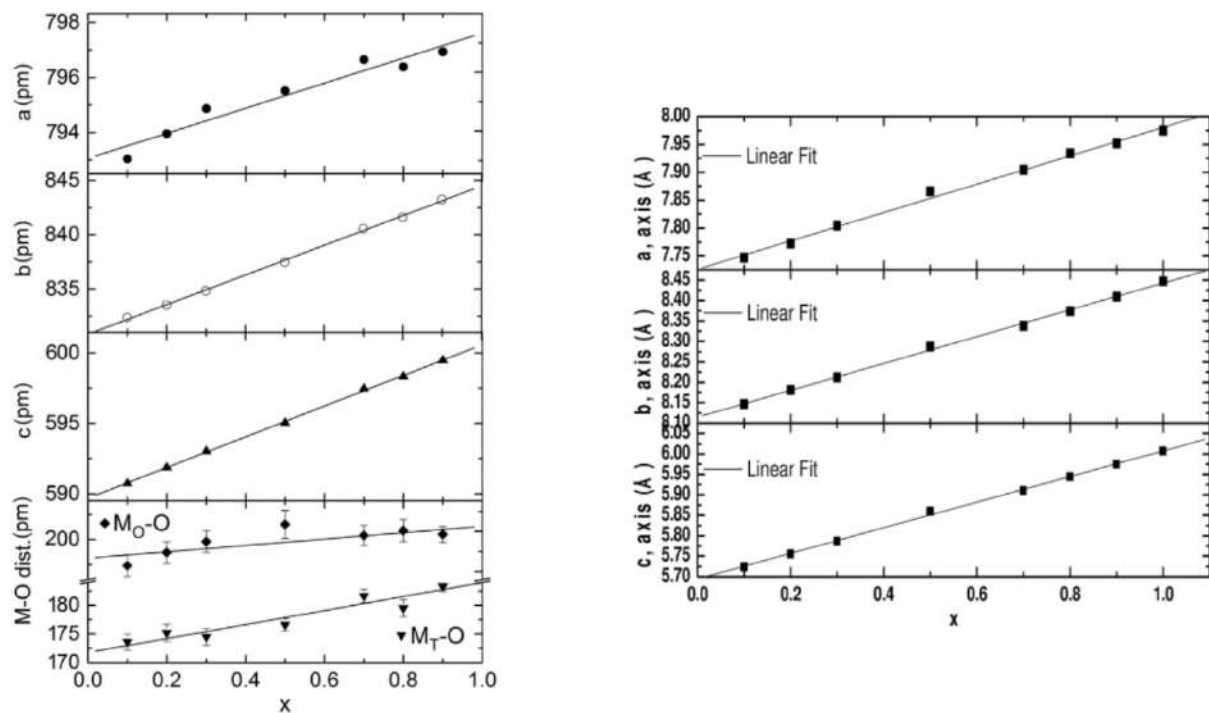


Figura 2.4: Variação dos parâmetros de rede com a concentração de ferro (x). (esquerda) $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ (direita) $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$. [13, 50]

Além disso, parâmetros hiperfinos coletados através da espectroscopia Mössbauer mostram que as duas soluções sólidas apresentam um aumento linear do gradiente de campo elétrico com o aumento do íon dopante, esse resultado reflete uma distorção local dos sítios tetraédrico e octaédricos. Todos os espectros Mössbauer mostraram também que os dois materiais são paramagnéticos, para todas as concentrações de dopagem, em temperatura ambiente [10, 50, 58].

Os trabalhos discutiram também sobre as distribuições de cátions entre os sítios da estrutura do material. A solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, para baixas concentrações de

ferro ($x < 0.5$), possui uma pequena preferência de distribuição dos íons de Fe^{3+} para os sítios octaédricos, enquanto que para altas concentrações de ferro ($x \geq 0.5$) os compostos apresentam distribuição aleatória [10].

Já para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi demonstrado tanto por técnicas de difração de raios X como por espectroscopia Mössbauer que existe uma forte preferência de ocupação dos íons de ferro pelos sítios octaédricos [50] (Figura 2.5).

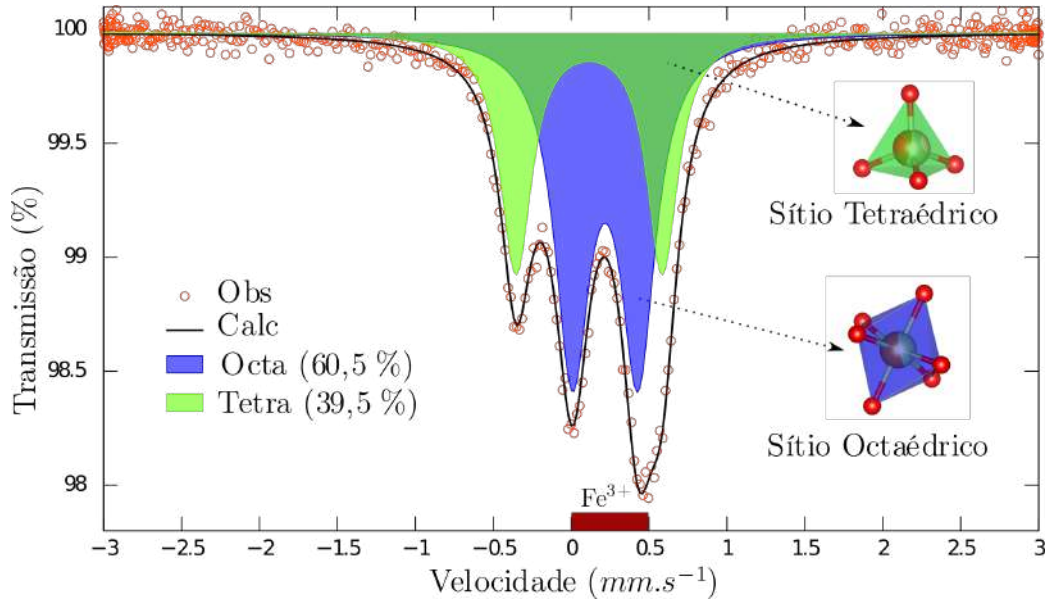


Figura 2.5: Espectro Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_4\text{O}_9$ [50].

Os estudos sobre as respostas magnéticas da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ revelam um aumento da magnetização com a diminuição de ferro, como pode ser observado na figura 2.6. Além disso, observou-se também que a temperatura de Néel diminui drasticamente com o aumento de Al e para $x < 0.5$, abaixo dessa concentração as amostras se comportaram como paramagnéticas [13].

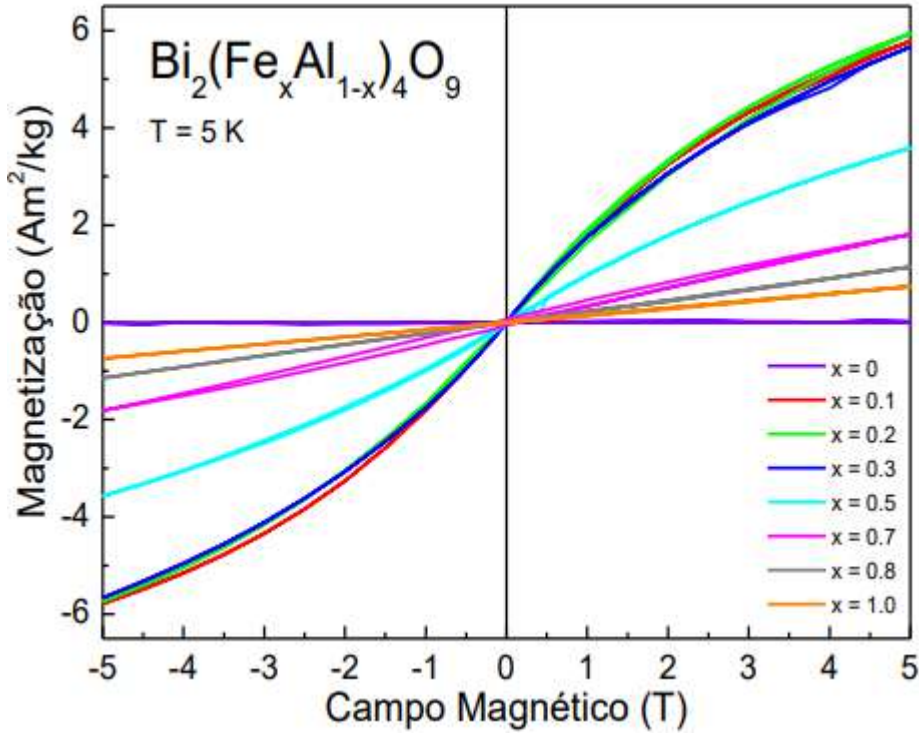


Figura 2.6: Gráfico de Magnetização por campo magnético aplicada para a mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [13].

Segundo estudos de M. Ashtar e colaboradores a dopagem com gálio ($\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$) altera a fase magnética antiferromagnética para uma transição de fase de *reentrant spin-glass* (RSG), confirmada pela análise das curvas de magnetização ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*) sob diferentes intensidades de campos magnéticos aplicados, a fase RSG de baixa temperatura observada destaca a coexistência de *clusters* acoplados Ferromagnéticos e antiferromagnéticos [59]. Este comportamento já havia sido evidenciado em medidas realizadas anteriormente. [60].

Por fim, estudos estruturais e hiperfinos foram realizados com a solução sólida da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, sintetizadas por moagem de alta energia. Assim como os trabalhos relatados anteriormente, estes compostos são ortorrômbicos e cristalizam no grupo espacial $Pbam$ e possuem dois sítios cristalográficos não equivalentes, um com número de coordenação 6 e outro com número de coordenação 4. Além disso, medidas de ressonância magnética nuclear revelaram que os cátions de Ga^{3+} preferem os sítios tetraédricos, enquanto que os íons Al^{3+} preferem os sítios octaédricos (Figura 2.7), levando a uma distribuição preferencial de cátions em toda série da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [13].

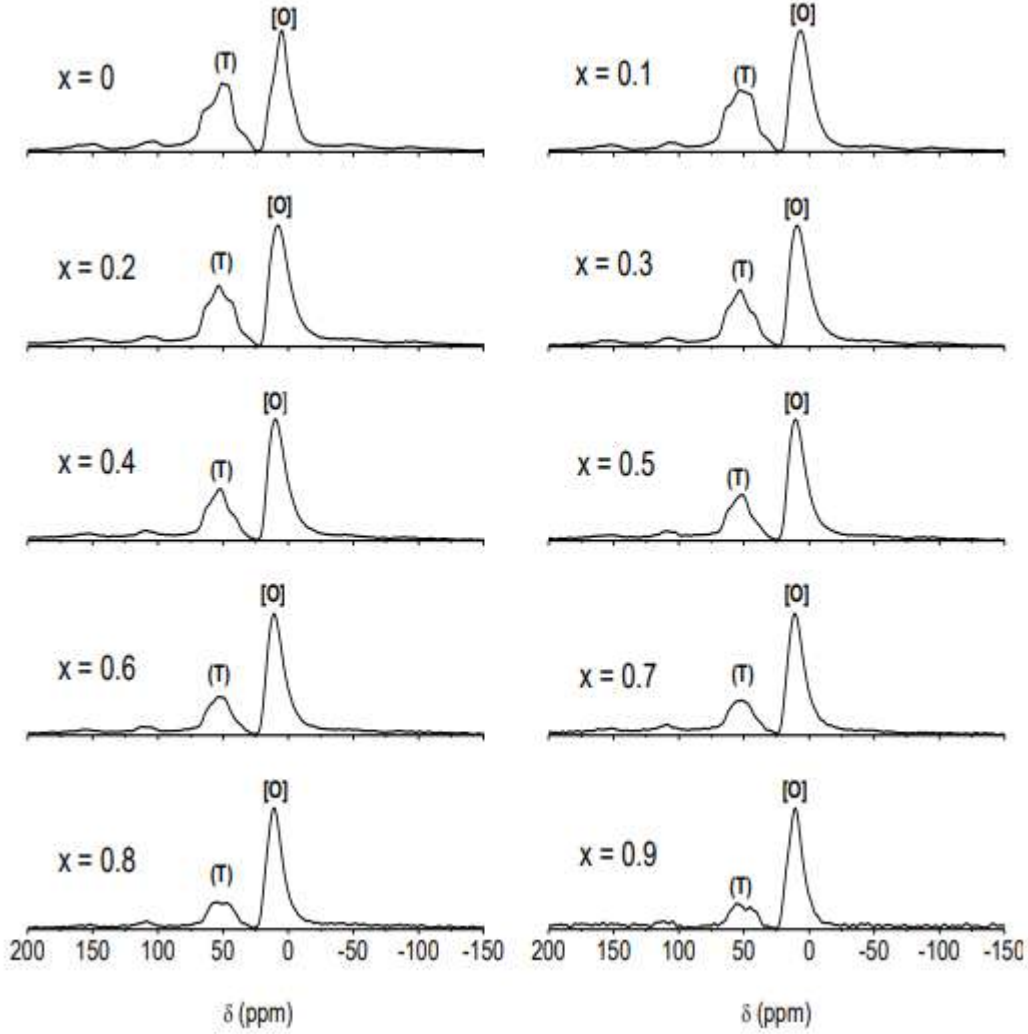


Figura 2.7: Ressonância Magnética Nuclear da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [13].

2.2 Perovskita BiFeO_3

A perovskita BiFeO_3 (BFO), também conhecida como ferrita de bismuto, é um material ferroelétrico com uma alta temperatura de Curie $T_C = 1100\text{K}$ e transição antiferromagnética com uma temperatura de Néel $T_N = 643\text{K}$, o que é considerado um bom candidato para aplicações tecnológicas [61, 62]. O BFO possui uma célula unitária romboédrica distorcida, que pertence ao grupo espacial $R3c$. Sua estrutura cristalina se caracteriza por íons de Bi^{3+} formando planos com um conjunto de octaedros FeO_6 entre os planos, como pode ser visto na figura 2.8.

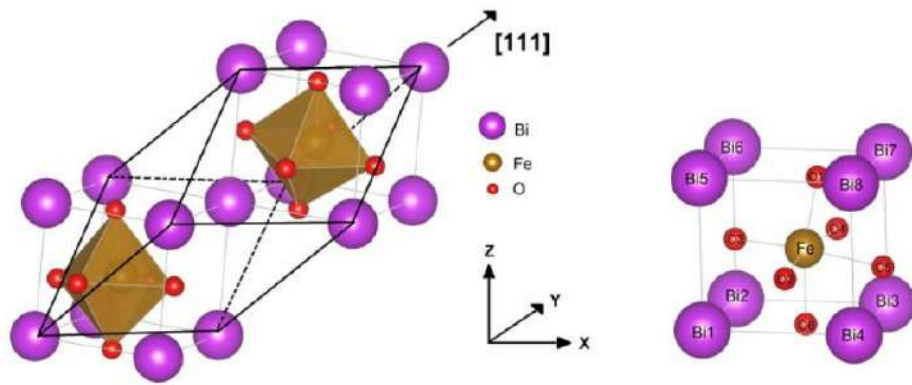


Figura 2.8: Estrutura cristalina do BiFeO_3 (adaptada da referência [63])

Muitos estudos apontam que alguns efeitos, como polarização elétrica e distorção da estrutura cristalina, estão diretamente ligadas ao *Lone Pair*, que são pares de elétrons não compartilhados que ocorre no orbital 6s do bismuto. Portanto, ao substituir os íons de bismuto por outros íons, como por exemplo o neodímio, ocorre grandes mudanças em propriedades estruturais e elétricas [63,64]. Na verdade, pode resultar modificações numa série de propriedades físicas do material, uma vez que, ao modificar a estrutura cristalina o material ficaria sujeito a mudanças nas propriedades magnética, elétricas, ópticas entre outras.

Outro aspecto importante é o papel do íon de ferro para o magnetismo. A grosso modo podemos dizer que o BFO possui ordenamento antiferromagnético, pois cada momento de dipolo magnético associado ao íon Fe^{3+} é cercado por seis outros íons de Fe^{3+} que se encontram na vizinhança com uma configuração antiparalela entre seus momento de dipolo magnético. Mas o ordenamento antiferromagnético é uma fase obtida localmente, pois os *spins* não são colineares, devido ao acoplamento magneto elétrico, e com isso as medidas de magnetização resultam em um material com comportamento ferromagnético fraco, isso ocorre pois o comportamento dos spins formam uma estrutura chamada de cicloide de spin, como pode ser vista na figura 2.9. O período de repetição desta cicloide é da ordem de 62-64 nm [63–65].

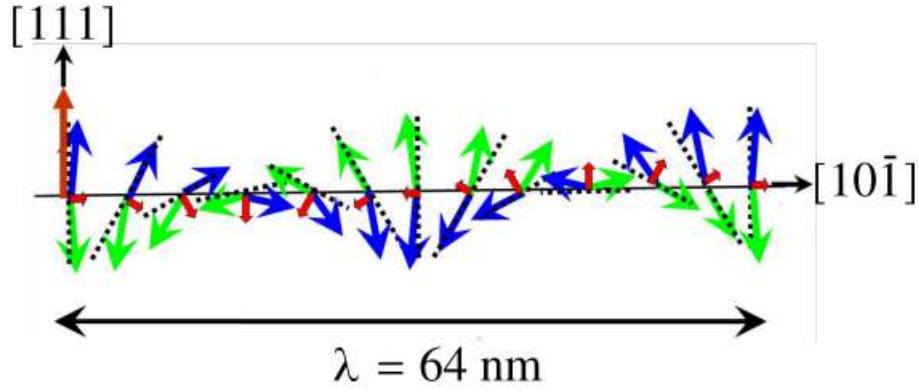


Figura 2.9: Representação esquemática da cicloide de spin. Os spins anti-ferromagnéticos inclinados (setas azuis e verdes) dão origem a um momento magnético líquido (setas roxas). Os spins estão contidos no plano definido pelo vetor de polarização (vermelho) e pelo vetor de propagação cicloidal (preto). [65, 66]

Alguns trabalhos na literatura apontam que a redução do tamanho de partícula do BiFeO_3 abaixo do comprimento típico de 62 nm pode levar à supressão de sua estrutura cicloidal de spin, resultando no comportamento ferromagnético do nanomaterial [11, 12, 15–18]. Castillo e colaboradores realizaram medidas de espectroscopia Mössbauer nas amostras de BiFeO_3 com tamanhos de partículas de 54 nm e de 150 nm (Figura 2.10) e perceberam que mesmo para as amostras com tamanho de partícula menores que o comprimento da cicloide não foi possível realizar a supressão da cicloide, isso mostra que mesmo para partículas menores que tamanho característico de 64 nm não é tão fácil realizar a anulação da cicloide. Outro ponto que vale observar nos espectros Mössbauer são as assimetrias nas intensidades das linhas dos sextetos experimentais (indicadas por linhas tracejadas nas figuras 2.10 de (a) até (d)). Tais assimetrias são características de uma correlação angular entre as direções dos spins e o eixo principal do gradiente de campo elétrico. Como não existe um ângulo único entre os momentos magnéticos e os eixos do cristal, para a estrutura de spin cicloidal, isto resulta na superposição das distribuições do quadrupolo e do campo hiperfino correspondentes aos ângulos θ entre 0° e 90° levando a uma assimetria visível das linhas do sexteto [11, 16].

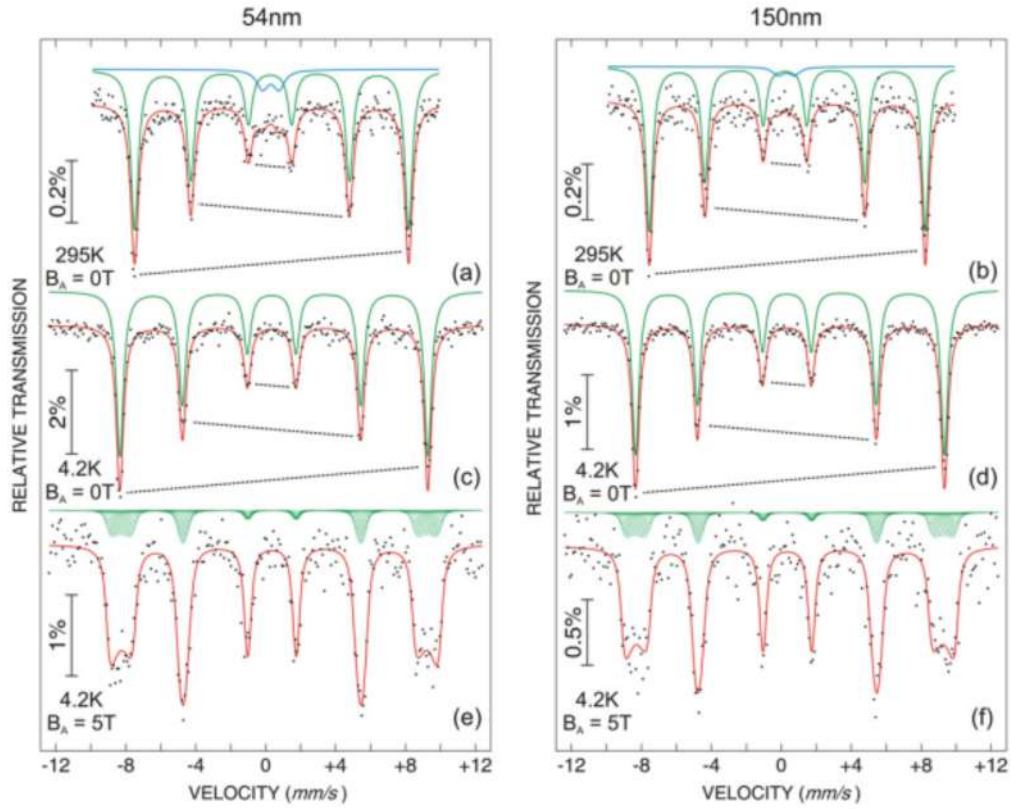


Figura 2.10: Espectros Mössbauer de nanopartículas : 54 nm (lado esquerdo) e 150 nm (lado direito). [11]

Para melhorar o entendimento sobre as assimetrias, a figura 2.11 mostra de forma didática as flechas indicando um campo magnético hiperfino paralelo ($B_{hf_{par}}$) ao eixo do cristal e outro campo magnético hiperfino perpendicular ($B_{hf_{per}}$), como existe uma distribuição de ângulos os ajustes do BiFeO_3 com arranjo cicloidal de spin necessita de dois espectros para compensar os spins que não estão nem paralelos e nem perpendiculares. Assim, fica fácil identificar a supressão da cicloide de spin, basta que a intensidade dos sextetos sejam simétricos a ponto de serem ajustados apenas com um único espectro.

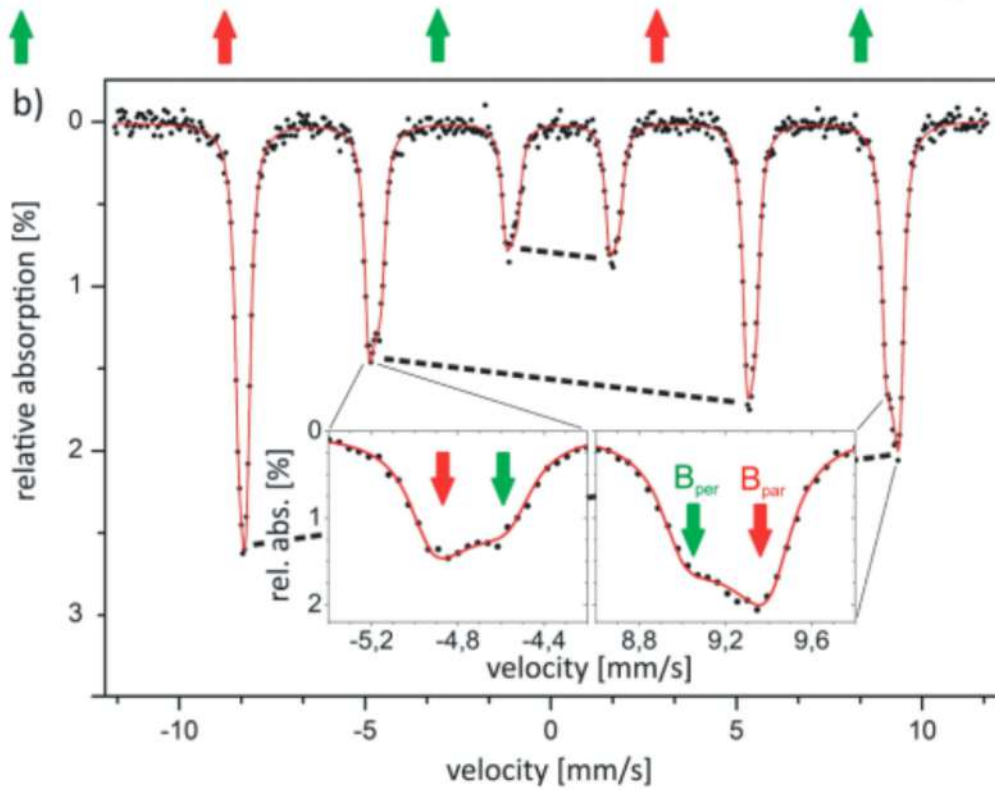


Figura 2.11: As linhas tracejadas referem-se a picos assimétricos causados pela arranjo cicloidal de spin. A inserção mostra as linhas 2 e 6 em ampliação. As posições na estrutura de spin correspondentes às características do espectro de Mössbauer são marcadas por setas (vermelhas, paralelas a P; verdes, perpendiculares a P) [16]

A anulação do arranjo de cicloidal spin também pode ser causada pela distorção da rede cristalina provocada pela dopagem de átomos [19–23]. Vale ressaltar os resultados obtidos por Sharma e colaboradores, que realizaram dopagens no BiFeO_3 com cobalto ($\text{BiFe}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{O}_3$), com cromo ($\text{BiFe}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{O}_3$) e com níquel ($\text{BiFe}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{O}_3$). A figura 2.12 mostra a magnetização por campo magnético aplicado. Os aumentos dos momentos magnéticos devido à dopagem podem ser entendidos levando em consideração que a dopagem com Ni^{2+} leva à distorção do ângulo de ligação Fe–O–Ni, esta distorção resulta em um aumento do ângulo de ligação para a amostra dopada com Ni para $153,56^\circ$, seguido por Cr ($153,12^\circ$) e depois Co ($151,60^\circ$) em comparação com BFO ($150,94^\circ$). O ângulo de ligação desempenha um papel importante no controle da troca magnética e da sobreposição orbital entre os átomos de Fe–O. Em segundo lugar, a dopagem de metais de transição induz a interação Dzyaloshinskii-Moriya (D-M), que pode desempenhar um papel significativo no aumento do ferromagnetismo nessas amostras.

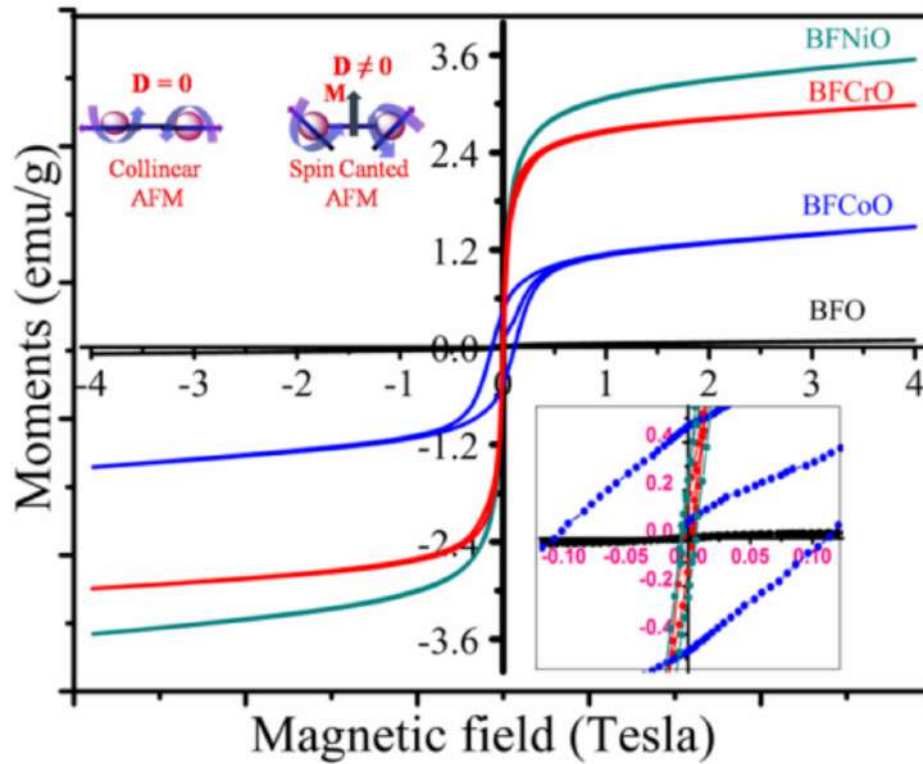


Figura 2.12: Gráficos VSM de todas as amostras dopadas, medidas em temperatura ambiente na faixa do campo magnético de -4 Tesla a +4 Tesla. [21]

Outro resultado de Sharma que confirma a hipótese da supressão da cicloide são as densidades de estado calculadas por DFT (Figura 2.13). Os desequilíbrios entre os spins up e down mostram que as dopagens estão desbalanceando a polarização de spins e dando origem para uma configuração ferromagnética.

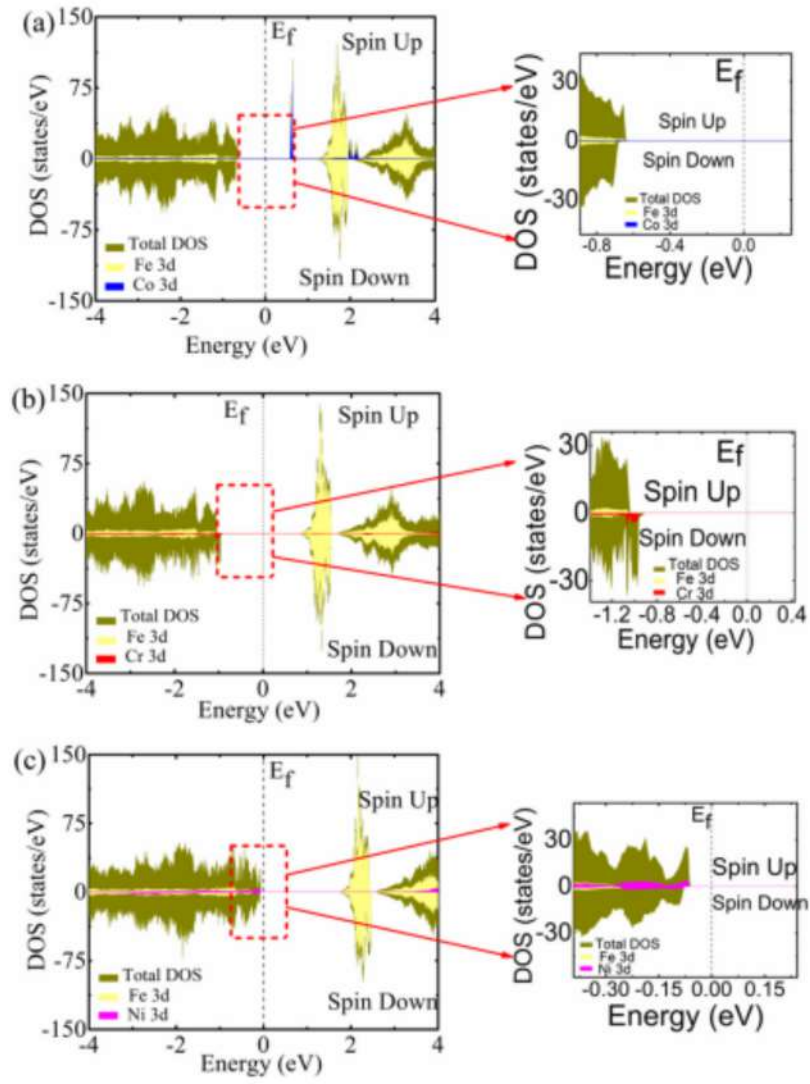


Figura 2.13: Densidade de estados calculados ($U = 4$ eV) de estruturas de BiFeO₃ dopadas para diferentes elementos de transição dopados (a) Co, (b) Cr e (c) Ni com parte ampliada perto do nível de Fermi. [21]

Capítulo 3

Descrição Experimental

3.1 Preparação das amostras de $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$

As amostras de Mulita foram preparadas em duas etapas, primeiro foram produzidos a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ e o $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$, com tamanhos de cristalitos micrométricos, utilizando o método de mecanossíntese seguido de tratamento térmico. Este método de preparação consiste em misturar os precursores em forma de pó, e em seguida misturá-los em um moinho de bolas de alta energia. Depois de sintetizado, o material foi submetido, novamente, a moagem de alta energia por vários tempos. Nesta seção será detalhado todo o procedimento para a obtenção das amostras analisadas.

Primeiramente as amostras foram preparadas a partir da mistura dos seguintes precursores em forma de pó: Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,999%), Fe_2O_3 (Alfa Aesar 99,99 %), α - Al_2O_3 (Alfa Aesar 99,998%), para formar a mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$. Para a mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ foram utilizados os seguintes óxidos: Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,999%), Ga_2O_3 (Alfa Aesar 99,99 %), α - Al_2O_3 (Alfa Aesar 99,998%). Os óxidos foram, inicialmente, pesados em quantidades estequiométricas e submetidos a moagem de alta energia, utilizando um moinho de bolas do tipo planetário (Pulverisette 6, Fritsch). Neste moinho os precursores foram colocados em um vaso (com volume de 250 cm^3) com 22 esferas (com 10 mm de diâmetro), foi utilizado a proporção de 22:1 (massas das esferas para massas de pó) para determinar a quantidade de bolas em função da massa de amostras contida no moinho. Essa mistura permaneceu no moinho por 6h a 300 rpm, com intervalos de 30 minutos a cada 30 minutos de moagem, para resfriamento. Depois desse procedimento a amostra foi levada ao forno por mais 24 h em uma temperatura de 800 °C (1073K) em

atmosfera livre, para finalmente, ser naturalmente resfriada até temperatura ambiente. Esse método de síntese já foi validado por vários trabalhos [10,13,50,67] .

Para obter as mulitas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ nanoestruturadas as amostras sintetizadas foram remoídas, utilizando vários tempos de moagem (tm) em um moinho planetário de alta energia Pulverisette 7 (Fritsch) à temperatura ambiente em atmosfera livre. Foi utilizada um vaso de moagem (50 cm^3 de volume) e esferas (10 mm de diâmetro) feitas de cerâmica de zircônia. A proporção de massa bola-pó foi de 20:1. Todo o procedimento está resumido no diagrama da figura 3.1.

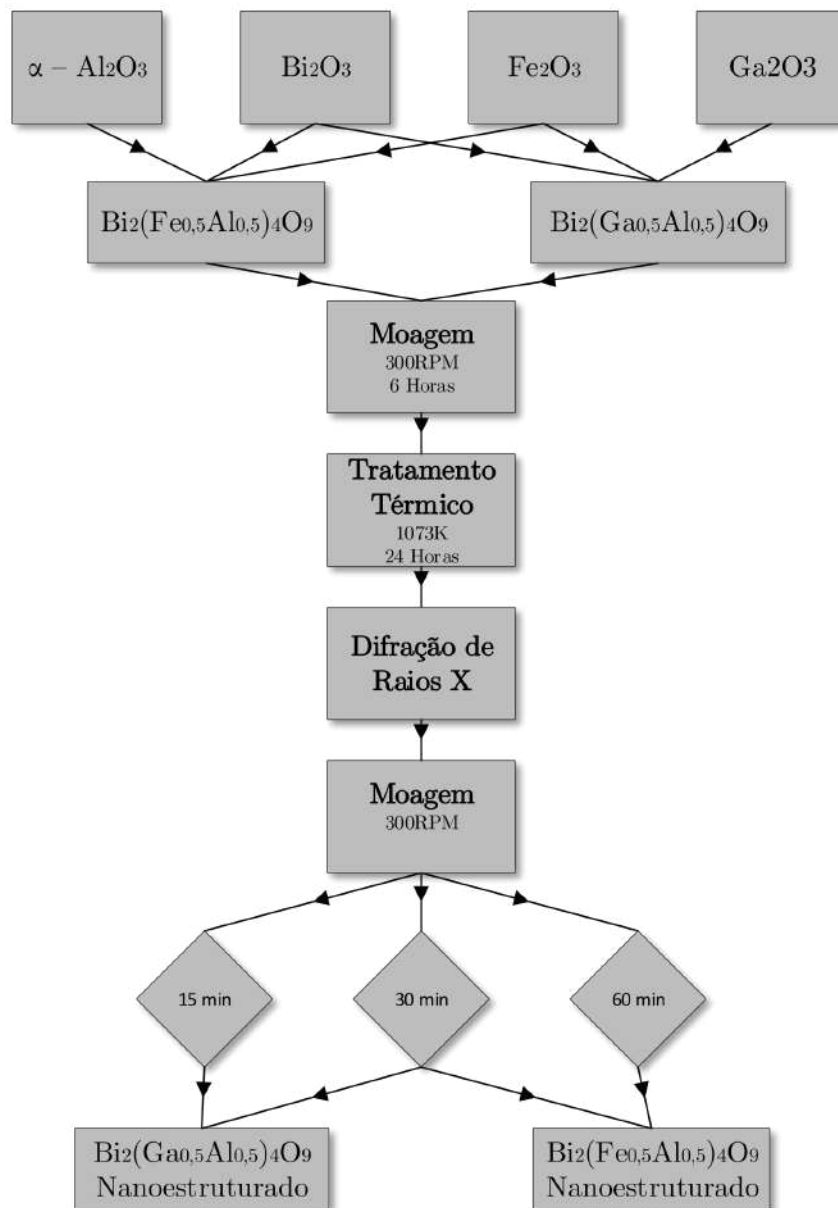


Figura 3.1: Fluxograma da Preparação das mulitas nanoestruturadas.(Fonte: O Autor)

3.2 Preparação das amostras de BiFeO_3

As amostras de BiFeO_3 foram preparadas a partir da mistura estequiométrica dos precursores Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99,999%), α - Fe_2O_3 (Alfa Aesar 99,998%). Inicialmente, a mistura foi moída em moinho planetário de alta energia Pulverisette 6 (Fritsch, Alemanha) por 4 e 12 h. Foram utilizadas um vaso de moagem (250 cm^3 de volume) e 22 esferas (10 mm de diâmetro), ambas feitas de carboneto de tungstênio. A relação de massa esfera-pó foi de 22:1. A moagem foi realizado em temperatura ambiente e atmosfera livre com uma velocidade de rotação de 600 rpm. A segunda etapa da rota de preparação incluiu o processamento térmico das amostras a 973 K, as amostras moídas por 4 h foram tratadas termicamente por 1h (essa amostra será identificada no texto como BFO1) e 2h (essa amostra será identificada no texto como BFO2) e as amostras moídas por 12h passaram por um rápido tratamento térmico de 5 min (essa amostra será identificada no texto como BFO5). Todo o procedimento está resumido no diagrama da figura 3.2.

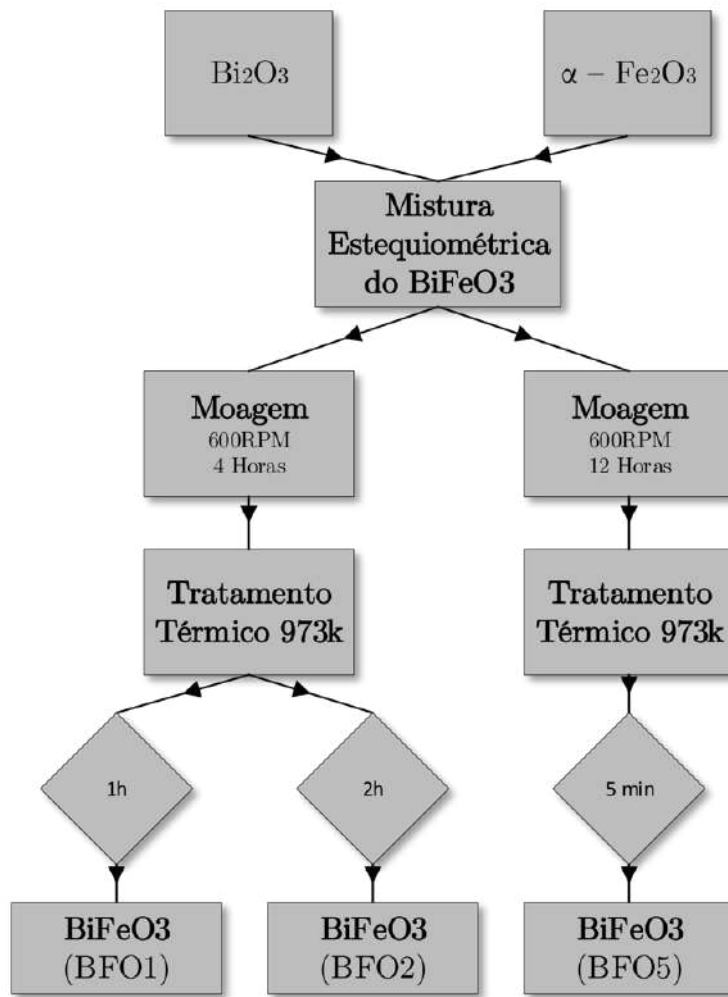


Figura 3.2: Fluxograma da Preparação das peroviskitas.(Fonte: O Autor)

3.3 Técnicas de Caracterização

Nesta seção será realizado um detalhamento todas as configurações e equipamentos utilizados na obtenção da coleta de dados contidas nesta tese.

3.3.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados, para todas as amostras deste trabalho, com um difratômetro PW 1820 (Philips, Netherlands), operando configuração Bragg (método do pó) e usando radiação $Cu - K\alpha$ (com comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Com varreduras angulares começando com 10° e com passo de $0,02^\circ$ indo até

80° com um tempo de 5 segundos por passo.

Para a obtenção das informações quantitativas da difração de raios X, foi utilizado como técnica de ajuste o refinamento Rietveld, utilizando o softwares Fullprof usando a função Pseudo-Voigt. Na tabela 3.3.1 está descrito a estratégia (ordem dos parâmetros) adotada [68].

Os ângulos de ligação e as distâncias interatômicas foram calculados com base nas coordenadas derivadas dos átomos correspondentes e as estruturas tridimensionais dos materiais foram visualizadas usando o programa Vesta [69]. O banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD) foi utilizado para identificação de fase.

Ordem	Parâmetro	Passos
1	Fator de Escala (Scale)	1
2	Parâmetros de rede (a,b,c)	2
3	Zero - Shift (zero)	2
4	Background Y_0	3
5	Background $Y_1 \sim Y_5$	4
6	Largura de Linha (W)	5
7	Shape	6
8	X	7
9	U (Largura de Linha)	8
10	V (Largura de Linha)	9
11	Fatores Térmicos (BOV)	10
12	Pref	11
13	Parâmetro de assimetria (Asy1)	12
14	Parâmetro de assimetria (Asy2)	13
15	Posições Atômicas	14
16	Fatores térmicos	15
17	Fator de ocupação (OCC)	16

Tabela 3.1: Ordem dos parâmetros de refinamento.

3.3.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer teve como sonda nuclear o ^{57}Fe , com medidas feitas em temperatura ambiente. Foi utilizada uma fonte de raios γ do ^{57}Co . As análises quantitativas dos espectros Mössbauer foram feitas usando o programa de análise espectral Recoil [70], cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados. O deslocamento isomérico (IS) é dado relativo ao $\alpha\text{-Fe}$, em temperatura ambiente.

$\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$

A largura de linha a meia altura utilizada para os ajustes das mulitas nanoestruturadas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi de 0,16 mm/s, essa escolha partiu dos ajustes da mulita em bulk $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$. Os deslocamentos de isômeros derivados (IS) são dados em relação a IS de $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente. A fração de cátions de ferro nos sítios de rede particulares das mulitas contendo Fe foi calculada a partir das intensidades subespectrais (área dos espectros) de Mössbauer correspondentes a íons de Fe com coordenações quatro, cinco e seis ($I_{(T)}$, $I_{\{P\}}$ e $I_{[O]}$, respectivamente), assumindo que as frações sem recuo de todos os cátions de ferro são iguais.

BiFeO_3

Para obter os espectros de transmissão, do BiFeO_3 , com estatísticas de contagem suficientemente boas, a coleta dos dados de ^{57}Fe Mössbauer levou 48 h. O método de ajuste baseado em Voigt forneceu distribuições de parâmetros hiperfinos para vários locais em um espectro. Uma linha Lorentziana de meia largura de 0,17 mm/s resultante do ajuste do espectro do BiFeO_3 microcristalino de referência foi escolhida para o ajuste do espectro do BiFeO_3 como preparado. Os deslocamentos de isômeros derivados (IS) são dados em relação a IS de $\alpha\text{-Fe}$ à temperatura ambiente.

3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN - MAS)

Os espectros de ^{27}Al MAS NMR foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrômetro Bruker MSL 400 NMR equipado com um crio-ímã Oxford de um campo magnético nominal de 9,4 T. A frequência de ressonância de ^{27}Al NMR foi de 104,229 MHz. As amostras foram giradas em rotores de 4 mm feitos de nitreto de boro a uma frequência

de rotação de 20 kHz. Uma única sequência de pulso com um comprimento de pulso de 1 ms foi usado para gravação. Normalmente, 512 varreduras foram adquiridas com um atraso de reciclagem de 2 s. Os espectros foram referenciados a uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. A fração de íons de alumínio localizados nos locais de rede particulares das mulitas contendo Al foram calculada a partir das intensidades dos subespectros de ^{27}Al NMR correspondentes a íons de alumínio coordenados de quatro, cinco e seis vezes, $I_{(T)}$, $I_{\{P\}}$ e $I_{[O]}$, respectivamente.

3.3.4 Magnetometria (SQUID)

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um dispositivo de interferência quântica supercondutora, também conhecido como Magnetômetro SQUID (modelo Quantum Design MPMS-5S), que permite realizar leituras de momentos magnéticos extremamente pequenos. As amostras foram colocadas em um recipiente feito de cloreto de polivilina, cujo momento magnético foi subtraído dos valores medidos da magnetização. Os ciclos de histerese magnética foram tomados em 5 K, em um campo magnético externo variando de 0 até 5 T. As susceptibilidades magnéticas em função da temperatura foram obtidas até a faixa de temperatura do hélio líquido.

3.3.5 Microscópio Eletrônico de Transmissão (S-TEM)

A morfologia dos pós foram estudada usando um microscópio eletrônico de transmissão de emissão de campo (varredura) combinado (S) TEM (JEOL JEM-2100F UHR) operado a 200 kV. O modo de campo (S)TEM bright foi usado para geração de imagens de partículas de pó. Para análise (S)TEM, as amostras em pó foram diluídas em água destilada. Uma gota da suspensão coloidal diluída em água foi depositada em uma grade de cobre revestida com filme de carbono rendado. As grelhas foram secas em vácuo.

3.3.6 Detalhes Computacionais para os cálculos de DFT

Para realização das simulações utilizadas neste trabalho foi utilizado a estrutura computacional do supercomputador SDumont da SINAPAD. Os cálculos foram realizados usando o Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Para tratar os efeitos de troca e correlação utilizamos o método semi-empírico LSDA + U a fim de melhorar a descrição

dos elétrons d de metais de transição localizados, o valor que utilizamos para U_{eff} foi de 4eV, conforme proposto por trabalhos encontrados na literatura [21,71]. A interação íon-elétron é tratada com o método do projetor de onda aumentada (PAW). A função de onda do elétron é expandida em uma base de onda plana definida com uma energia de corte de 400 eV. As integrações da zona de Brillouin são realizadas com uma grade $4 \times 4 \times 4$ centrada em Gamma seguindo o esquema proposto por Monkhorst-Pack [72]. Para os cálculos da Densidade de Estados (DOS) foi usado uma grade de pontos K de $24 \times 24 \times 12$. Para a obtenção das informações magnéticas do material a polarização do spin foi considerada nos cálculos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Mulitas

4.1.1 $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$

Nesta seção, serão discutidas os resultados das análises de curto e de longo alcance das mulitas nanoestruturadas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ (com $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$) submetidas a ação mecânica através da moagem de alta energia. Inicialmente serão discutidos os resultados dos óxidos cristalinos com estrutura do tipo mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$, na sequência serão discutidos os resultados do composto $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ sintetizados nas mesmas condições, com a finalidade de identificar possíveis semelhanças em suas propriedades através de uma caracterização detalhada de suas nanoestruturas locais.

Na Figura 4.1 estão representados os padrões obtidos na difração de raios X, do composto $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ com tempos de remoagens de 0 min, 15 min e 30 min. Todos os picos de difração estão de acordo com a fase da mulita do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, com sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $Pbam$ (Nº 55). Através de uma análise qualitativa nos padrões de difração, para as amostras nanoestruturadas que foram submetidas ao processo mecanoquímico através das remoagens de 15 min e 30 min, percebe-se que houve um aumento na largura dos picos, o que indica uma diminuição no tamanho médio de cristalito e/ou um aumento do *strain*, provavelmente relacionado a transferência de energia devido as colisões das amostras com as esferas de zircônia dentro do moinho. Apesar do alargamento dos picos os difratogramas não apresentaram nenhum surgimento de fases espúrias para nenhuma das amostras apresentadas. Para tempos de moagem

acima de 1h observou-se fases secundárias, por essa razão esses difratogramas não foram apresentados. Vale salientar que não é observado nenhum deslocamento angular (2θ) dos picos de difração, no entanto, alguns planos de difração apresentam variação de intensidade, o que pode estar associado a uma mudança na população dos íons metálicos em seus respectivos sítios cristalográficos.

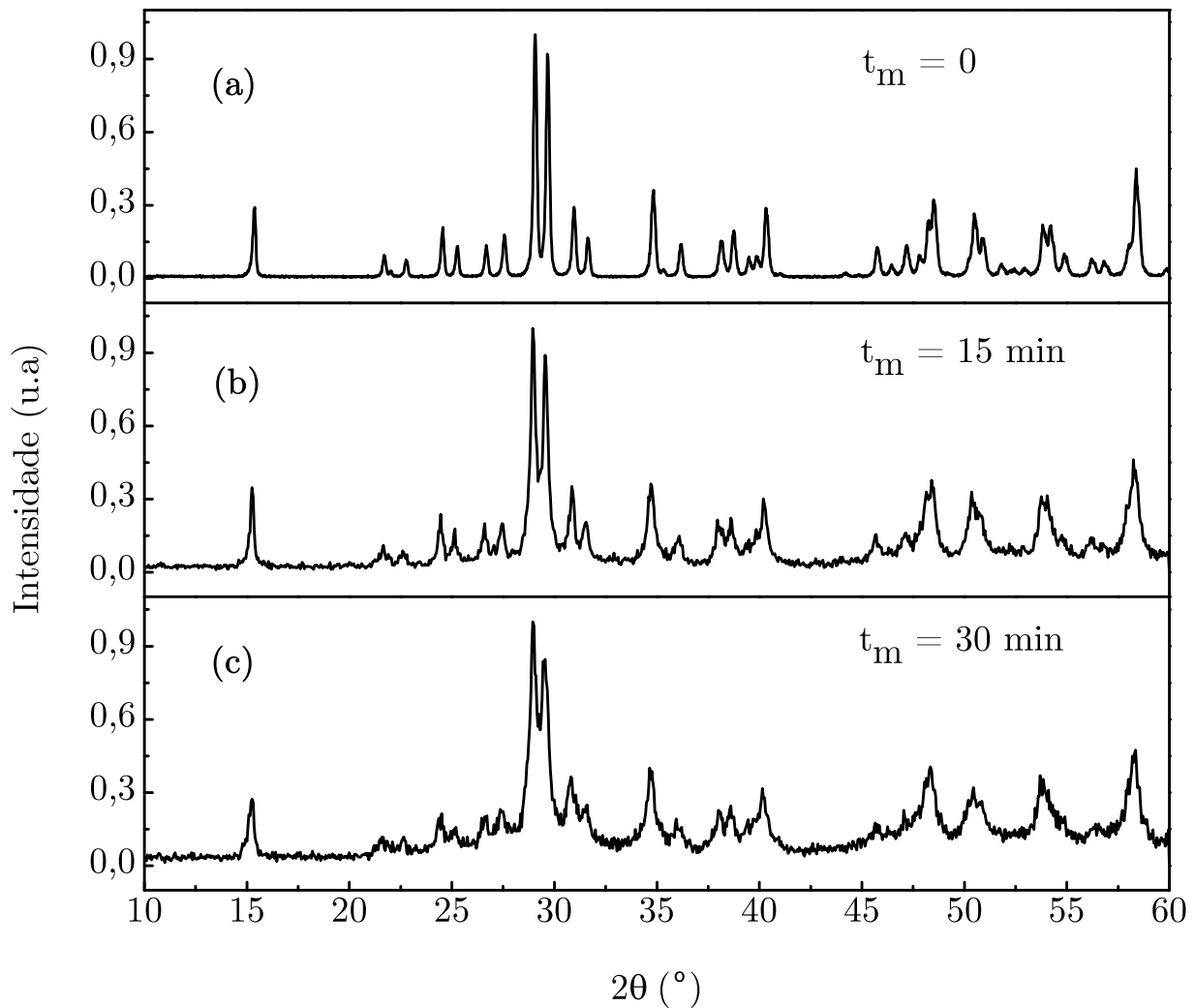


Figura 4.1: Difratogramas de $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ remoídos em diferentes tempos. t_m : (a) 0 min, (b) 30 min e (c) 60 min.

Os espectros de RMN MAS de ^{27}Al das amostras de $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ com tempos de moagem de 0 min, 15 min e 30 min estão apresentados na Figura 4.2. O espectro do material microcristalino ($t_m = 0$), mostram dois sinais de ressonâncias com picos bem definidos centrados em 14,3 ppm e 58,7 ppm, indicando que os cátions de Al^{3+} estão

distribuídos nos sítios octaédricos (cor azul) e tetraédricos (cor verde), respectivamente, como já sugerido pelo trabalho de K.L da Silva e colaboradores [73]. Nas figuras 4.2.b e 4.2.c são mostrados os espectros RMN das mulitas nanoestruturadas com 15 min e 30 min de remoagem. Pode ser notado que os picos relativos aos sítios tetraédricos e octaédricos sofreram um pequeno aumento em sua largura de linha média, além disso, fica evidente o extraordinário surgimento de dois novos picos de ressonância com deslocamento químico que vai de 39,7 ppm ($t_m = 15$ min) para 41,8 ppm ($t_m = 30$ min) e o segundo que possui um deslocamento químico que vai de 71,0 ppm ($t_m = 15$ min) para 72,5 ppm ($t_m = 30$ min).

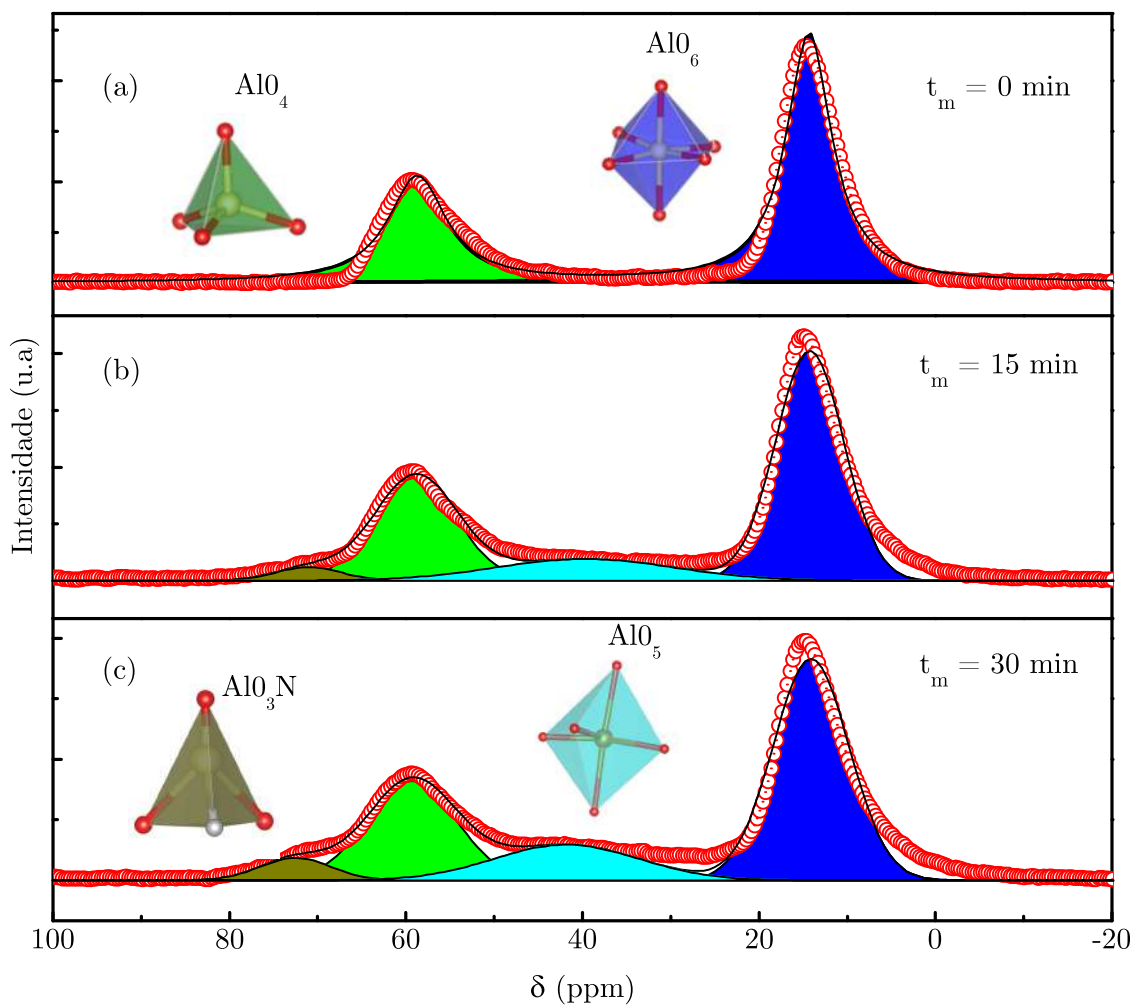


Figura 4.2: Espectro ^{27}Al NMR MAS da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ remoído por (a) 0 min, (b) 15 min e (c) 30 min.

Para uma análise mais detalhada, os espectros de RMN foram ajustados utilizando a função de distribuição Voigt e seus resultados estão dispostos na Tabela 4.1. O pico de

ressonância localizado na faixa de 39,7 - 41,8 ppm é atribuído a um sítio de coordenação 5 ($\text{Al}^{+3}_{\{P\}}$), com o cátion de alumínio rodeado por cinco anions de oxigênio (AlO_5) insaturado como já reportado para outros sistemas [74–76]. Pode ser notado na Tabela 4.1 que o valor da fração de ^{27}Al com coordenação 5 cresce com o tempo de moagem, passando de 13,5 % (15 min) para 15,9 % (30 min). O poliedro AlO_5 já foi observado em outros sistemas como em vidro de aluminossilicato [77] ou em alumina durante a transformação de fase mecânica de γ - Al_2O_3 em α - Al_2O_3 [75]. A formação dos sítios com coordenação 5 em vidros de aluminossilicato e alumina são sempre acompanhados de uma compensação de carga sem a liberação de oxigênio e a formação de vacâncias de oxigênio. A fim de explicar a compensação do excesso de carga em vidros com estados coordenados superiores de alumínio ($\text{AlO}_{5,6}$), os autores explicaram que isso ocorre devido há defeitos intrínsecos como: *non-bridging oxygens* ou *tricoordinated oxygens* (também conhecido como oxigênio tricluster ou oxigênio triplamente ligado) [77], mas sua existência ainda é obtida somente por simulações de dinâmica molecular. No caso das mulitas nanoestruturadas, tratadas neste trabalho, tudo indica que os sítios (AlO_5) distorcidos sejam originados do rompimento das ligações dos sítios octaédricos (AlO_6) que acabam liberando oxigênio, para a formação de um sítio com nova coordenação e ainda cria vacâncias de oxigênio na rede do material. Este resultado ficará claro mais adiante quando for realizada uma análise da nanoestrutura da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$.

$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$			
tm (min)	Componente espectral correspondente a:	δ (ppm)	I (%)
0	$\text{Al}^{+3}_{(T)}$	58,7	35,3
	$\text{Al}^{+3}_{[O]}$	14,3	64,7
15	$\text{Al}^{+3}_{(T)}$	59,0	29,5
	$\text{Al}^{+3}_{(T*)}$	71,0	3,1
	$\text{Al}^{+3}_{[O]}$	14,2	53,9
	$\text{Al}^{+3}_{\{P\}}$	39,7	13,5
30	$\text{Al}^{+3}_{(T)}$	59,4	27,4
	$\text{Al}^{+3}_{(T*)}$	72,5	4,9
	$\text{Al}^{+3}_{[O]}$	14,1	51,8
	$\text{Al}^{+3}_{\{P\}}$	41,8	15,9

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros NMR de móido para vários tempos de moagem (t_m). δ é o deslocamento químico; I é a intensidade relativa do componente espectral (ou área dos espectros).

Outra característica muito interessante das mulitas nanoestruturadas é o surgimento de um outro pico de ressonância que aparece a esquerda do gráfico (Figura 4.2) com uma diferença de aproximadamente 12-13 ppm do pico de ressonância do sítio AlO_4 , com deslocamento químico que varia de 71 ppm (15 min) para 72,5 ppm (30 min).

Para esse resultado, recomenda-se uma análise mais cautelosa, pois aparenta uma formação de uma nova coordenação, devido ao surgimento de um outro pico, mas muito provavelmente não é o caso, e para demonstrar nossa hipótese vou utilizar os estudos de M. Éden [74] com vidros de aluminossilicato. De acordo com o autor, o deslocamento químico isotrópico de ^{27}Al de um sítio $\text{AlO}_{[n]}$ de uma estrutura à base de óxido é efetivamente ditado por deslocamentos paramagnéticos e se correlaciona aproximadamente com a densidade de elétrons no núcleo, ou seja, quando a densidade eletrônica no núcleo aumenta o deslocamento químico ($\delta_{[n]}$) também aumenta. Portanto, se dois sítios cristalográficos locais distintos forem comparados, aquele que apresentar a maior densidade de elétrons será o que fornecerá o maior δ . Em óxidos, a alteração da densidade de elétrons ocorre de maneira mais intensa quando há uma mudança no número de coordenação do íon

metálico, ou seja, o deslocamento químico reduzirá cerca de 30 ppm para cada aumento no número de coordenação $\text{AlO}_{[n]} \rightarrow \text{AlO}_{[n+1]}$. É claro que esse valor pode ter algumas variações, pois além do número de coordenação ele também dependeria das distorções do sítio, tamanho das ligações e ângulos dos poliedros. Podemos verificar na Tabela 4.1 que os picos AlO_4 , AlO_5 e AlO_6 possuem uma distância adequada de 30ppm para uma mudança de coordenação, porém o novo pico não se enquadra neste padrão. Estudos apontam que para cada aumento de aproximadamente 10-12 ppm há uma substituição de $\text{O} \rightarrow \text{N}$ nos sítios AlO_4 . Com isso, podemos atribuir o pico de ressonância em questão como um sítio coordenado tetraédricamente, mas com 3 oxigênios e 1 nitrogênio (denotaremos este sítio por $\text{Al}^{3+}_{(T*)}$). Essa propriedade das mulita nanoestruturada levando a formação de tetraedros AlO_3N demonstra uma alta reatividade de superfícies tratadas mecanicamente. Pode-se assumir que os processos de substituição de $\text{O} \rightarrow \text{N}$ são espacialmente confinados às regiões de contato da superfície do material com o ar. Levando em consideração o aquecimento local induzido por impacto das esferas e altas pressões locais (às vezes chamados de "pontos quentes" ou "picos térmicos" [27]) envolvidos no processo de moagem de alta energia, a formação mecanicamente induzida das unidades estruturais AlO_3N poderia ser entendido como ocorrendo no momento do impacto, como resultado da liberação de oxigênio e da absorção de nitrogênio da atmosfera do ar.

A ocupação de íons de Al^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos do $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ pode ser determinado pelas áreas de cada sinal de ressonância dos espectros de NMR. A razão entre as áreas (denotadas por $I_{[O]}/I_{(T)}$) indica a preferência de ocupação dos íons de Al^{3+} , por exemplo, se o valor dessa relação for igual a 1, significa que a distribuição dos íons de Al^{3+} é totalmente aleatória e não existe uma preferência por nenhum sítio, e se o valor for maior que 1, indica uma preferência pelos sítios octaédricos. Como é possível verificar utilizando os parâmetros contidos na Tabela 4.1, a razão $I_{[O]}/I_{(T)} \approx 64,7/35,3 \approx 1.83$ indicando que o material microcristalino ($t_m = 0$) possui uma preferência de ocupação pelos sítios octaédricos o que está em concordância com trabalhos anteriores [73]. Para os resultados da relação das áreas espectrais para as mulitas nanoestruturadas que foram remoídas temos $I_{[O]}/I_{(T)} \approx 53,9/32,6 \approx 1.65$ (15 min) e $I_{[O]}/I_{(T)} \approx 51,8/32,3 \approx 1.60$ (vale ressaltar que nestes cálculos estamos somando o $I_{(T)}$ e o $I_{(T*)}$, pois ambos possuem a mesma coordenação), isso indica que há uma diminuição de preferência dos íons Al^{3+} pelos sítios octaédricos com a diminuição no tamanho de cristalito. Por outro lado, percebemos

através da mesma Tabela 4.1 que a população de íons Al^{3+} com coordenação 5 aumenta com a diminuição do tamanho de cristalito. Todos esses resultados indicam que há uma substituição parcial dos sítios AlO_6 pelos sítios AlO_5 , uma vez que, a população de Al^{3+} nos sítios de coordenação 4 sofreram uma variação muito pequena quando comparada as variações de área sub-espectral dos sítios de coordenação 6.

Estes resultados nunca foram mencionado anteriormente na literatura para as mulitas. O que é sabido até o momento é que as propriedades dos óxidos nanoestruturados preparados por rotas mecanoquímicas são determinadas em grande parte pela estrutura de suas regiões interfaciais internas e regiões próximas à superfície externa. Assim, uma compreensão detalhada de tais materiais depende da caracterização cuidadosa de sua nanoestrutura local, como fizemos até aqui. Para aprofundar ainda mais nossas discussões sobre essa classe de materiais nanoestruturados vamos realizar algumas outras investigações locais e estruturais nas mulitas do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

4.1.2 $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$

A Figura 4.3 mostra os padrões obtidos na difração de raios X, refinados via método Rietveld, do composto $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$. Assim como ocorreu para o material discutido anteriormente ($\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$) todos os picos de difração estão de acordo com a fase da mulita do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, com sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $Pbam$ (Nº 55). Os difratogramas das amostras nanoestruturadas apresentaram uma diminuição no tamanho médio de cristalito de aproximadamente $0.5 \mu m$ para algo próximo de $10 nm$ (ver Tabela 4.2) e não foram observados nenhuma fase secundária para nenhuma das amostras.

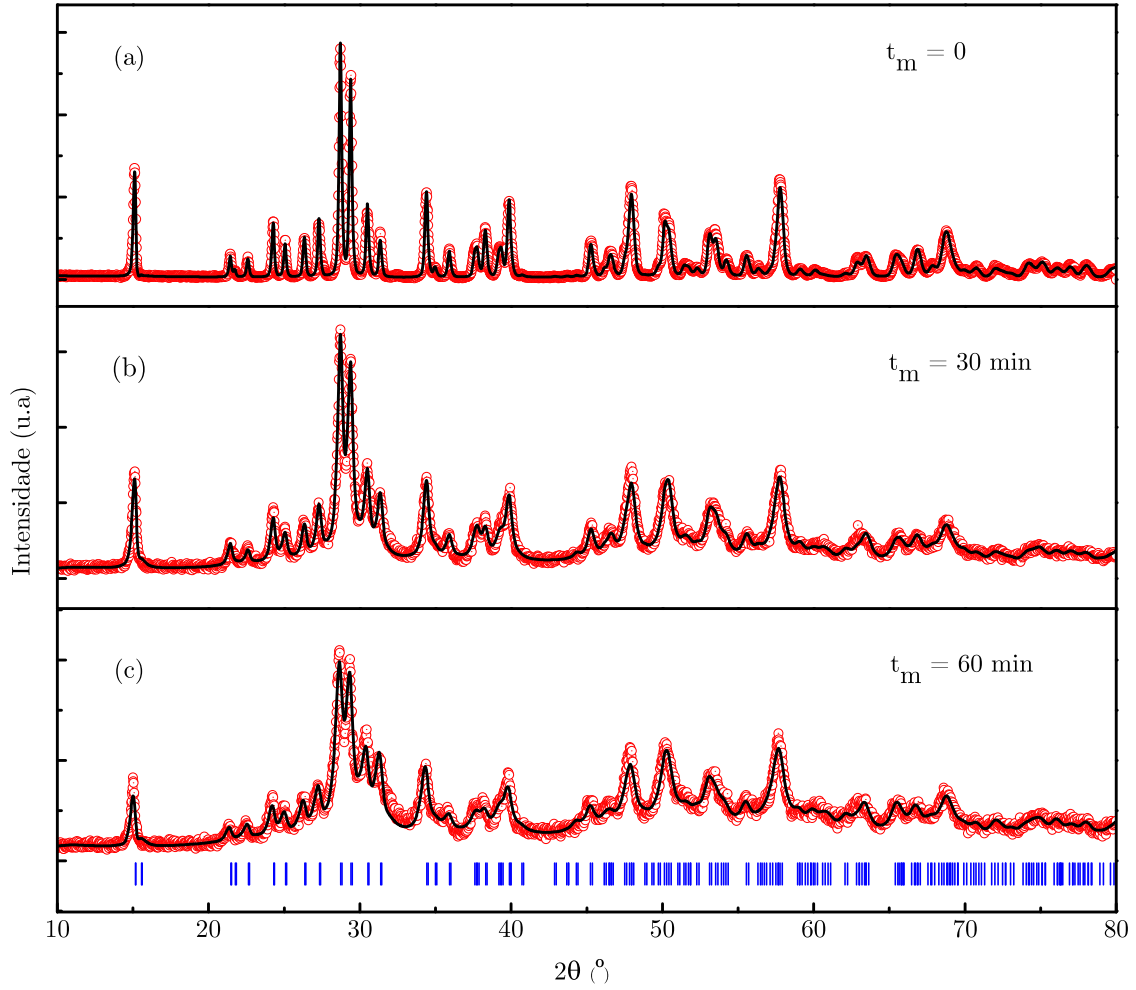


Figura 4.3: Os difratogramas refinados de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ remoídos em vários tempos. t_m : (a) 0 min, (b) 30 min e (c) 60 min. As barras na parte inferior mostram as posições dos picos de difração correspondentes à fase ortorrômbica do tipo mulita (código ICSD 247.271) com o grupo espacial Pbam.

Na Tabela 4.2 estão listados os parâmetros da estrutura cristalina do material microcristalino ($t_m = 0$ min) e do material nanoestruturados $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ com 60 min de moagem. Com base nesses dados pode ser verificado que os parâmetros de rede não possuem grandes variações, porém a diminuição dos tamanhos médios de cristalitos está acompanhado de uma variação nas distâncias das ligações tanto para os sítios tetraédricos como para os octaédricos. Para facilitar a visualização deste parâmetro utilizaremos a Figura 4.4 bem como os valores dos comprimentos das ligações presentes na Tabela 4.3. O comprimento da ligação do sítio octaédrico $[\text{Fe}/\text{Al}] - \text{O}_2$ aumenta de $2,019 \text{ \AA}$ ($t_m = 0$) para $2,447 \text{ \AA}$ ($t_m = 60 \text{ min}$), enquanto o comprimento da ligação do sítio tetraédrico

(Fe/Al) – O₁ diminui de 1,73 para 1,09 Å, consequentemente o volume do sítio octaédrico aumenta a medida que o duplo tetraedro diminui (Figura 4.5). Essa distorção dos octaedros podem causar uma ruptura nas ligações do íon de oxigênio com o íon metálico e formar uma nova estrutura, corroborando com os resultados de NMR MAS já apresentados nas mulitas Bi₂(Ga_{0,5}Al_{0,5})₄O₉, como resultado da ruptura induzido por ação mecânica os octaedros liberam oxigênio o que resulta em uma coordenação menor (coordenação 5) e criação de vacância de oxigênio, como sugeridos pelo refinamento Rietveld (Tabela 4.2).

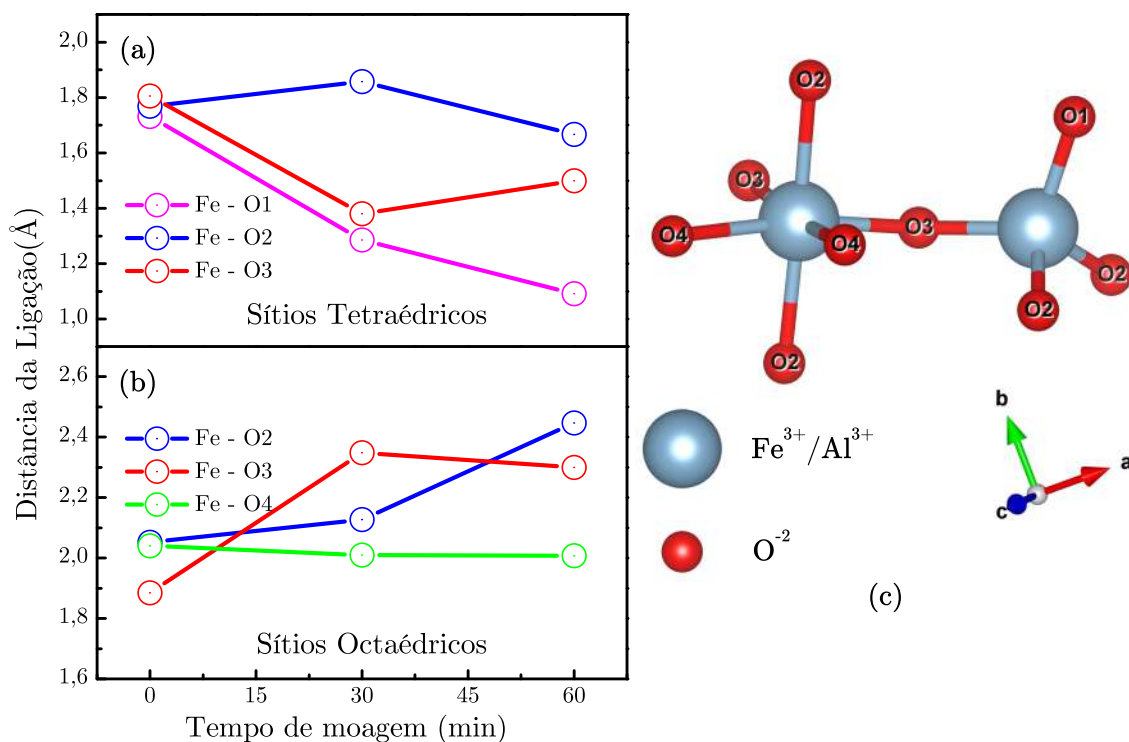


Figura 4.4: Distância das ligações entre os íons metálicos e os oxigênio para o (a) sítio tetraédricos e (b) octaédricos da mulita Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O₉ derivadas do Refinamento Rietveld dos dados de difração de raios X.

Fórmula	Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O₉				Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O_{8,36}			
Sistema	Ortorrômico				Ortorrômico			
Cristalino								
Grupo	Pbam (Nº. 55)				Pbam (Nº 55)			
Espacial								
a, (Å)	7,8687(4)				7,8601(19)			
b, (Å)	8,2909(5)				8,2910(23)			
c (Å)	5,8620(3)				5,8671(15)			
V, (Å ³)	382,43(6)				382,35(30)			
D(nm)	487,92				10			
Δ	0				0,64			

Posição								
Atômica	x	y	z	occ	x	y	z	occ
Bi (4g)	0,1739 (2)	0,1701 (2)	0,0000 (0)	0,50	0,1772 (3)	0,1759 (4)	0,0000 (0)	0,43
Fe ₁ (4f)	0,5000 (0)	0,0000 (0)	0,2643 (11)	0,25	0,5000 (0)	0,0000 (0)	0,3011 (20)	0,25
Fe ₁ (4h)	0,3547 (7)	0,3373 (11)	0,5000 (0)	0,25	0,4108 (16)	0,3985 (20)	0,5000 (0)	0,25
Al ₁ (4f)	0,5000 (0)	0,0000 (0)	0,2643 (11)	0,25	0,5000 (0)	0,0000 (0)	0,3011 (20)	0,25
Al ₁ (4h)	0,3547 (7)	0,3373 (11)	0,5000 (0)	0,25	0,4108 (16)	0,3985 (20)	0,5000 (0)	0,25
O ₁ (2b)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,5000 (0)	0,25	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,5000 (0)	0,25
O ₂ (8i)	0,3760 (10)	0,2186 (15)	0,2576 (17)	1,00	0,3491 (8)	0,2580 (12)	0,3148 (22)	1,00
O ₃ (4h)	0,1388 (21)	0,4125 (17)	0,5000 (0)	0,50	0,2207 (40)	0,3847 (10)	0,5000 (0)	0,50
O ₄ (4g)	0,1501 (23)	0,4458 (17)	0,0000 (0)	0,50	0,1189 (12)	0,4717 (22)	0,0000 (0)	0,50
Rp	10,44%				11,4%			
Rwp	13,2%				13,8%			
χ ²	3,25				1,97			

Tabela 4.2: Parâmetros de rede (a, b, c, V), posições atômicas (x, y, z), fatores de ocupação (occ), tamanho médio de cristalito (D) e a deficiência de oxigênio (Δ) derivada da análise do refinamento Rietveld do Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O₉ microcristalina ($t_m = 0$) e nanoestruturado ($t_m = 60$ min). Rp, Rwp e χ^2 são parâmetros de qualidade do ajuste.

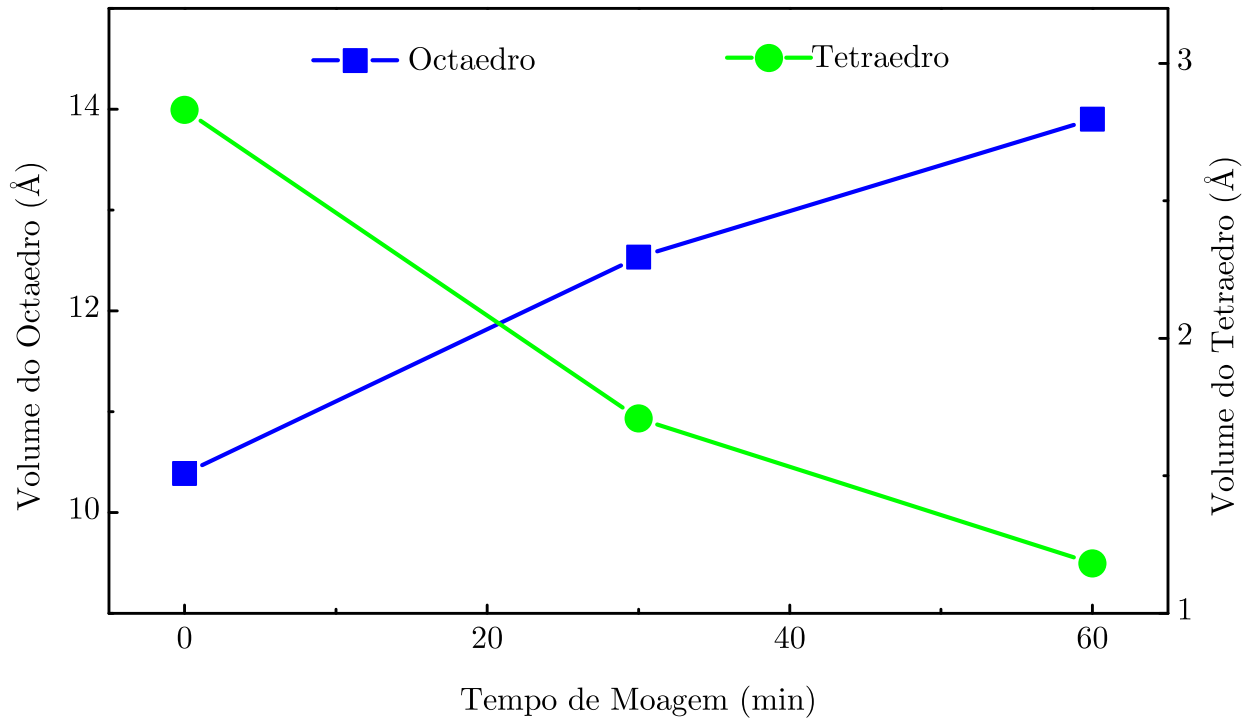


Figura 4.5: As mudanças induzidas pela ação mecânica no volume do octaedro (azul) $(\text{FeAl})\text{O}_6$ e (verde) $(\text{FeAl})_2\text{O}_7$ duplo tetraedro em $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ derivadas dos refinamentos de Rietveld dos dados de XRD.

Tempo de Moagem (0 min)			
Tetraedro	Ligação	Octaedro	Ligação
Fe - O1	1,731 Å	Fe - O2	2,019Å
Fe - O2	1,773 Å	Fe - O3	1,885Å
Fe - O3	1,806Å	Fe - O4	2,04Å
Volume	2,8315 Å ³	Volume	10,3864Å ³

Tempo de Moagem (30 min)				Tempo de Moagem (60 min)			
Tetraedro	Ligação	Octaedro	Ligação	Tetraedro	Ligação	Octaedro	Ligação
Fe - O1	1,286Å	Fe - O2	2,127Å	Fe - O1	1,092Å	Fe - O2	2,447Å
Fe - O2	1,858Å	Fe - O3	2,349Å	Fe - O2	1,667Å	Fe - O3	2,3Å
Fe - O3	1,38Å	Fe - O4	2,01Å	Fe - O3	1,5Å	Fe - O4	2,008Å
Volume	1,7092Å ³	Volume	12,5329Å ³	Volume	1,1817Å ³	Volume	13,9029Å ³

Tabela 4.3: Distância das ligações e volume dos sítio tetraédricos e octaédricos da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ derivadas do Refinamento Rietveld.

Os espectros Mössbauer para a amostra $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ microcristalina ($t_m = 0$) e moídos por 30 min e 60 min obtidos em temperatura ambiente estão apresentados na Figura 4.6. Os espectros com a cor verde representam os sítios tetraédricos, os espectros da cor azul os sítios octaédricos e os espectros da cor ciano representa os sítios com coordenação 5, os parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes estão listados na Tabela 4.4. Como pode ser visto, o espectro da amostra microcristalina ($t_m = 0$) apresenta dois dubletos com *Isomer Shift* $\text{IS}_{(T)} = 0,21 \text{ mm/s}$, referente ao íon Fe^{3+} tetraedriticamente coordenado (representado nos espectros pela cor verde), e $\text{IS}_{[O]} = 0,33 \text{ mm/s}$, referente ao íon Fe^{3+} octaedriticamente coordenado (representado nos espectros pela cor azul).

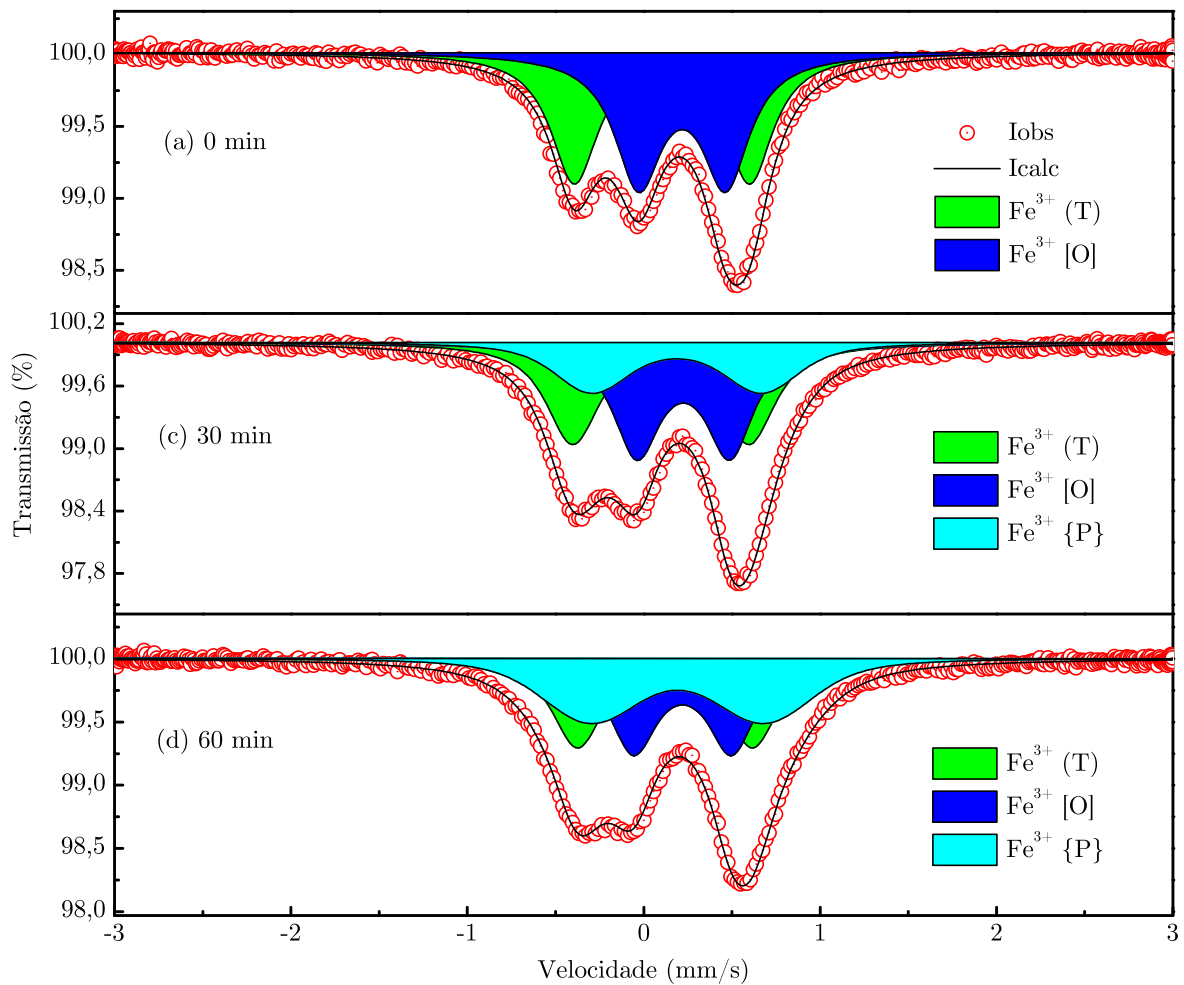


Figura 4.6: Espectros Mössbauer para $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ moído por (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min e (d) 60 min.

Conforme aumenta o tempo de moagem observamos uma modificação nos picos dos espectros mössbauer, observando os resultados da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ e alguns da-

dos reportados na literatura [78–80], conclui-se a necessidade de inclusão nos ajustes de um dubleto correspondente a um sítio de coordenação 5. Apesar de ser um resultado nunca antes reportado para as mulitas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, os sítios FeO_5 já são discutidos a muito tempo nos artigos relacionados a espectroscopia mössbauer, como representado na Figura 4.7 que mostra o espectro da mulita nanoestruturada moída por 30 min comparada com o trabalho de F. Menil [79], que reportou uma série de IS para vários sistemas com estruturas diferentes. observa-se que para o estado de oxidação 3+ do ferro os sítios com estruturas tetraédricas FeO_4 possui o menor IS (aproximadamente 0,11 mm/s até 0,3 mm/s), seguido de um valor intermediário relacionado a uma estrutura em forma de pentaedro FeO_5 (aproximadamente 0,22 mm/s até 0,34 mm/s) e por fim, com o maior IS chegando a no máximo 0,5 mm/s, o sítio com geometria octaédrica FeO_6 (aproximadamente 0,3 mm/s até 0,5 mm/s), ou seja, conforme aumenta o número de oxigênios ao redor do íon Fe^{3+} o valor do *Isomer Shift* aumenta chegando a um valor máximo de 0,5 mm/s para este estado de oxidação.

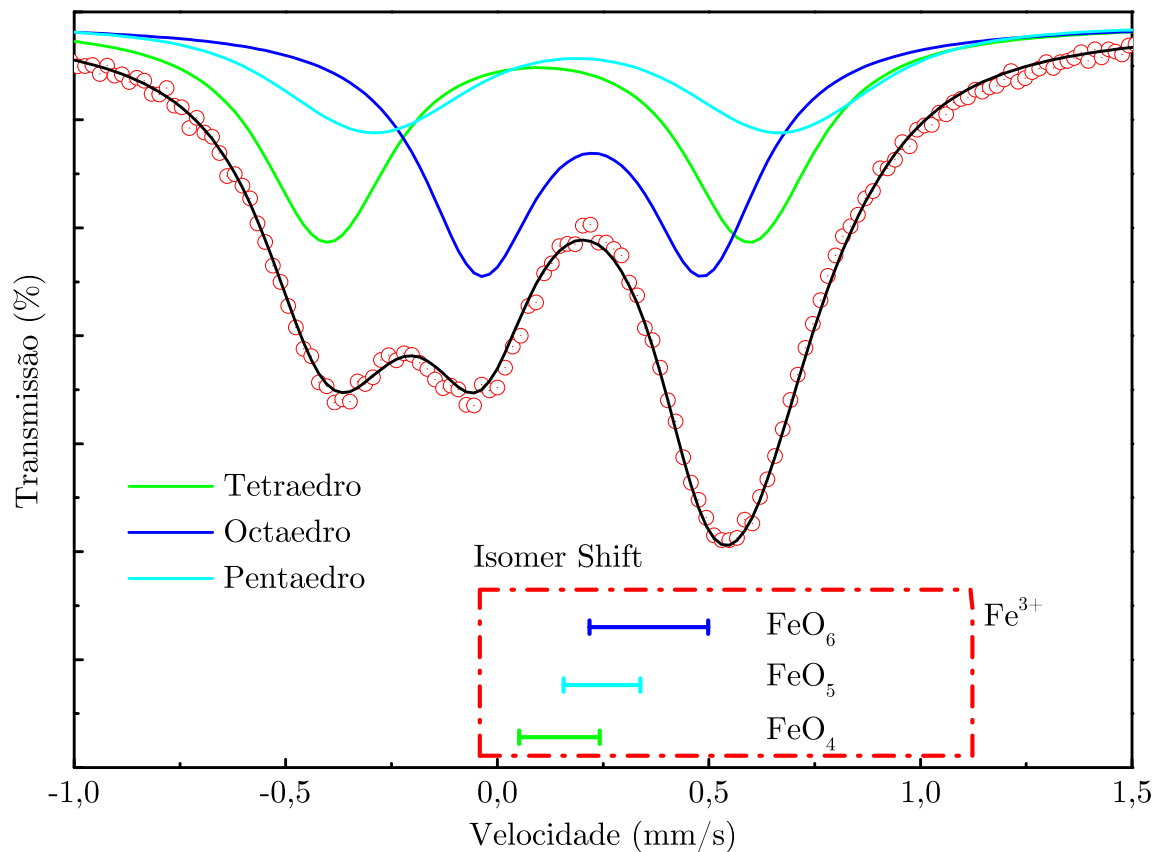


Figura 4.7: Comparação do Espectros Mössbauer para $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ 30 min com os resultados do trabalho de F. Menil [79]. (Fonte: O Autor)

Observando a Tabela 4.4 percebe-se que todos os *Isomer Shift* estão de acordo com os valores reportados na literatura, o que confirma realmente a existência de uma nova coordenação (coordenação 5) para as mulitas quando submetidas a ação mecânica através da moagem de alta energia.

É importante notar que, diferente da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4$, os cátions Fe^{3+} não possui preferência de ocupação, para verificar essa afirmativa basta usar o mesmo método utilizado no NMR, ou seja, basta usar a relação de intensidades ($I_{[O]}/I_{(T)}$). Para o material microcristalino ($t_m = 0$) obtemos o valor de $I_{[O]}/I_{(T)} = 50/50 = 1$, o que indica uma distribuição aleatória, enquanto para $t_m = 30$ min um valor $I_{[O]}/I_{(T)} = 0,76$ e para $t_m = 60$ min um valor de $I_{[O]}/I_{(T)} = 0,57$. Através dos resultados das intensidades relativas, nota-se que a população dos íons de Fe^{3+} nos sítios octaedros estão diminuindo, enquanto a população de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos permanece aproximadamente constante. Por outro lado, vale ressaltar que a população de Fe^{3+} dos sítios de coordenação 5 aumentam chegando a um valor de 22 % para $t_m = 60$ min, esse é mais um resultado que corrobora com a hipótese de que os sítios de coordenação 5 surge a partir da ruptura dos sítios octaedros através do processo de moagem de altas energias.

Outro resultado que vale a atenção é a largura gaussiana dos espectros Mössbauer do material em microcristalino ($t_m = 0$) ($\sigma = 0.04$ mm/s) e do material nanoestruturado com 60 minutos de moagem ($\sigma = 0.3$ mm/s). Esse resultado indica que provavelmente há uma grande distribuição de gradientes de campo elétrico entorno do Fe^{3+} devido a deformações das geometrias dos sítios FeO_4 , FeO_5 e FeO_6 induzidos pela ação mecânica.

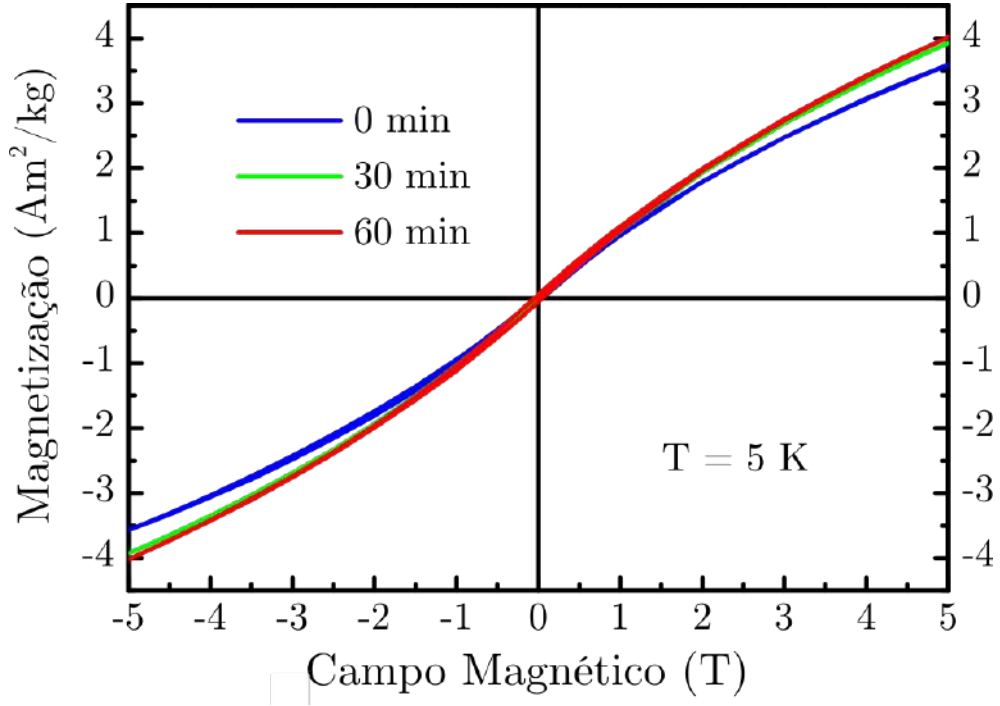
Para as mulitas nanoestruturadas percebe-se que o desdobramentos quadrupolares aumentam quando há a ruptura dos sítios octaedros para a formação dos sítios pentaedros. A maior variação ocorre com a mulita nanoestruturada com $t_m = 60$ min, seu *Quadrupole splitting* varia de $QS_{[O]} = 0,556$ mm/s para $QS_{\{P\}} = 0,764$ mm/s, o que confirma que a moagem de alta energia dá origem a sítios de menor coordenação e muito mais distorcidos, o que pode resultar em mudanças de algumas propriedades físicas do material como por exemplo nas propriedades magnéticas que serão discutidas na sequência.

tm (min)	Componente espectral	IS (mm/s)	QS (mm/s)	I (%)
0	Fe+3(T)	0,21	0,993	50
	Fe+3[O]	0,33	0,495	50
30	Fe+3(T)	0,23	1,034	50,8
	Fe+3[O]	0,33	0,541	38,4
	Fe+3{P}	0,27	0,649	10,8
60	Fe+3(T)	0,25	1,043	49,8
	Fe+3[O]	0,34	0,556	28,2
	Fe+3{P}	0,28	0,764	22

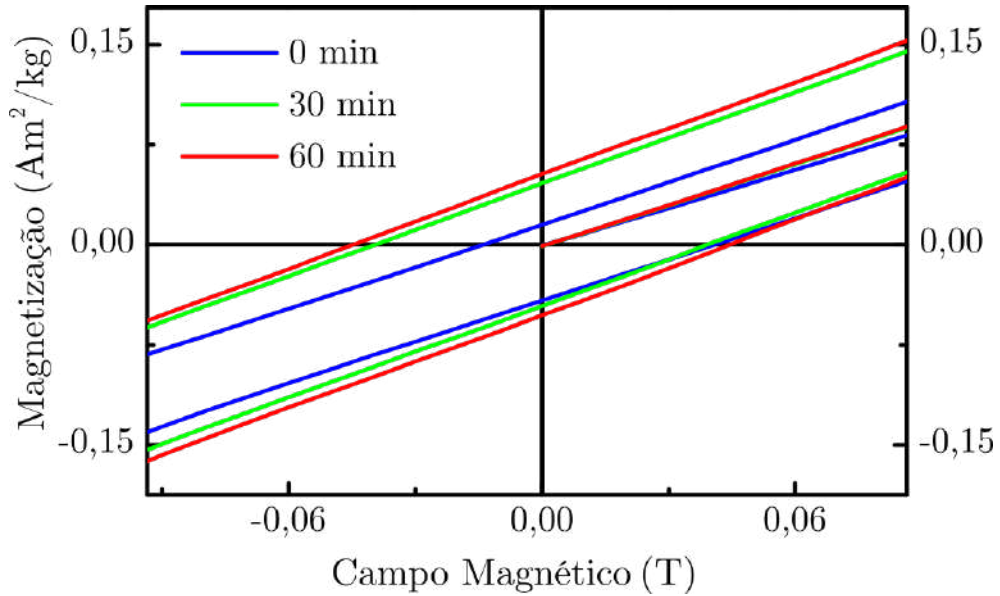
Tabela 4.4: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros ^{57}Fe Mössbauer à temperatura ambiente do Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O₉ moída por vários tempos. IS é o deslocamento do isômero; QS é a desdobramento quadrupolar; σ é a largura gaussiana do componente espectral; I é a intensidade relativa do componente espectral.

A magnetização por campo magnético aplicado obtidas via magnetometria SQUID, da mulita Bi₂(Fe_{0,5}Al_{0,5})₄O₉ microcristalinas e remoída por 30 min e 60 min, estão apresentadas na Figura 4.8. O ciclo de histerese da amostra nanoestruturada é quase linear e não satura para um campo aplicado de 5T. Conforme aumentamos o tempo de moagem notamos um desvio cada vez maior dessa linearidade, ou seja, a curva de histerese sofre desvios verticais e horizontais que tira a curva de uma trajetória retilínea. Esse comportamento pode ser explicado por uma competição entre uma configuração antiferromagnética, característico de curvas que mantém uma linearidade, com uma configuração ferromagnética caracterizada por curvas que desviam a linearidade, como esse desvio não é muito intenso isso leva a suposição do sistema estar em uma configuração conhecida como ferromagnético fraco [48]. Esse comportamento pode ser explicado através das distorções sofridas pelos poliedros devido a moagem de alta energia, tanto que as curvas aparentam um aumento na contribuição ferromagnética com o tempo de moagem (tm). Neste sentido, basta observar o aumento na magnetização remanescente. Em outras palavras, as distorções dos poliedros levam a uma mudança nos ângulos das interações de trocas

magnéticas $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$.



(a)



(b)

Figura 4.8: (a) ciclo de histerese da magnetização para $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ moído para vários t_m medidos a 5 K após resfriamento de campo com $H_{ext} = 5$ T. (b) Região ampliada do ciclo de histerese ($-0,06 \text{ T} < H_{ext} < 0,06 \text{ T}$) demonstrando o desaparecimento induzido mecanicamente do *exchage bias*, bem como o aumento da coercividade e da magnetização remanescente para a mulita nanoestruturada

Além disso, o gráfico da Figura 4.8 apresenta uma diferença na magnetização para o campo máximo obtido pelo equipamento ($M_{max} = 5T$). A Tabela 4.5 mostra que a mulita nanoestruturadas (com $t_m = 60$ min) possui um valor de magnetização ($M_{max} = 4,02 \text{ Am}^2/\text{kg}$) maior do que a magnetização do material que não foi submetido a remoagem ($M_{max} = 3,59 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Esse aumento na magnetização já foi discutido em alguns trabalhos envolvendo ferritas de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e BiFeO_3) [48, 62, 81]. Para explicar a origem do aumento na magnetização das mulitas nanoestruturadas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ mecanossintetizado, primeiro deve ser entendido o funcionamento do efeito do antiferromagnetismo, típico para as mulitas microcristalinas ($t_m = 0$). Um antiferromagneto pode ser descrito como compreendendo duas sub-redes de spin com interações ferromagnéticas, essas sub-redes possuem um arranjo de spins antiparalelo resultando em um momento magnético líquido nulo devido à compensação completa dos spins. No entanto, é possível ocorrer uma compensação de spin incompleta, de modo que o momento magnético líquido torna-se mensurável em sistemas antiferromagnéticos contendo partículas pequenas, onde a ordem antiferromagnética de longo alcance é frequentemente interrompida nas superfícies das partículas [62]. Em outras palavras, ocorre uma quebra do alinhamento antiferromagnético nas bordas das partículas, enquanto em seu núcleo o comportamento antiferromagnético é mantido. De acordo com isso, atribuímos a maior magnetização das mulitas nanoestruturadas ao arranjo inclinado (não colinear) de spins (*canted spin*) nas camadas próximas à superfície da nanoferrita. O efeito dos spins inclinados (*canted spin*) na camada superficial das nanopartículas de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ se manifesta pelos momentos magnéticos não compensados dos íons Fe^{3+} , aumentando a contribuição para a magnetização geral da partícula.

$t_m(\text{min})$	H_c		$M_r(\text{Am}^2/\text{kg})$		$M_{\max}(\text{Am}^2/\text{kg})$
	$M_{\max} < 0$	$H_{\text{ext}} > 0$	$M < 0$	$M > 0$	
0	-0,014	0,041	-0,042	0,015	3,59
30	-0,039	0,039	-0,046	0,046	3,93
60	-0,045	0,045	0,053	0,053	4,02

Tabela 4.5: Parâmetros dos loops de histerese obtidas a uma temperatura de 5K para as mulitas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_4\text{O}_9$ remoídas por vários tempos (t_m).

Outro resultado válido é o fato do fenômeno de *exchange bias* que aparecem na mu-

lita microcristalina, analisada neste trabalho, análogos aos obtidos em mulitas do tipo $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ repostados na literatura [48, 82]. Esse fenômeno pode ser observado através da assimetria entre os valores da magnetização remanente (M_r) e do campo coercivo (H_c) para os campos magnéticos aplicados na subida do loop ($H_{ext} > 0$) e na descida ($H_{ext} < 0$). O resultado mencionado pode ser facilmente observado no gráfico da Figura 4.8 e na Tabela 4.5, note que esse fenômeno desaparece para as mulitas nanoestruturadas, portanto, podemos afirmar que a moagem de alta energia elimina essa assimetria, ou seja, as interfaces entre as ordens antiferromagnéticas e ferromagnéticas, responsáveis pelo fenômeno, acabam desaparecendo para as nanomulitas, conforme representado na Figura 4.9. No esquema da esquerda (sem moagem) há uma interface de separação entre as duas ordens magnéticas, com a moagem ocorre a inclinação dos spins, então, mesmo que as ordens estejam presentes a interface praticamente desaparece.

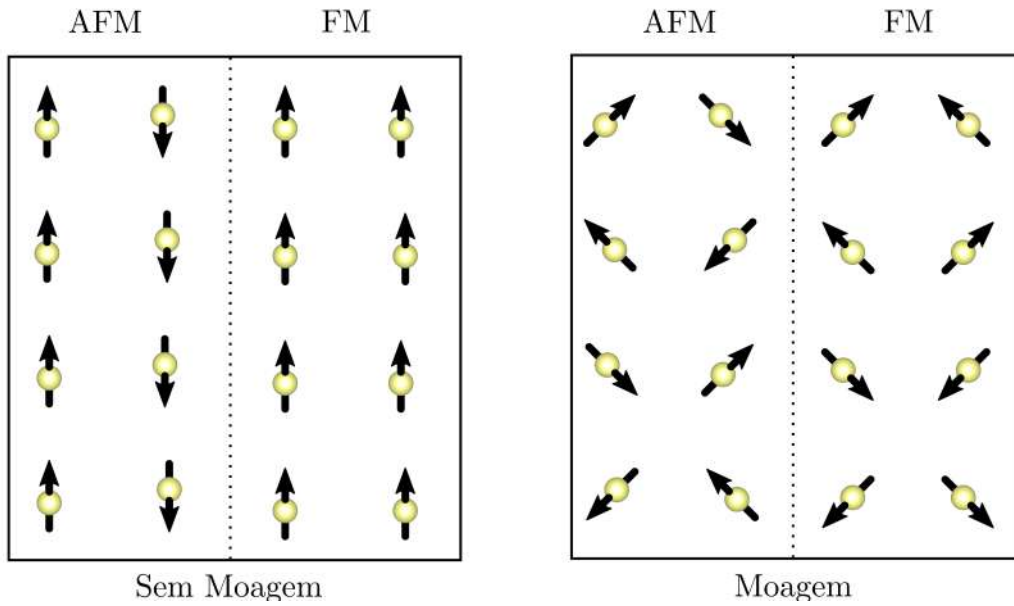


Figura 4.9: Representação da interface de separação entre o ordenamento antiferromagnético (AFM) e ferromagnético (FM) para a mulita microcristalina (esquerda) e para a mulita nanocristalina (direita). (Fonte: O Autor)

Ademais, pode ser observado um aumento do campo coercitivo com o tempo de moagem, por exemplo, o campo coercitivo da mulita moída por 60 min é duas vezes maior do que a mulita em que não sofreu remoagem. Dessa forma, observa-se que o aumento no tempo de moagem modifica a dureza magnética do material, pois tal classificação está diretamente ligado ao campo coercitivo. O aumento na coercitividade pode ser atri-

buída a grande desordem de spins na superfície, mas também está ligada a anisotropia magnetocristalina, anisotropia de superfície e a anisotropia de forma.

4.2 Perovskita BiFeO_3

Nesta seção serão estudados as ferritas de bismuto com estrutura de perovskita (BiFeO_3) preparadas através de moagem de alta energia seguidas de tratamento térmico. Serão discutidas as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de dois grupos de amostras, preparadas com variações de tempo de moagem (t_m) e tratamento térmico (t_H), mas a principal amostra que será minuciosamente detalhada, neste trabalho, será a perovskita moída por 12h, seguida de rápido tratamento térmico (5min).

No primeiro grupo a ser trabalhado estão as amostras submetidas a moagem de alta energia por 4h, seguidas de tratamento térmico a 973K por uma hora ($t_H = 1\text{h}$), que chamaremos de BFO1, e duas horas ($t_H = 2\text{h}$), que chamaremos de BFO2. No segundo grupo serão discutidas as amostras submetidas a moagem de alta energia por 12h, seguidas de rápido tratamento térmico a 973K ($t_H = 5\text{min}$), que chamaremos de BFO5.

BiFeO_3 moídas por 4h

Serão apresentadas as amostras moídas por 4h, tratadas termicamente ($t_H = 1\text{h}$ e $t_H = 2\text{h}$). Essas amostras serviram como base para o desenvolvimento do trabalho, uma vez que, esse detalhamento na síntese mostra a evolução deste tipo de material em relação a algumas variáveis como: tempo de moagem e tempo de tratamento térmico. O entendimento de como algumas propriedades estruturais e magnéticas evoluem com a variação destas variáveis é crucial para o desenvolvimento de novas hipóteses, as quais serão apresentadas nesta tese de doutoramento.

Na Figura 4.10 está representado o padrão obtido na difração de raios X do composto somente moído. Para 4 horas de moagem, pode-se perceber que os picos de difração da fase do BFO (ICSD *collection code* 8823), com grupo espacial $R3c$, já são dominantes no difratograma, resultado confirmado por K.L da Silva e colaboradores [62], de acordo com os autores a partir de 1h de moagem já aparecem picos correspondente a fase BFO, mas somente a partir de quatro horas é que as intensidades das outras fases praticamente desaparecem dando espaço predominantemente para a fase da perovskita BiFeO_3 .

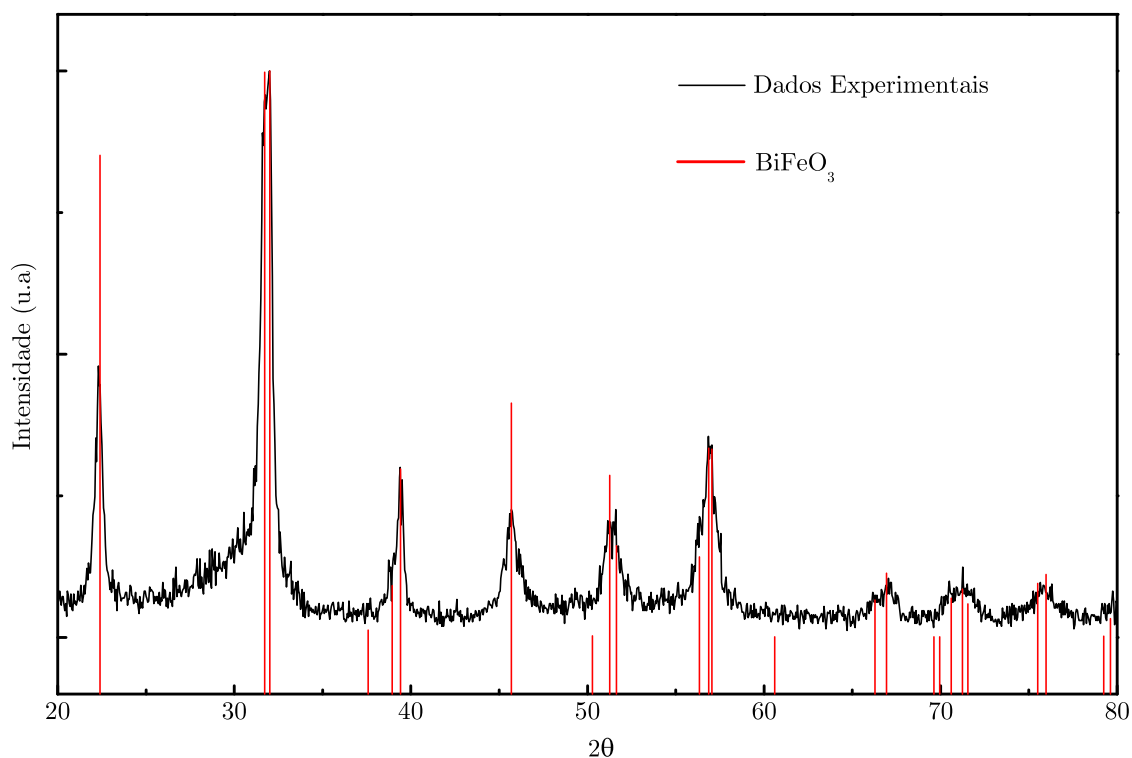


Figura 4.10: Padrões de raios X da amostra somente moído por 4h. As linhas pretas são os dados experimentais e as barras vermelhas o padrão de difração do BiFeO_3 puro (ICSD collection code 8823).

Na Figura 4.11 estão representados os difratogramas de raios X, refinados via método Rietveld, com tempo de moagem de 4 horas e tratados termicamente por 1h e 2h em uma temperatura de 973K. Todos os pico de difração estão de acordo com a fase da perovskita BiFeO_3 , com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial $R3c$. Não foi observado nenhuma fase espúria para nenhuma das amostras, indicando que em ambos os tratamentos obtiveram uma amostra de BiFeO_3 pura. Através da Tabela 4.6 pode-ser observar que a variação no tratamento térmico não resultou em mudanças significativas, mantendo seus parâmetros de rede e posições atômicas com poucas variações.

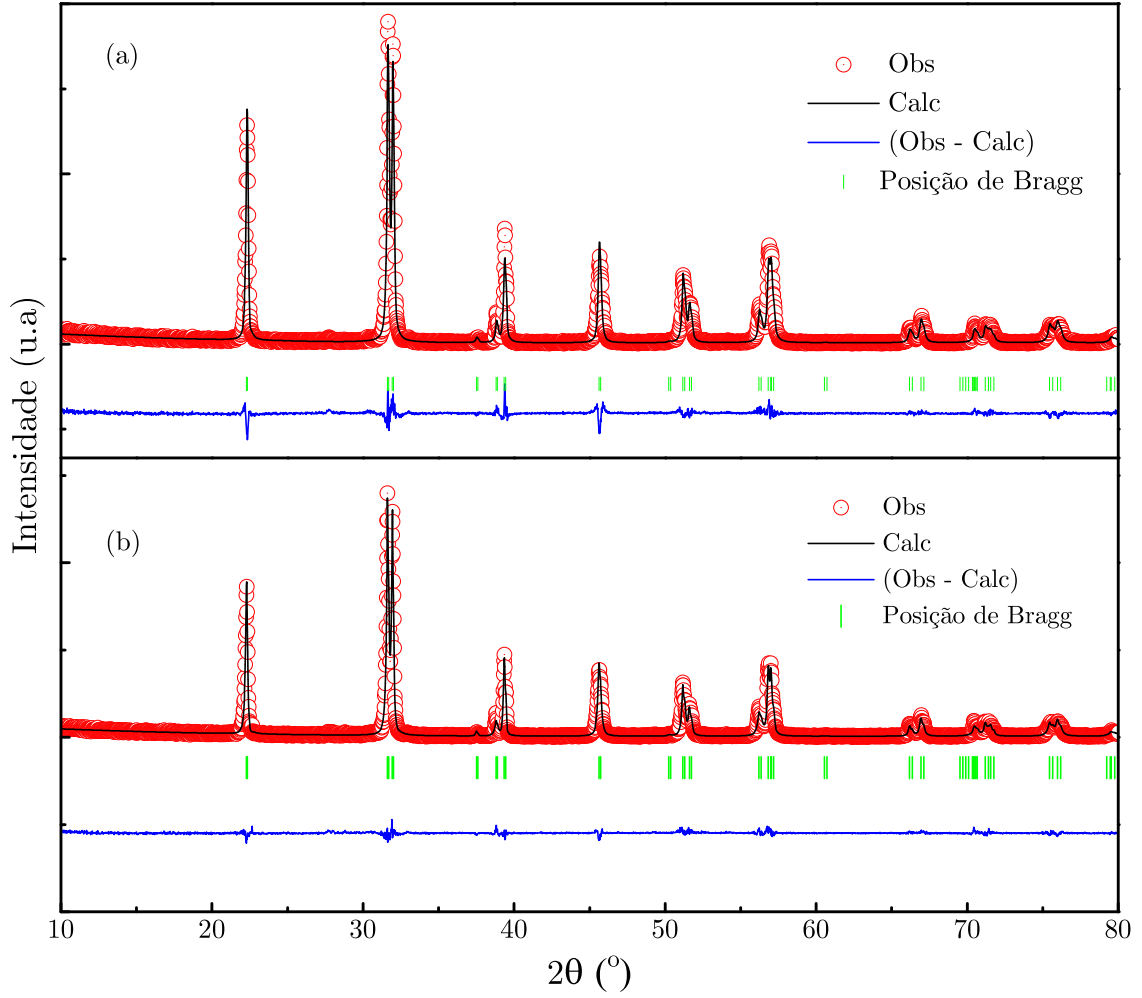


Figura 4.11: Os padrões de DRX, refinados via método Rietveld, do (a) BiFeO_3 sintetizados pela moagem de alta energia seguido de tratamento térmico por 1h (BFO1) e (b) BiFeO_3 preparado pela moagem de alta energia seguido de tratamento térmico por 2h (BFO2)

Na Figura 4.12, estão representados os poliedros bem como os ângulos da ligação Fe-O-Fe. Verificou-se que esses ângulos são de 154° para o BFO1 e 157° para o BFO2. Esse resultado é muito importante, pois o ângulo dessa ligação é um fator importante nas discussões magnéticas deste material. Isso indica que apesar dos métodos de síntese e dos parâmetros utilizados na moagem de alta energia e no tratamento térmico terem atingido alto grau de eficácia na síntese de um material puro, essas duas amostras demonstram propriedades físicas comuns comparadas com outros relatos da literatura [19,20,22,83,84], o que torna esses materiais perfeitos para comparação com outras amostras que possuem propriedades incomuns, ou seja, diferente das propriedades apontadas pela literatura para

este tipo de material, que será reportado adiante neste trabalho.

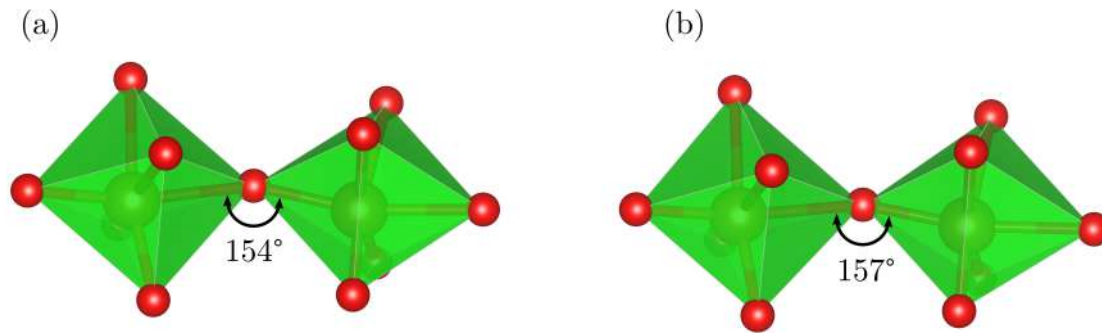


Figura 4.12: Poliedros do (a) BFO1 e (b) BFO2.

Amostras	BFO1				BFO2			
Sistema	Romboédrico				Romboédrico			
Cristalino								
Grupo	R3c (Nº 161)				R3c (Nº 161)			
Espacial								
a, Å	5,578043				5,57757			
b, Å	5,578043				5,57757			
c, Å	13,8669(3)				13,8671(15)			
V, Å ³	373,651(30)				373,626(30)			
Posição Atômica	x	y	z	occ	x	y	z	occ
Bi (6a)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,333	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,333
Fe (6a)	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,2214 (11)	0,333	0,0000 (0)	0,0000 (0)	0,2194 (20)	0,333
O (18b)	0,4350 (7)	0,0040 (11)	0,9520 (15)	1,0	0,4420 (16)	0,0310 (20)	0,9610 (0)	1,0
Rp	16,6%				15,4%			
Rwp	21,8%				20,9%			
χ^2	1,74				1,46			

Tabela 4.6: Parâmetros de rede (a, b, c, V), posições atômicas (x, y, z), fatores de ocupação (occ), derivada da análise do refinamento Rietveld dos compostos BFO1 e BFO2.

Os espectros Mössbauer para as amostras BFO1 e BFO2 estão apresentados na Figura 4.13. Em ambos os gráficos pode ser notado que há dois espectros formando os sextetos (cor azul claro e azul escuro), além disso, é possível observar um dubleto menos intenso ajustado com a cor verde. Foram utilizados dois sextetos na estratégia de ajuste, pois é nítido que há uma assimetria com relação a intensidade dos sextetos, essa assimetria indica a presença de um arranjo cicloidal de spin, comportamento já observado e explicado por vários autores [11,16]. O dubleto em verde indica um comportamento super paramagnético, esse fenômeno ocorre devido há uma grande quantidade de partículas com tamanho abaixo do tamanho crítico da transição super paramagnética. Não foi observado grandes variações nos espectros Mössbauer para as duas amostras estudadas.

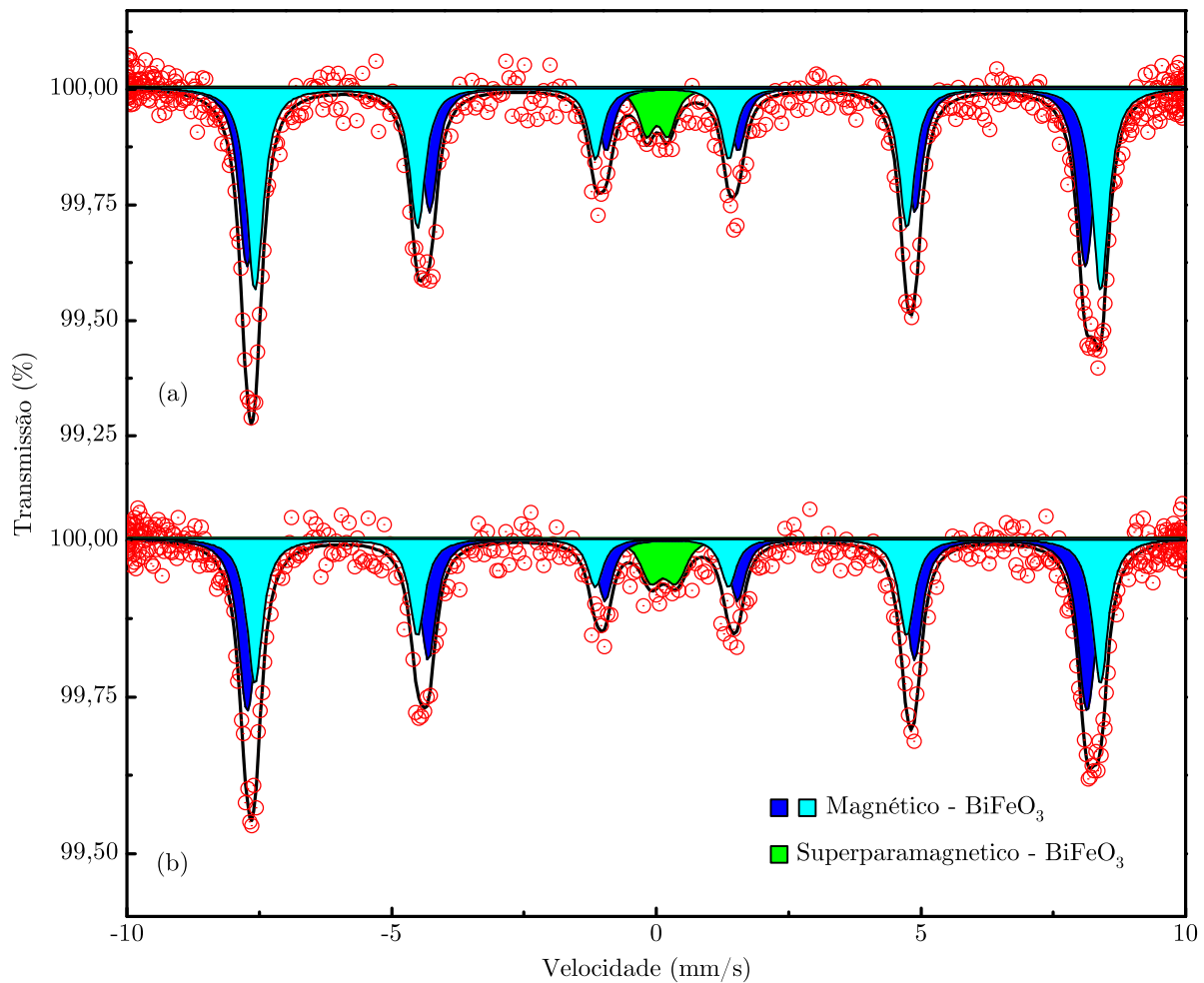


Figura 4.13: Espectros Mössbauer para as amostras (a) BFO1 e (b) BFO2.

Os resultados obtidos até aqui para o sistema BiFeO₃ indicam que o método mecanoquímico seguido de tratamento térmico se mostrou um método de síntese indicado para

trabalhar com ferritas. Como não houve grande mudanças entre as amostras, na próxima seção utilizaremos apenas o BFO2 para comparação com a peroviskita submetida à moagem de 12 h seguido de rápido tratamento térmico.

BiFeO₃ moídas por 12h

Na Figura 4.14 estão representados os difratogramas do BiFeO₃, refinados via método Rietveld, sintetizado por moagem de altas energias por 4h e tratados termicamente por 2h, chamada de BFO2 (Figura 4.14.a), que será utilizado em nosso trabalho como referência, e o material sintetizado pela rota mecanoquímica seguida de rápido tratamento térmico (BFO5) (Figura 4.14.b). As curvas em vermelho (círculos vazios) são os dados observados, ou melhor, os dados obtidos do difratômetro. As curvas na cor preta são as intensidades calculadas, ou seja, representa o ajuste do refinamento. Na parte inferior do gráfico, representados em forma de barras vermelhas, temos as posições de Bragg. Finalmente as curvas azuis, também na parte inferior, indica a diferença entre as intensidades observadas e as intensidades calculadas, o qual serve como um indicativo prévio da qualidade. O refinamento Rietveld mostra que todos os picos da difração estão de acordo com uma única fase BiFeO₃ com estrutura Romboédrica e grupo espacial $R3c$. Em ambas amostras não foram encontradas fases espúrias indicando que os métodos de preparação utilizadas são eficientes para obter a peroviskita BiFeO₃ livre de impurezas.

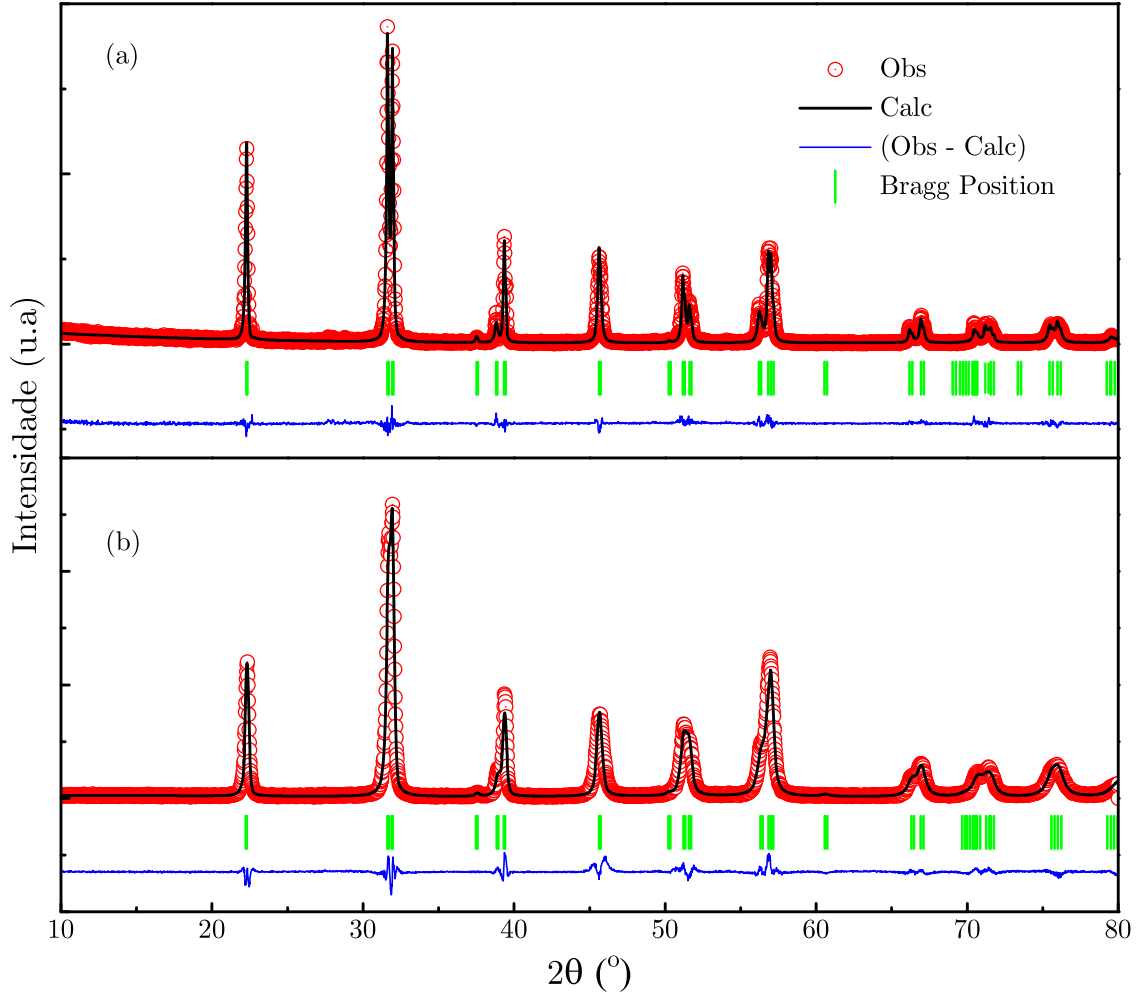


Figura 4.14: Os padrões de DRX refinados, via método Rietveld, das amostras (a) BFO2 e (b) BFO5.

Através dos dados extraídos do refinamento Rietveld, mostrados na Tabela 4.7, percebe-se que os parâmetros de rede da amostra BFO5 ($a = b = 5,5715(5) \text{ \AA}$; $c = 13,8185(15) \text{ \AA}$) são menores que os parâmetros de rede da amostra que usamos como referência, sintetizada por rota convencional ($a = b = 5,592 \text{ \AA}$; $c = 13,898 \text{ \AA}$). Além disso, a amostra BFO5 possui os menores parâmetros de rede que constam na literatura. Esse resultado pode estar diretamente ligada ao tipo de rota de preparação, uma vez que nenhuma das referências citadas seguem o mesmo método usado para sintetizar esse tipo de material [19, 20, 22, 83, 84].

Fórmula		BiFeO3		
Sistema Cristalino		Romboédrico		
Grupo Espacial		R3c		
a (Å)		5,5715(5)		
b (Å)		5,5715(5)		
c (Å)		13,81859(15)		
V (Å ³)		371,49(6)		
Posições Atômicas		x	y	z
Bi (6a)		0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)
Fe (6a)		0,0000(0)	0,0000(0)	0,2719(4)
O (18b)		0,4485(21)	0,0294(23)	0,9521(5)
Ângulo de Ligação (Fe - O - Fe)		127,2°		
Rp, Rwp, χ^2		9,36%, 12,9%, 3,33		

Tabela 4.7: Parâmetros de rede (a, b, c, V), posições atômicas (x, y, z) e o ângulo de inclinação de octaedros de FeO₆ derivados da análise de Rietveld de dados do DRX do BFO5. R_p , R_{wp} e χ^2 são parâmetros de qualidade do ajuste.

A Figura 4.15 mostra uma ampliação do refinamento Rietveld da Figura 4.14, nos planos (110) e (104), para a amostras BFO5 (representadas de azul) e para o material de referência (representadas em roxo). A diferença angular entre os picos das duas amostras intensifica a evidência de que há um encolhimento da rede para a amostra BFO5, e isso resulta em uma variação brusca nos ângulos entre octaedros (FeO₆) vizinhos presentes na estrutura cristalina. É possível observar na Figura 4.16 como esses octaedros estão dispostos na rede e mostra o angulo de inclinação entre um octaedro e seu vizinho mais próximo. Mais uma vez a amostra BFO5 apresenta uma diferença estrutural singular, neste caso com o menor ângulo entre as amostras estudadas (127,2°) neste trabalho e também entre as referências que constam na literatura. Adiante no texto, serão realizadas uma minuciosa análise das consequências que as distorções da rede cristalinas, principalmente o encolhimento da rede e redução nos ângulos nas ligações Fe - O - Fe, acarretam nas propriedades magnéticas deste material.

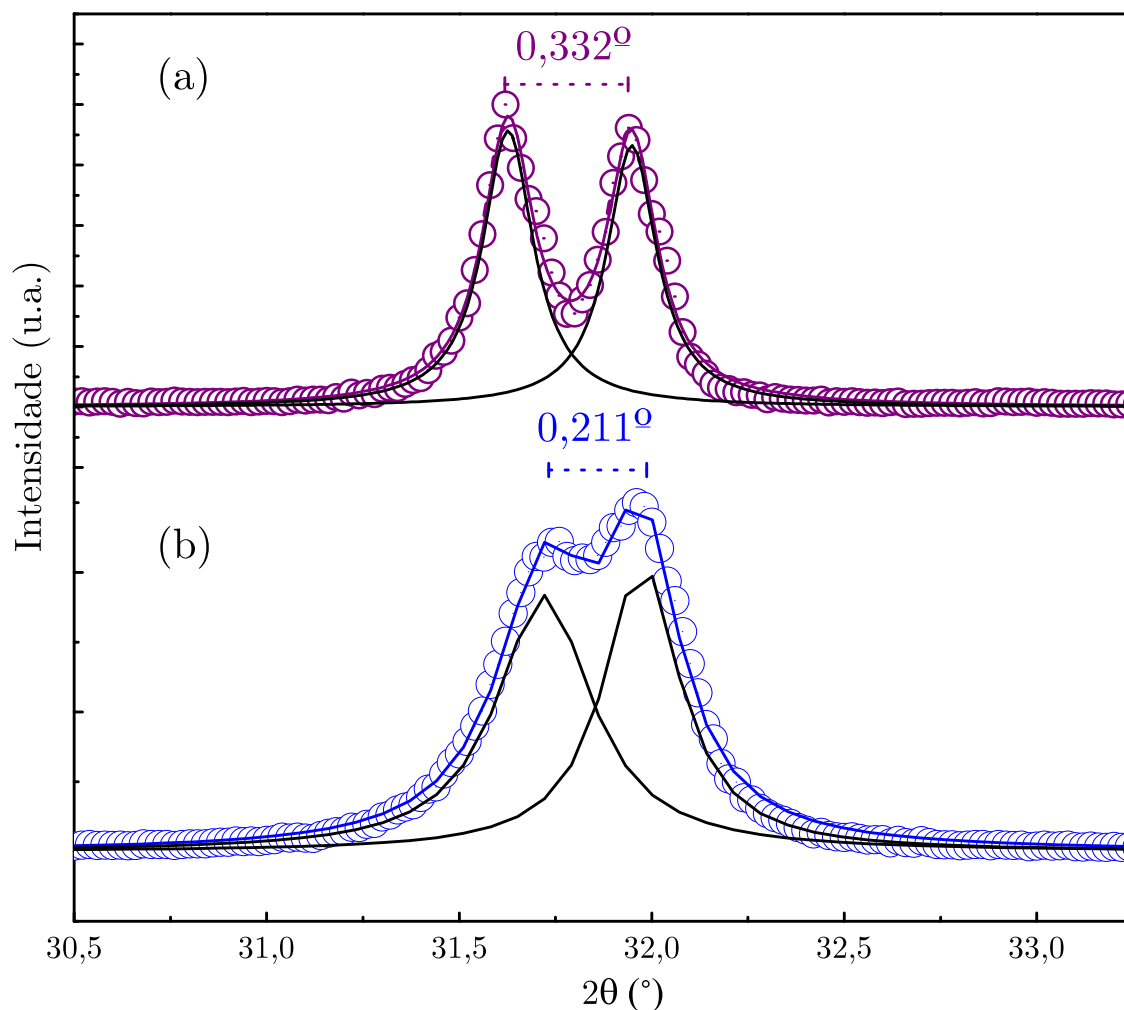


Figura 4.15: Picos de XRD correspondentes aos planos cristalográficos (110) (direita) e (104) (esquerda) para amostras de BiFeO_3 preparadas pelo método **(a)** cerâmico convencional (padrão roxo) e pela **(b)** rota mecanoquímica-térmica combinada (padrão azul).

Para investigar uma possível contaminação, principalmente provindos da abrasão promovida pela moagem, foram realizados análises de energia dispersiva de raios-X (EDX) do material BFO_5 , apesar de a câmara de moagem e as esferas serem de carbeto de tungstênio (WC). Os únicos elementos químicos encontrados na amostra foram o bismuto (Bi) e o ferro (Fe) (Figura 4.17). Observe que as linhas espectrais correspondentes ao cobre (Cu) no espectro EDX são originadas do suporte.

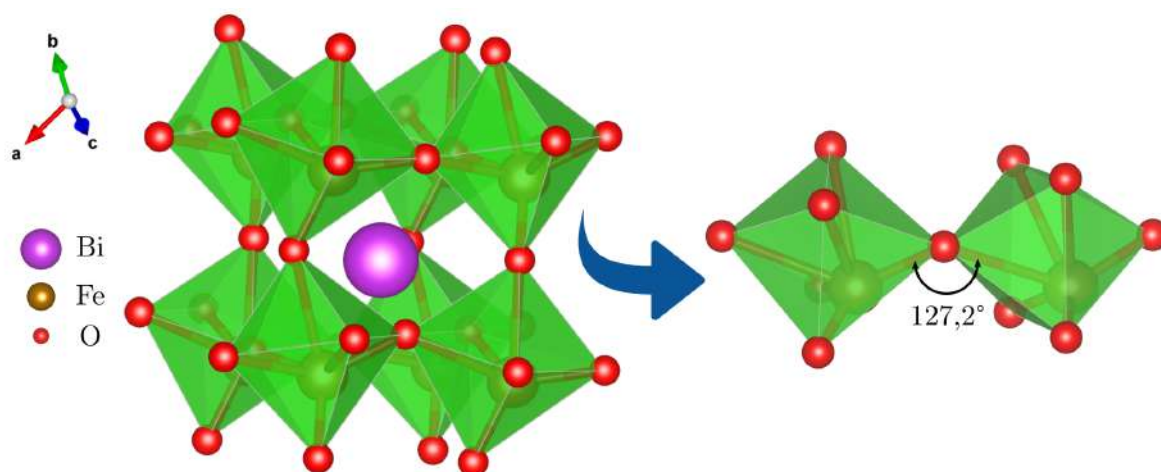


Figura 4.16: Os octaedros de FeO_6 vizinhos na rede cristalina do BiFeO_3 como preparado exibem um ângulo de inclinação relativamente pequeno de cerca de $127,2^\circ$.

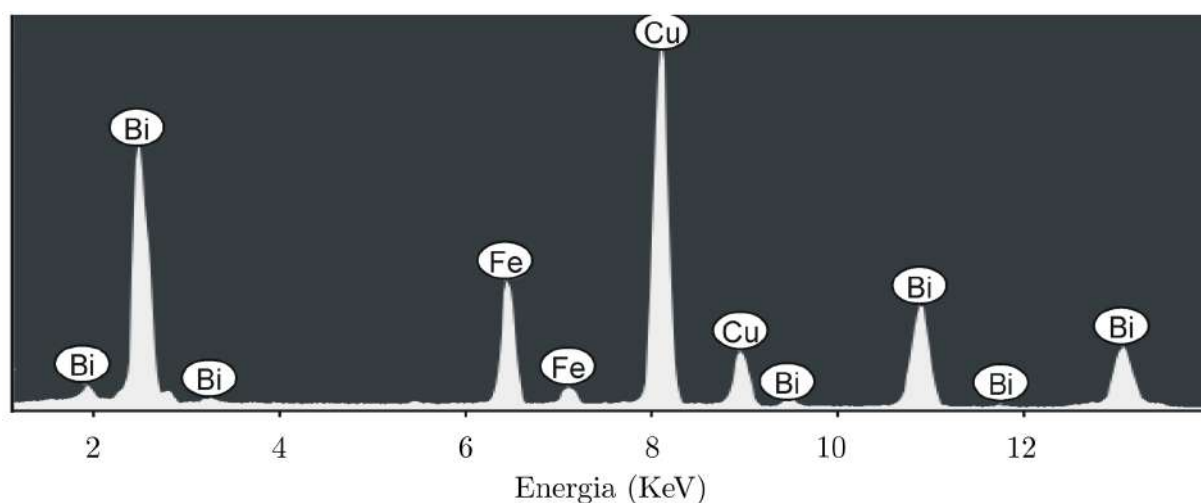


Figura 4.17: Espectro EDX do BiFeO_3 da amostra BFO5

Os espectros de ^{57}Fe Mössbauer das amostras BFO2 e BFO5 obtidos em temperatura ambiente estão representadas na Figura 4.18. Os ajustes na cor azul claro e azul escuro, realizados no espectro da amostra BFO2 Figura 4.18.a), representam a distribuição do campo magnético hiperfino orientado perpendicular e paralelo ao eixo de polarização $\mathbf{P}$ ([001]), devido ao arranjo cicloidal de spin dos cátions Fe^{3+} . Os parâmetros hiperfinos dos íons de ferro resultantes do ajuste são apresentados na Tabela 4.8. A assimetria nas absorções do espectro Mössbauer deste material está relacionado a superposição das

distribuições do quadrupolo e dos campos hiperfinos correspondente ao ângulo θ (relativo ao eixo de polarização $\mathbf{P}$) variando de 0° até 90° . [16]

Em contraste com a amostra de referência (BFO2), o espectro de ^{57}Fe Mössbauer do BiFeO_3 BFO5 (Figura 4.18.b) é simétrico e consiste em apenas um sexteto atribuído aos cátions de Fe^{3+} em coordenação octaédrica de íons de oxigênio. Na Tabela 4.8 estão listados os parâmetros hiperfinos correspondente as amostras. [79]

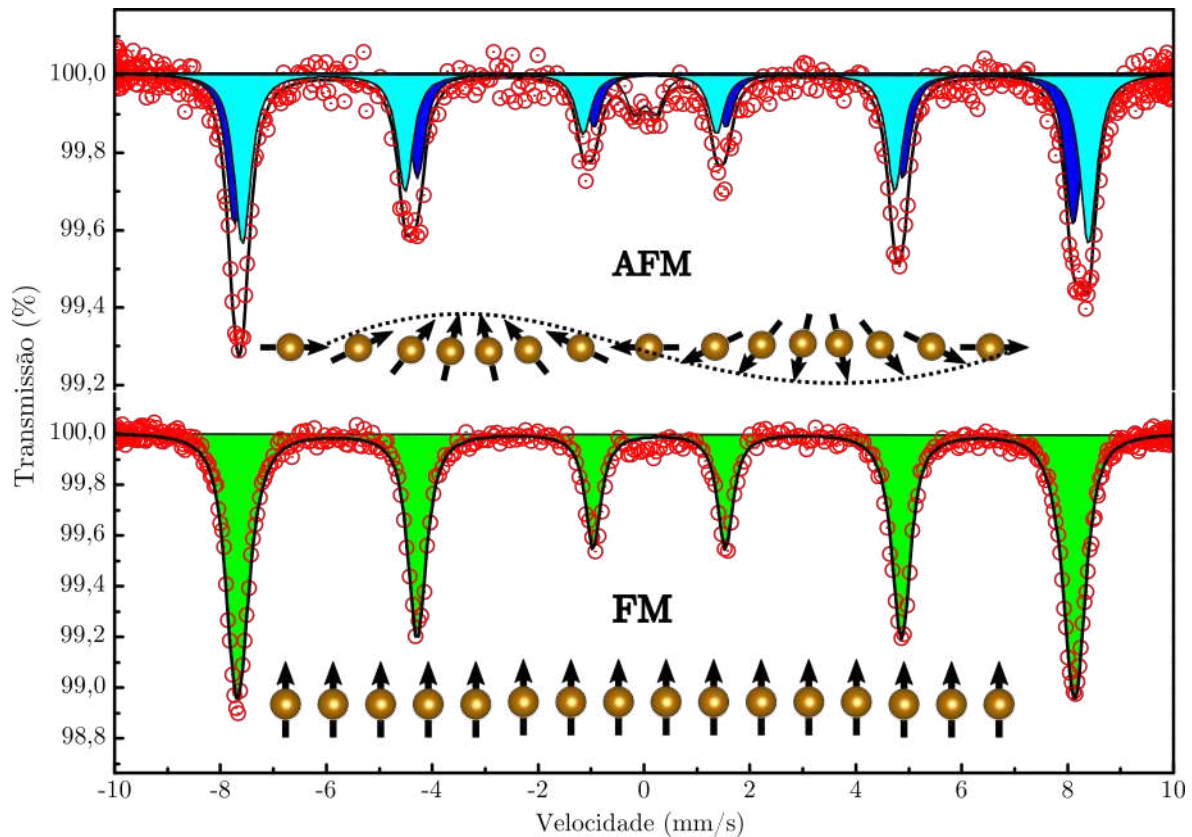


Figura 4.18: Espectros de ^{57}Fe Mössbauer à temperatura ambiente de (a) BiFeO_3 sintetizado pelo método convencional (BFO2) e (b) BiFeO_3 preparado pela rota mecanoquímica-térmica combinada com rápido tratamento térmico (BFO5). A inserção mostra esquematicamente o arranjo cicloidal dos spins na referência BiFeO_3 sintetizada pelo método convencional.

É importante enfatizar que a presença de um único componente espectral, consequentemente um arranjo simétrico dos sexteto, por si só, já representa a supressão da cicloide de spin. Esse resultado representa um grande avanço na compreensão desta estrutura, pois a supressão foi realizada através do processo mecanoquímico seguido de rápido tratamento térmico. No decorrer do texto, através de novas evidências, ficará claro o motivo dessa

quebra na cicloide, mostrada pelas medidas das propriedades magnéticas locais exibidas nos espectros Mössbauer.

A Figura 4.19 compara as distribuições de campo hiperfino (HFDs) derivadas dos espectros de Mössbauer de ambos os materiais. Deve-se enfatizar que os HFDs fornecem as informações mais detalhadas sobre os campos magnéticos locais que atuam nos núcleos de ferro localizados em um determinado local da rede. Uma característica marcante dos dados de Mössbauer é a diferença observada entre as larguras gaussianas (σ) dos sextetos para o material de referência (BFO2) e a ferrita preparada (BFO5), de modo que, para o material de referência, há uma largura de aproximadamente 2T (cerca de 48 a 50 T e de cerca de 48,4 a 50,5 T).

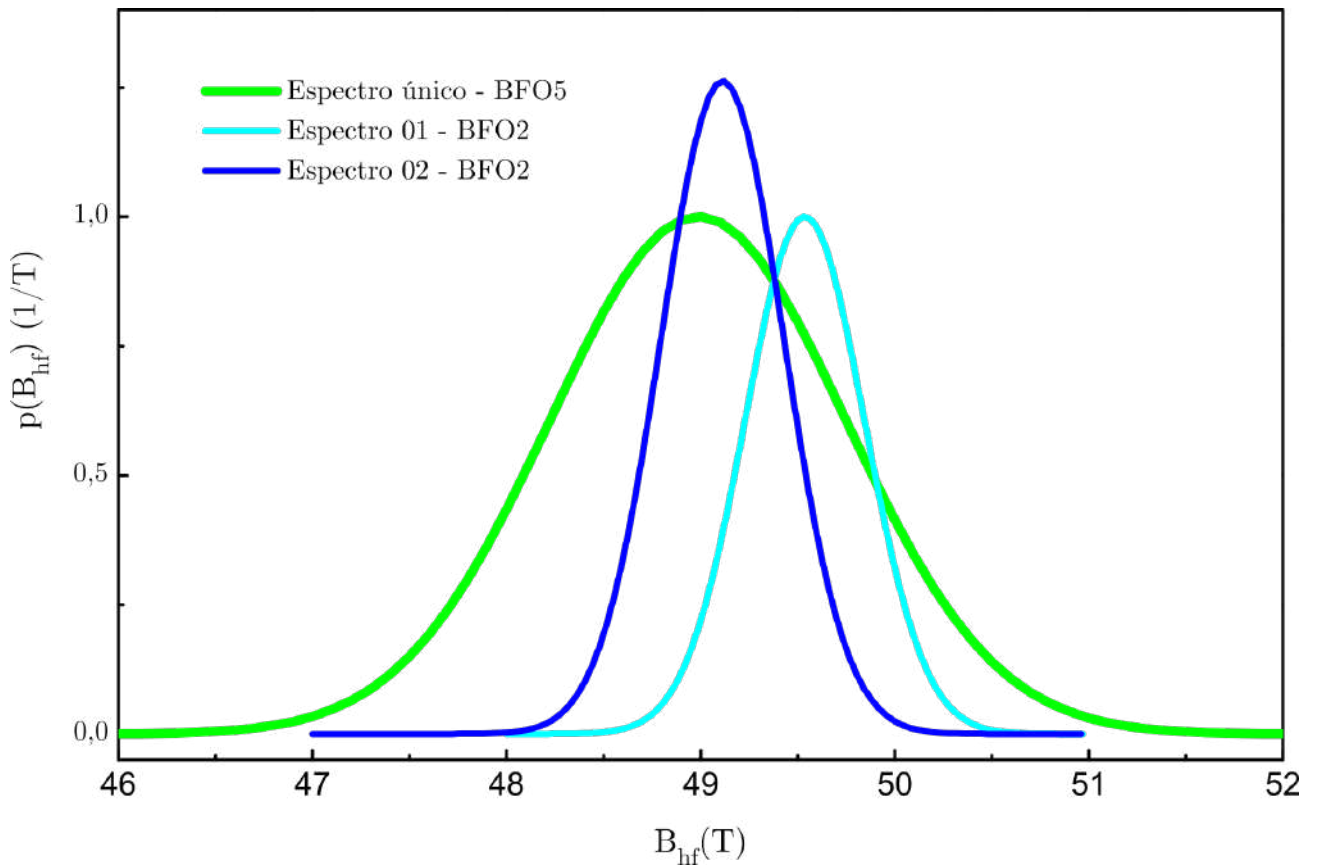


Figura 4.19: HFDs derivados dos espectros de ^{57}Fe Mössbauer da referência BiFeO_3 (linhas azuis escuras e claras) e do BiFeO_3 como preparado (BFO5) (linha verde).

Para o material BFO5 essa diferença é maior com cerca de 4T (variando de cerca de 47 a 51 T). Esta variação pode ser explicada pela presença de uma grande distribuição de gradientes de campo elétrico entorno do Fe^{3+} devido a uma geometria bastante distorcida

dos octaedros FeO_6 . Esse tipo de resultado já era esperado utilizando essa rota de preparo do material, vários trabalhos na literatura reportam essa grande distorção dos sítios para óxidos preparados por rotas mecanoquímicas. [27, 85–87]. Este resultado só afirma as análises estruturais, supracitadas, pois o refinamento Rietveld mostra uma estrutura octaedral fortemente distorcidas com inclinações dos poliedros, verificadas pelo ângulo da ligação O - Fe - O de aproximadamente 127° .

Material	Componente Espectral	IS (mm/s)	QS (mm/s)	σ (mm/s)	Bhf (T)	I (%)
BFO2	Sexteto (azul claro)	0,370(10)	0,15(2)	0,31(3)	49,5(1)	50,2(62)
	Sexteto (azul escuro)	0,358(11)	-0,06(2)	0,32(3)	49,1(1)	44,5(62)
	Dubleto	0,129(65)	0,41(10)	0,007(3)	-	5,3(12)
BFO5	Sexteto (verde)	0,367(2)	-0,003(0)	0,76(3)	48,99(2)	100

Tabela 4.8: Parâmetros obtidos ajustando os espectros de temperatura ambiente de ^{57}Fe Mössbauer de amostras de BiFeO_3 sintetizadas por duas rotas diferentes. IS é o deslocamento do isômero; QS é a divisão do quadrupolo; σ é a largura gaussiana da componente espectral; Bhf é o campo magnético hiperfino; I é a intensidade relativa do componente espectral.

A imagem da micrografia (S)TEM da ferrita (BFO5) está representada na Figura 4.20.(a) e a distribuição do tamanho das partículas no material está representado na Figura 4.20.(b). As partículas de BiFeO_3 são aproximadamente esféricas e tendem a se aglomerar. Foi revelado que o material preparado (BFO5) consiste principalmente de partículas na faixa de tamanho de 60 a 130 nm, assim, a maior parte das partículas é maior do que o comprimento do período típico da cicloide (62nm). Observe que uma pequena parte (8% em volume) das partículas de BiFeO_3 preparadas é menor que 62 nm.

Levando em consideração o tamanho médio de partícula $D = 98 \pm 8$ nm da ferrita (Figura 4.20) e os resultados das presentes investigações de DRX e Mössbauer apresentadas acima, atribuímos a supressão da estrutura de cicloide de spin principalmente pela sua distorção estrutural de longo alcance (inclinação do octaedro FeO_6) e a desordem

estrutural de curto alcance (deformação do octaedro FeO_6). Obviamente, uma pequena parte das partículas com tamanho abaixo do período típico da cicloide também contribui parcialmente para a supressão do spin cicloide no BiFeO_3 preparado, diferente de outros resultados reportados na literatura, onde a supressão estaria ligada a uma dopagem e/ou uma diminuição no tamanho de partícula (menor que o comprimento da cicloide 62 nm).

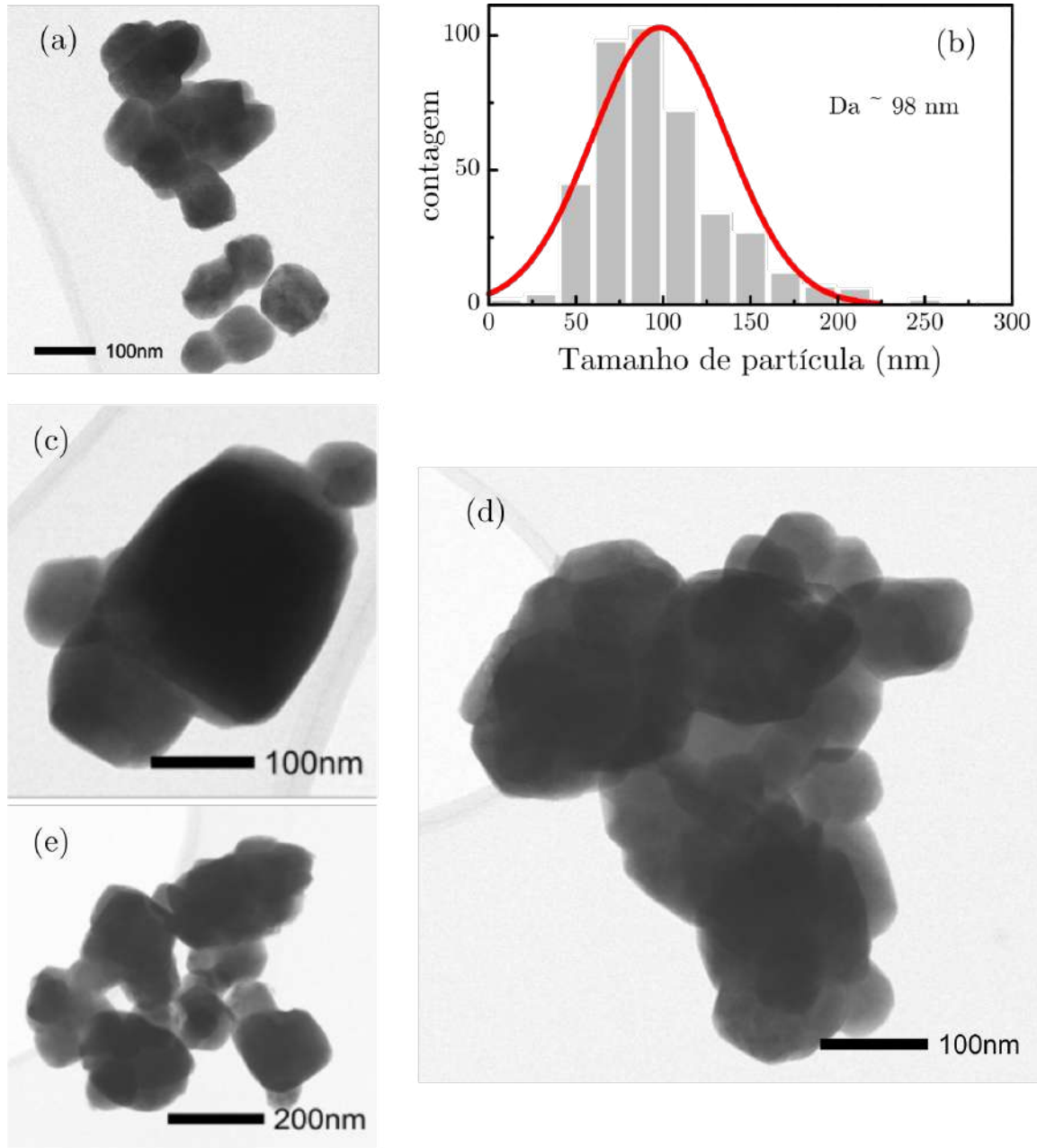


Figura 4.20: A imagem (S)TEM de BiFeO_3 preparada pela rota mecanoquímica-térmica combinada. (B) A distribuição do tamanho das partículas no material resulta no tamanho médio das partículas $D_a \sim 98 \pm 8$ nm.

A Figura 4.21 mostra a magnetização (M) versus temperatura (T). As medidas foram obtidas a partir de protocolos de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC) sob campo magnético de 0,1 T para as nanopartículas de BFO5. Através do gráfico da Figura de magnetização por temperatura pode-se verificar que as curvas (ZFC e FC) não “se encontram” em 300 K, indicando que a temperatura de irreversibilidade magnética T_{irr} está acima de 300 K, devendo provavelmente ser inferior a 400 K. Veja comportamento semelhante em Fertman et al [23]. Outra característica observada é o aumento dos valores da magnetização da curva ZFC (M_{ZFC}) e a magnetização da curva FC (M_{FC}) com a temperatura, principalmente para ZFC em quase todo o intervalo medido, o que é atribuído à contribuição antiferromagnética ainda presente no sistema.

Como pode ser visto na Figura 4.21, em aproximadamente 18 K é observado um local mínimo na curva ZFC, comportamento que pode estar associado a um fenômeno de reorientação de spin (T_{SR}). O fenômeno de reorientação de spin, geralmente, está associado a um efeito de tamanho de partícula, e, conseqüentemente, uma deformação da rede. O composto BiFeO₃ possui uma estrutura cicloidal de spin simétrico com um ordenamento antiferromagnético de longo alcance de aproximadamente 62 nm, mas como mostrado anteriormente (Figura 4.20), a amostra BFO5 possui uma parcela do material com partículas de tamanho menor que 62 nm, apresentado um ordenamento cicloidal de spin não compensado e assimétrico, levando a uma magnetização líquida e, assim, induzindo um comportamento de reorientação de spin. Em outras palavras, uma pequena fração, cerca de 8% em volume, das partículas contribuem para a reorientação de spin devido ao seu tamanho [15, 88]. É evidente que a parcela das partículas menores que 62nm é muito pequena, não sendo suficientes para provocar o fenômeno, portanto, apesar de contribuir para o efeito as partículas menores não são as únicas causadoras do efeito de reorientação de spin. Dessa forma, pode ser levado em conta que os poliedros FeO₆ estão fortemente distorcidos e provavelmente seja o principal responsável por esse comportamento, fornecendo uma evidência de que as ações mecânicas causadas pela moagem de alta energia estejam diretamente ligadas ao fenômeno de reorientação de spin.

Outro resultado que é válido ressaltar se refere há uma diferença acentuada entre os valores da magnetização ZFC e FC (M_{ZFC} e M_{FC}). Um comportamento semelhante é observado em sistemas que apresentam um ordenamento ferromagnético de curto alcance,

o que é bastante comum para perovskitas quando ocorre uma substituição ou dopagem no sítio A ($A = \text{Bi}^{3+}$) por íons de valência 2+ ou no sítio B ($B = \text{Fe}^{3+}$) por metais de transição diferentes. A mistura de valências pode induzir um comportamento chamado de *cluster glass* (aglomerado de vidro) e ordenação de carga nestes sistemas. consequentemente um ordenamento ferromagnético de curto alcance [66,67]. Outra explicação para um desvio tão grande entre ZFC e FC deve-se à presença das frustrações magnéticas no sistema [89].

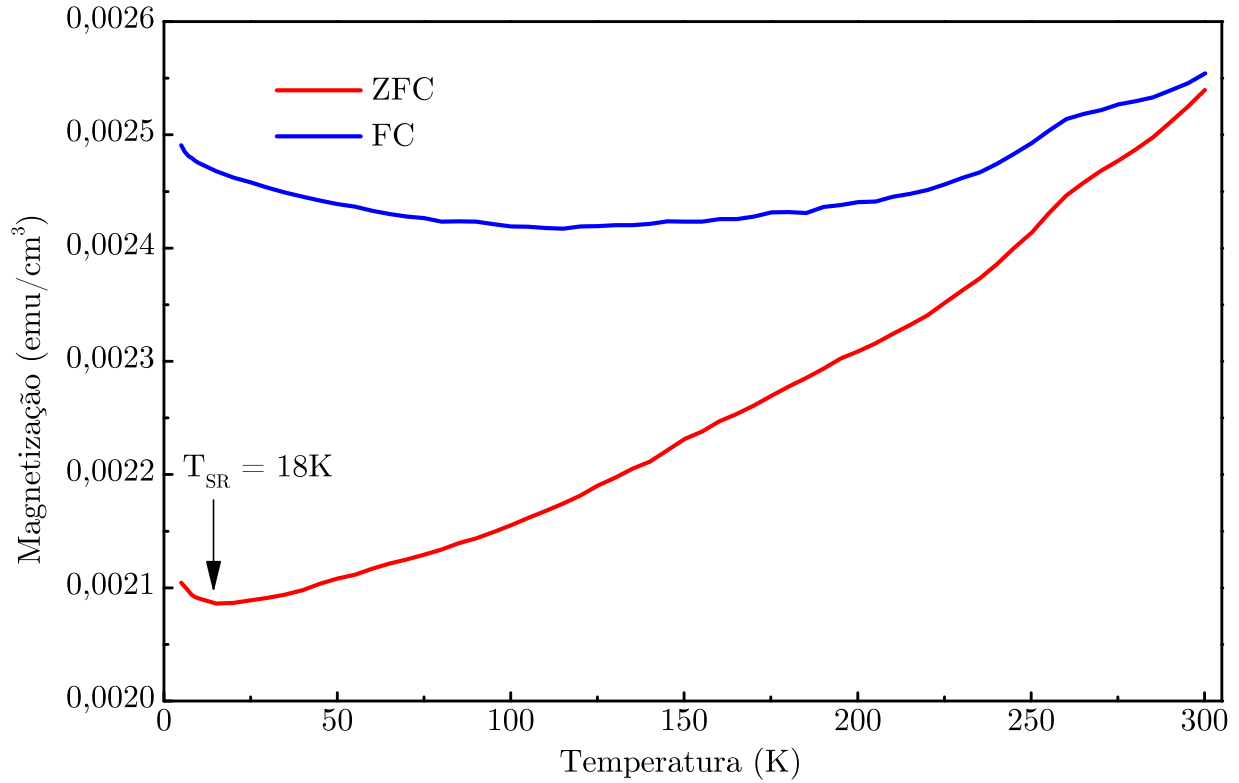


Figura 4.21: Magnetização versus temperatura medida sob um campo magnético aplicado de 0,1 T.

A Figura 4.22 apresenta as curvas de magnetização versus campo magnético aplicado para as temperaturas de 300K e 5K, da perovskita BFO5. Nas curvas de histerese pode-se observar que mesmo com alto campo magnético aplicado (5 T) a saturação não é alcançada, indicando um comportamento típico de materiais antiferromagnéticos inclinado. No entanto, vale ressaltar que, as partículas de BiFeO_3 apresentaram valores extraordinariamente altos de campo coercitivo ($H_C \sim 0,71$ T a 5 K, $H_C \sim 1,1$ T a 300 K) e magnetização remanescente ($M_r \sim 0,15$ emu/g a 5 K, $M_r \sim 0,13$ emu/g em 300 K) (Tabela 4.9 e Figura 4.22). Quando comparados com a perovskita pura de BiFeO_3 monofásica, mesmo

em nanoescala ou dos materiais em *bulk* que apresentam tamanho médio de partículas em torno de 62 nm e/ou maiores. Podemos perceber que nosso material de referência também não apresenta tal comportamento [10]. Observe, também, que os valores dessas quantidades para a ferrita preparada (BFO5) são significativamente maiores do que os observados para o BiFeO_3 dopado com a consequente distorção estrutural induzida “quimicamente” [20, 21, 23, 90].

Temperatura (K)	Hc (T)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr/Ms
5	0,7056	0,15	0,16	0,93
300	1,0592	0,13	0,14	0,92

Tabela 4.9: Parâmetros da parte ferromagnética das curvas de histerese de magnetização registrados em 5 e 300 K para o BiFeO_3 como preparado. H_C é o campo coercitivo; M_r é a magnetização remanescente; M_s é a magnetização de saturação.

A Figura 4.22.b) mostra a contribuição ferromagnética, da ferrita BFO5, separada da contribuição antiferromagnética. A contribuição dominante do ferromagnetismo é aqui observada como uma ampla histerese saturada, que é sobreposta pela parte menor linear (não saturada) sem histerese induzida pela presença de um antiferromagnetismo fraco. As dependências lineares $M(\text{Hext}) = 0,068 \cdot \text{Hext}$ e $M(\text{Hext}) = 0,06854 \cdot \text{Hext}$ foram usadas para calcular a contribuição do antiferromagnetismo a 5 e 300 K, respectivamente. Os dados de magnetização líquida da contribuição ferromagnética foram obtidos como a diferença dos valores medidos da magnetização total e os valores calculados de $M(\text{Hext})$ correspondentes à contribuição antiferromagnética.

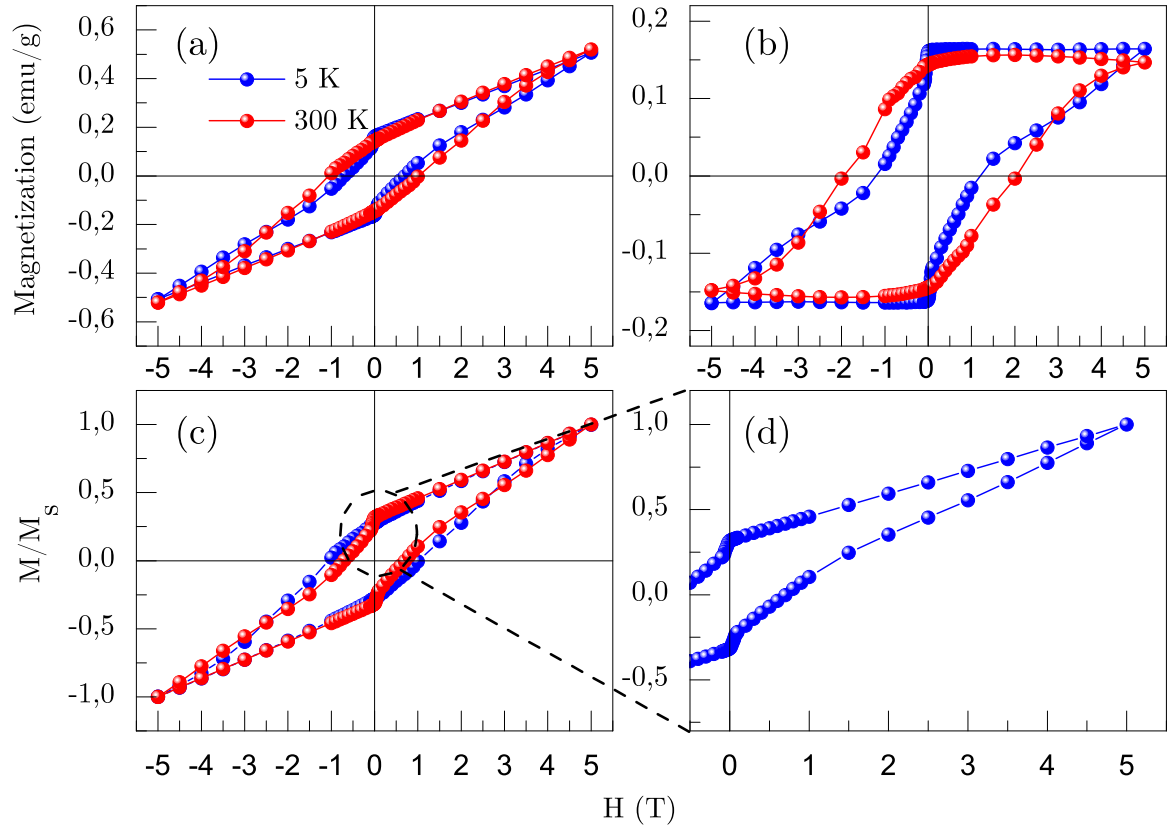


Figura 4.22: (a) Loops de histerese de magnetização para o BiFeO₃ medido a 5 K (linha azul) e 300 K (linha vermelha). (b) Os componentes ferromagnéticos para o BFO5 extraído de seus loops de histerese de magnetização medidos em 5 K (linha azul) e 300 K (linha vermelha). (c) A curva $M(H_{\text{ext}})$ medida a 5 K para o BFO5 como preparado na região de campo de $-0,5 \text{ T} < H_{\text{ext}} < 5 \text{ T}$ mostrando o comportamento de cintura de vespa. (d) Zoom da curva $M(H_{\text{ext}})$ medida a 5 K para o BFO5 como preparado na região de campo de $0 \text{ T} < H_{\text{ext}} < 5 \text{ T}$.

Devido as grandes distorção estruturais de longo e de curto alcance presente no material, a contribuição ferromagnética pode ser interpretada como decorrente da destruição da cicloide de spin e da grande inclinação dos caminhos de interações de supertroca $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ atingindo ângulos de aproximadamente 127° , como citado nas análises estruturais deste trabalho. Esses ângulos de ligação desempenham um papel muito importante no controle de troca magnética e da superposição orbital entre os íons de $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$.

A moagem mecânica combinada com um tratamento térmico muito rápido pode levar o sistema a uma espécie de estado excitado intermediário e assim provocar uma distorção muito grande na estrutura, o que pode levar ao início da interação de Dzyaloshinskii-

Moriya (D-M), desempenhando uma papel significativo em aumentar o ferromagnetismo na amostra (BFO5) [21,91,92]. Deve-se mencionar que a interação D-M é o acoplamento de troca magnética antissimétrica que leva aos estados de spin a não se alinharem, ou seja, a interação D-M leva a uma inclinação dos spins (*canted*), que estão localizados na interface entre as regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas presentes no material BFO5.

Outra particularidade que merece destaque é que o loop de histerese registrado a 5 K apresenta um desvio acentuado das curvas de magnetização, tanto na parte descendente como ascendente do laço de histerese no campo magnético aplicado próximo a 0 T (Figura 4.22). Trabalhos recentes mostraram o mesmo comportamento em amostras com altos valores de HC. Este comportamento é rotulado de *Wasp-Waisted* (cintura de vespa) [93]. Atribuímos esse fenômeno à reorientação dos spins inclinados, que estão localizados na interface entre as regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas presentes na ferrita preparada, corroborando com as medidas de M versus T onde foi observada uma reorientação de spin em aproximadamente 18 K.

Para complementar as análises das propriedades magnéticas, serão apresentados os cálculos da estrutura de banda ao longo dos eixos de alta simetria da zona de Brillouin da fase BiFeO₃ para o compostos BFO5. Os cálculos da estrutura eletrônica partiram dos parâmetros experimentais (Tabela 4.7) obtidos através do refinamento de Rietveld. Na Figura 4.23 está representado a estrutura de banda calculada do BiFeO₃ ao longo das direções de alta simetria na zona de Brillouin Γ Z L Γ F. As simulações foram realizadas com a correção de Hubbard, considerando o efeito de Spin-órbita, dessa forma, o sistema encontrou a menor energia com uma separação na polarização de spin na estrutura de banda, sendo possível identificar diferenças na contribuição dos spin Up e spin Down. Este desequilíbrio nos momentos de spin corroboram com os resultados da magnetização e da espectroscopia Mössbauer. O *gap* do material é a diferença nas energias entre o topo da banda de Valência e o fundo da banda de condução, no caso do BFO5, o topo da camada de valência e o fundo da camada de condução estão localizados no mesmo ponto de simetria (Γ), esse resultado indica que o material possui *gap* direto com um valor de 1,49 eV o que está de acordo com valores experimentais de 1,3 eV também direto [94,95].

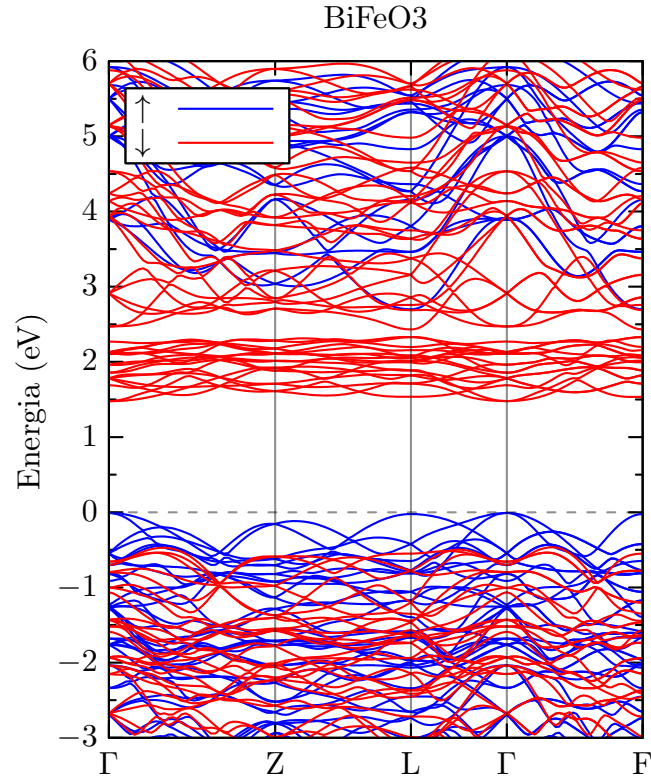


Figura 4.23: Estruturas de banda do compostos BFO5 ao longo das principais direções de altas simetrias nas zonas de Brillouin. A energia de Fermi (E_F) foi considerada como sendo o zero da energia (normalização).

As análises da densidade de estados (DOS) estão apresentados na Figura 4.24. Pode-se notar que os orbitais O(2p) são os que mais contribuem para as bandas de valência, junto com uma pequena parcela do Fe(3d) e Bi(p). A banda de condução é predominante devido aos elétrons do Fe(3d). Outro ponto que vale ressaltar é o comportamento típico de materiais ferromagnéticos observado também no gráfico de densidade de estados (DOS), pois as contribuições de spin up (Parte de cima do gráfico) e spin down (parte de baixo do gráfico) são assimétricas, indicando uma polarização magnética.

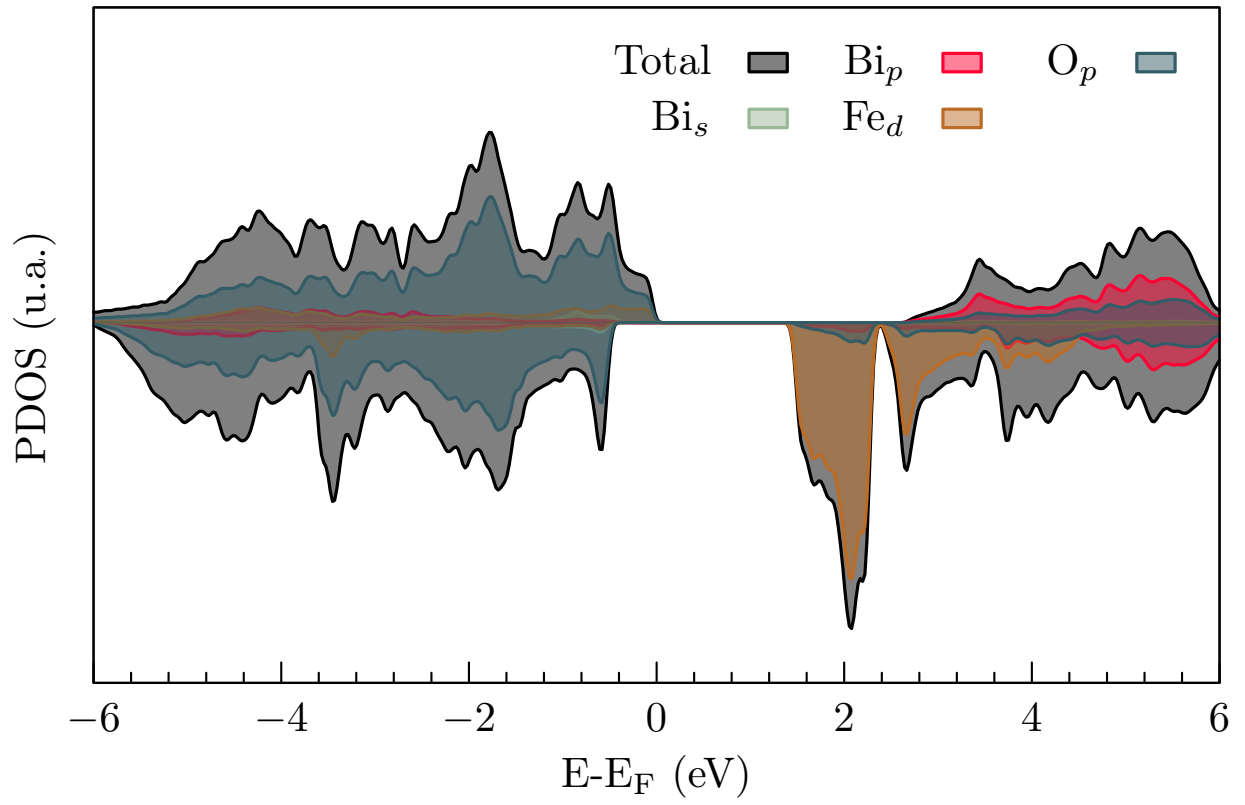


Figura 4.24: Densidade de Estados (DOS) ($U = 4$ eV) calculado para o BFO5

Conclusão

Mulita $\text{Bi}_2(\text{M}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$

A moagem de alta energia da mulita microcristalina (*Bulk*) $\text{Bi}_2(\text{M}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) leva à diminuição de seu tamanho médio de cristalito para a faixa nanométrica. Na escala de longo alcance foi evidenciado que a fragmentação dos cristalitos são acompanhadas pelas mudanças na geometria dos poliedros, o volume do octaedro MO_6 aumenta, enquanto o volume do duplo tetraedro M_2O_7 diminui. A ação mecânica sobre as mulitas provoca um notável alargamento das linhas espectrais de RMN e Mössbauer, implicando uma mudança nos ambientes atômicos locais dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} devido a fortes distorções provocadas pela ação mecânica. As variações nos volumes do poliedros, revelados via refinamento Rietveld, causam uma ruptura nestes sítios, fazendo com que os octaedros liberem oxigênio, isso resulta em vacância de oxigênio, mostrada nas análises de longo alcance, e na criação de um novo sítio de coordenação 5, mostradas nas análises de curto alcance pela NMR-MAS e espectroscopia Mössbauer. A fração de cátions Al_P^{3+} (de coordenação 5) defeituosos com coordenação de oxigênio insaturado aumenta com a diminuição do tamanho do cristalito, e atinge o valor de cerca de 16% para a nanomulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$. Da mesma forma, para as nanomulitas do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$, as espécies Fe_P^{3+} são formadas em uma fração inesperadamente grande de até 22%. O aquecimento local induzido por impacto e as altas pressões envolvidas no processo de moagem de alta energia induzem a absorção de nitrogênio da atmosfera do ar na superfície da mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$, ou seja, são formados uma pequena fração (até cerca de 5%) de cátions Al^{3+} coordenados tetraedricamente por três íons de oxigênio e um de nitrogênio. O aumento da magnetização e da dureza magnética do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ nanoestruturado é atribuído à formação de spins inclinados de íons Fe^{3+} devido às deformações que foram induzidas mecanicamente dos poliedros. O desaparecimento do *exchage bias* na

nanomulita está associado ao desaparecimento de uma interface nítida entre a região antiferromagnética dominante e a região ferromagnética menor causada pela semelhança de seu arranjo de spin inclinado (*spin canted*).

Perovskita BiFeO₃

O método de preparação mecanoquímico combinado com rápido tratamento térmico dos precursores Bi₂O₃ e α -Fe₂O₃ leva à formação do BiFeO₃ romboédrico sem fases espúrias (chamada no texto como BFO5) e com os parâmetros de rede ($a = b = 5,5715(5)$ Å, $c = 13,8185(15)$ Å) que são menores quando comparados com as amostras de referência BFO1 e BFO2 sintetizados pela via convencional ($a = b = 5,592$ Å, $c = 13,898$ Å). Na escala de longo alcance, os octaedros FeO₆ vizinhos na rede cristalina do BiFeO₃ como preparado exibem um ângulo de ligação relativamente pequeno de 127,2° em comparação com o ângulo de ligação Fe-O-Fe entorno de 150,9° característico do material de referência e de outros declarados na literatura. A espectroscopia de ⁵⁷Fe Mössbauer revela que, na escala de curto alcance, a estrutura do material é caracterizada por uma ampla distribuição de ambientes locais ao redor dos núcleos de Fe devido a uma geometria fortemente distorcida dos octaedros de FeO₆. A presença de apenas um único componente espectral no espectro ⁵⁷Fe Mössbauer da ferrita preparada é uma evidência clara da supressão do arranjo de spin cicloidal em sua estrutura. Foi verificado que o material consiste principalmente de partículas na faixa de tamanho de 60 a 130 nm, resultando no tamanho médio de partícula de 98 ± 8 nm. Considerando este valor, que excede o comprimento do período típico da ciclóide (~ 62 nm), afirma-se que a supressão do arranjo de spin cicloidal no BiFeO₃ é causada principalmente pelas distorções da rede cristalina de longo e curto alcance. As propriedades magnéticas macroscópicas do material, representadas no gráfico de magnetização por campo magnético aplicado, são interpretadas como uma superposição de contribuições antiferromagnéticas e ferromagnéticas. Os ciclos de histerese são caracterizados por valores extraordinariamente altos de campo coercitivo ($H_C \sim 0,71$ T a 5 K, $H_C \sim 1,1$ T a 300 K) e magnetização remanescente ($M_r \sim 0,15$ emu/g a 5 K, $M_r \sim 0,13$ emu/g a 300 K). Um comportamento ferromagnético fraco da ferrita é atribuído ao arranjo de spin cicloidal suprimido e ao aparecimento dos caminhos de troca Fe-O-Fe com ângulos de inclinação deformados. Na interface entre as regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas, a interação DM- promove uma inclinação dos spins, levando-os a um estado de *spin canted*. Uma mudança abrupta na magnetização do BiFeO₃ para um campo próximo de zero, tanto na curva descendente quanto na ascendente $M_{(Hex)}$, é atribuída à reorientação dos spins inclinados. Por fim, cálculos estrutura eletrônica e densidades de estados (DOS) usando DFT corroboram com as medidas magnéticas,

mostrando que existe um desequilíbrio na polarização de spin, indicando que o composto possui um comportamento típico de materiais ferromagnético.

Apêndice A

Teoria e Métodos Funcionais de Densidade

As primeiras noções de uma teoria funcional de densidade foram desenvolvidas por Thomas e Fermi na década de 1920. Eles calcularam a energia de um átomo, representando sua energia cinética em função da sua densidade eletrônica, e combinando isso com as expressões clássicas das interações núcleo-elétron e elétron-elétron (que também podem ser representados em termos de densidade eletrônica). O modelo foi melhorado por Dirac, que adicionou uma troca de energia funcional em 1928. No entanto, a teoria de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para a maioria das aplicações, devido à fraca representação da energia cinética em função da densidade. A base teórica para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi dada em 1964 por Hohenberg e Kohn, que mostraram que a energia é uma densidade funcional e que a densidade do sistema minimiza essa função. No entanto, o desenvolvimento mais importante foi dado no ano seguinte, quando Kohn e Sham demonstraram como resolver o funcional da densidade por meio de equações não lineares com fluxo auto consistente para atingir a densidade na qual está associado o estado fundamental.

A.1 Teoria do Funcional da Densidade

A descrição precisa das propriedades químicas e físicas dos materiais requer o tratamento mecânico quântico do sistema de partículas e núcleos de partículas múltiplas. Isso geralmente exigiria a resolução da equação de Schrödinger Eq.(A.1) para uma função de

onda de $3 \times (\text{Número de partículas})$ variáveis espaciais $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$,

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$H(R, r) = -\sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{Ij} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.2})$$

é o hamiltoniano do problema de muitas partículas, M_I é a massa do núcleo I na posição definida pelo vetor $\mathbf{R}_I$, e m é a massa do elétron na posição $\mathbf{r}_i$. Na Eq.(A.2), os dois primeiros termos são as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, e os termos restantes são as interações núcleo-núcleo, elétron-elétron e núcleo-elétron (com Z_I o número atômico do núcleo I). Resolver essas equações é um problema muito complexo e algumas aproximações são necessárias para simplificá-la.

Uma aproximação útil neste contexto é a aproximação de Born-Oppenheimer [96]. Dentro dessa aproximação, o movimento dos núcleos e o problema eletrônico podem ser tratados independentemente uns dos outros, o que pode ser feito como consequência da grande diferença de massa entre os núcleos e os elétrons. Os elétrons se movem em um sólido muito mais rápido do que os núcleos, portanto, a configuração eletrônica pode ser considerada completamente relaxada em seu estado fundamental em cada posição que os íons assumem durante o movimento. Mantendo apenas o termo de energia cinética em relação aos elétrons, fazemos uso das posições atômicas apenas como parâmetros em vez de variáveis no hamiltoniano (A.4).

$$\hat{H}(R, r) = \hat{H}_I(R) + \hat{H}_{el}(r, R) \quad (\text{A.3})$$

com:

$$H_{el}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{Ij} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.4})$$

Normalmente, o número N de elétrons envolvidos em um sistema de matéria condensada é muito grande, resolver o problema de muitos elétrons e criar sua função de onda é uma tarefa impraticável.

Na última década, a DFT surgiu como uma alternativa poderosa para a resolução da equação Schrodinger independente do tempo. A DFT reduz formalmente o problema de criar a função de onda multi-elétron para a distribuição da densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$ como a quantidade elementar. Esta ideia remete a Thomas e Fermi, que já em 1927, pouco depois das notáveis publicações de Schrödinger e Heisenberg, obtiveram uma descrição heurística do sistema de múltiplos elétrons completamente em termos de densidade eletrônica [?]. Por este motivo, o método de Thomas-Fermi é considerado por muitos as raízes conceituais da teoria do funcional da densidade.

A.2 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Quase 40 anos após as obras de Thomas e Fermi, a DFT nasceu quando Hohenberg e Kohn (HK) [97] apresentaram a teoria, que afirma que as propriedades do estado fundamental do sistema de partículas múltiplas são determinadas exclusivamente pelo estado fundamental de densidade de partículas $n(\mathbf{r})$.

Hohenberg e Kohn formularam uma teoria exata para descrever o problema do corpo com a densidade como variável fundamental. Sua teoria contém dois teoremas sobre os quais se baseia a teoria do funcional da densidade. Esta teoria é aplicável a qualquer sistema de partículas interagindo na presença de um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$.

O primeiro teorema da teoria HK afirma:

- Teorema I: Para qualquer sistema de partículas que interagem em um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial $v_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado de forma exclusiva, a menos de uma constante aditiva, pelo estado fundamental de densidade de partículas $n_0(\mathbf{r})$.

Uma vez que a densidade eletrônica determina o potencial, então também determina a função de onda do estado fundamental. Como consequência imediata, o valor esperado do estado fundamental de qualquer observável é uma função da densidade eletrônica do estado fundamental [97].

Podemos escrever o teorema de HK, em comparação com a relação usual das quantidades na mecânica quântica (QM), onde o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ é usado para determinar o estado fundamental do sistema $\Psi_0(\mathbf{r})$ que é usado para construir a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$. No teorema de HK, existe uma relação direta entre o potencial e a densidade.

Relação usual das quantidades na QM

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi_0(\mathbf{r}) \rightarrow n_0(\mathbf{r})$$

Teorema HK

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \leftrightarrow n_0(\mathbf{r})$$

Se supusermos que diferentes estados fundamentais $\Psi_0 = \Psi'_0$ (resultante de dois potenciais externos diferentes $v \neq v' + \text{const}$) conduzem à mesma densidade de estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ [97].

Seja Ψ_0 o estado fundamental do sistema, caracterizado por um hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial exteno $v_{ext}(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Suponhamos que exista um outro potencial externo $v'_{ext}(\mathbf{r})$, resultando em $\hat{H}'$ e um estado fundamental Ψ'_0 . Por hipótese, consideremos que os dois potenciais levam à mesma densidade $n(\mathbf{r})$. A energia total do funcional é dada pelo valor esperado da hamiltoniana,

$$E_v[n] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{A.5})$$

Podemos mostrar que o valor esperado do potencial externo aos elétrons, por ser local, é dado por:

$$\int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{A.6})$$

Em geral

$$E_v[n] = \langle \Psi | \hat{H}_v | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (\text{A.7})$$

No caso particular de E'_0 , será dado por

$$E'_0[n] = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = \int v'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi'_0 \rangle \quad (\text{A.8})$$

e de E_0 , será dada por

$$E_0[n] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.9})$$

Se E'_0 é a Energia do Estado Fundamental, ou seja, ela é o menor valor de $\hat{H}'$, logo,

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.10})$$

onde

$$\langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle = \int v'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.11})$$

logo,

$$E'_0 < \int v'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.12})$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (A.12), pode ser escrito como:

$$\int v'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r = \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{A.13})$$

daí resulta que

$$E'_0 < \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.14})$$

a soma dos dois últimos termos de (A.14) corresponde a E_0 . Portanto,

$$E'_0 < \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_0 \quad (\text{A.15})$$

Agora, se E_0 é a Energia do Estado Fundamental, e procedermos analogamente aos cálculos anteriores, obteremos:

$$E_0 < \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r + \int v'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E'_0 \quad (\text{A.16})$$

Se adicionarmos as equações (A.15) e (A.16), chegamos ao absurdo matemático

$$E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0 \quad (\text{A.17})$$

Desta forma, vemos claramente que dois potenciais externos diferentes não podem levar à mesma densidade estado fundamental e, portanto, $n(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ são determinados univocamente [97].

O segundo dos teoremas de HK afirma:

- Teorema II: O Funcional de Energia, $E_0[n(\mathbf{r})]$ para o Estado Fundamental, para um dado potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, é estacionário com respeito às variações da Densidade Eletrônica $n(\mathbf{r})$ e atinge o seu mínimo quando $n(\mathbf{r})$ for a densidade eletrônica do Estado Fundamental.

O estado fundamental da energia E_0 é um dos observáveis mais importantes e pode ser escrito como

$$E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \Psi_{n_0} | \hat{H} | \Psi_{n_0} \rangle \quad (\text{A.18})$$

e de acordo com o princípio variacional

$$E_v[n_0] \leq E_v[n'] \quad (\text{A.19})$$

na qual n_0 é o estado fundamental da densidade no potencial $\hat{V}$ e n' é outra densidade no potencial $\hat{V}'$. Isto é muito parecido com o princípio variacional usado para as funções de onda. A energia $E_v[n']$ obtida por uma função Ψ' que não está no estado fundamental, nunca poderá obter uma energia abaixo da energia do estado fundamental, $E_v[n_0]$. Dessa forma temos que:

$$E_{v,0} = E_{\Psi_0} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E_v[\Psi'] \quad (\text{A.20})$$

A energia pode então ser escrita como:

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r = F[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (\text{A.21})$$

Onde $F[n(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e é independente de $v_{ext}(\mathbf{r})$. Desta forma, DFT reduz o problema de usar a função de onda de N-partículas à densidade eletrônica tridimensional como variável básica, onde $n(\mathbf{r})$ minimiza o funcional $E_v[n(\mathbf{r})]$. Os teoremas apresentados por HK garantem que a densidade eletrônica seja suficiente para descrever um sistema. Mas, na prática o problema persisti, toda nossa ignorância e dificuldade para resolver a equação de Schrödinger com N-partículas estão agora escondidos na forma desconhecida do funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$.

A.3 Equações de Kohn e Sham

Em 1965, Kohn e Sham (KS) [98] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para a obtenção da energia $E[n(\mathbf{r})]$, propuseram a idéia de tratar o sistema de um único corpo de tal forma que o sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não-interagentes submetido a ação de um potencial efetivo V_{eff} , porém, com a mesma densidade de carga $n(\mathbf{r})$ do sistema original com interação.

O esquema proposto por eles tem a forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = T'[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (\text{A.22})$$

onde $T'[n(\mathbf{r})]$ é a energia cinética funcional do elétron não-interagente. Para um sistema de elétrons não interagentes, a densidade de carga pode ser expressa como a soma dos orbitais ocupados $\psi(\mathbf{r})$ que serão chamados a partir de agora de orbitais KS:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.23})$$

onde f_i é a ocupação do orbital i , para semicondutores e isolantes ele só pode tomar os valores 1 ou 0 (ocupados ou desocupados), enquanto que os metais podem ter valores entre 0 e 1 (ocupação parcial). Os orbitais KS estão relacionados ao V_{eff} , pois são as soluções da equação de Schrödinger (equação de KS):

$$H_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.24})$$

com o hamiltoniano KS,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.25})$$

onde os orbitais KS obedecem às condições de ortonormalidade

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = \delta_{ij}. \quad (\text{A.26})$$

Agora, se conhecemos a forma do potencial V_{eff} , o problema de encontrar a densidade equivale a resolver a Eq. (A.25), e com isso obtemos a descrição completa do sistema. Mas, infelizmente, não é tão fácil, não conhecemos a forma real do V_{eff} . Vamos examinar a

propriedade variational visto no teorema Hohenberg-Kohn (A.21), e tentar extrair algumas informações sobre a forma de V_{eff} . Podemos reformular (A.21) como

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \\ &= T'[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Na qual o segundo termo é o termo Hartree e o último termo é chamado de troca e correlação de energia funcional. O termo $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é definido como a diferença entre o funcional universal e a energia cinética de uma partícula independente e o termo Hartree proposto por Kohn e Sham, vejamos a seguir:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] - \left(T'[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right) \\ &= T[n(\mathbf{r})] - T'[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Uma vez que a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ minimiza o funcional $E[n(\mathbf{r})]$, podemos fazer as derivadas funcionais e igualar estas quantidades a zero na Eq. (A.28):

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n_0(\mathbf{r})} = \frac{\delta T'[n(\mathbf{r})]}{\delta n_0(\mathbf{r})} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{A.29})$$

onde definimos o potencial de troca e correlação como,

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n_0(\mathbf{r})} \quad (\text{A.30})$$

Agora podemos escrever o potencial V_{eff} de Kohn-Sham como

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.31})$$

Formalmente, as equações KS são semelhantes às equações Hartree-Fock, sendo a única diferença a inclusão do potencial de troca e correlação. Por se tratar de uma equação não linear, a exemplo do que ocorre na aproximação Hartree-Fock, a equação de Kohn-Sham

é resolvida de forma autoconsistente, conforme esquematizado na figura A.1.

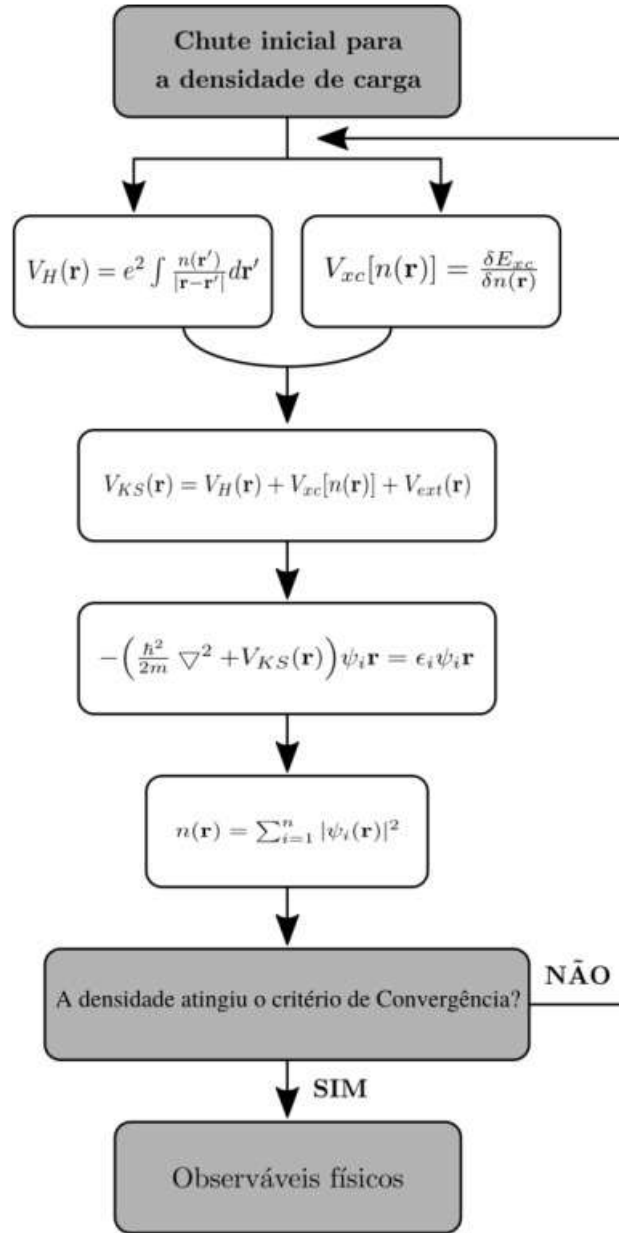


Figura A.1: Ciclo de autoconsistência.

Primeiramente, sugerimos um valor inicial para a densidade, e resolvendo V_{eff} a partir da Eq. (A.31), substituímos o resultado na equação de partículas independentes (A.25). E então, a partir dos orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$, uma nova densidade pode ser obtida. Comparando-a com o valor inicialmente sugerido, esse processo se repete até que a convergência seja alcançada.

Esse formalismo é, em princípio, exato, mas até agora não sabemos como o termo de

troca e correlação depende da densidade $n(\mathbf{r})$.

A.4 Aproximações ao potencial de troca e correlação, LDA e GGA

Não se conhece a expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Assim, para poder usar as Equações de Kohn-Sham, é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais complexa da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação de Densidade Local (LDA) e um aprimoramento conhecido por Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA).

A.4.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Para resolver as equações de KS, precisamos conhecer a forma do potencial de troca e correlação. Então, seremos capazes de construir o potencial efetivo KS e resolver de forma consistente o sistema de equações. No mesmo trabalho em que propuseram seu esquema, Kohn e Sham [?] apresentam uma sugestão de aproximação para funcional $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, a aproximação da densidade local (LDA).

A forma que eles propuseram para o termo de troca e correlação foi a integral em todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação assumida como sendo a mesma de um gás homogêneo de elétrons interagentes com densidade de carga local $n(\mathbf{r})$.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\xi(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{A.32})$$

onde $\xi[n(\mathbf{r})]$ é a densidade de energia de troca e correlação por partícula do gás homogêneo de elétrons com densidade $n(\mathbf{r})$.

Na LDA o termo de troca e correlação é subdividido em:

$$\xi_{xc}^{LDA}(n) = \xi_x(n) + \xi_c(n) \quad (\text{A.33})$$

Na qual, a energia de troca $\xi_x(n)$ por partícula é dada por:

$$\xi_x(n) = -\frac{0,458}{r_s} \quad (\text{A.34})$$

O termo referente à correlação, $\xi_c(n)$, só foi estimado graças aos cálculos de quantização via método de Monte Carlo realizados por Ceperley e Alder [?]:

$$\xi_c(n) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (\text{A.35})$$

Onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ou volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) n \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A.36})$$

Depois disso várias propostas para o cálculo da LDA surgiram. Diferindo principalmente no tratamento da parte de correlação, os trabalhos de Perdew-Zunger [?], Vosko-Wilk-Nusair [?] e Perdew-Wang [?] são os mais utilizados.

A LDA é adequada para descrever bem sistemas onde a densidade carga é aproximadamente uniforme. Se a densidade de carga for altamente não homogênea, será necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado.

A.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera que além da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ no ponto r , é necessário acrescentar nos cálculos da $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ o gradiente de densidade de carga $\nabla n(\mathbf{r})$. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{A.37})$$

sendo $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$, pois a energia de troca e correlação é um funcional da densidade de *spins*. Essa aproximação, de fato, constitui uma classe de aproximações uma vez que f^{GGA} não é definida unívocamente e existem várias alternativas na literatura científica. Atualmente [?] as mais utilizadas são fundamentadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [?], de Lee-Yang-Parr (LYP) [?], de Perdew [?] (P86) e de Becke (B88) [?].

O método de aproximação PBE é um dos mais utilizados em física do estado sólido atualmente. Neste caso a energia de correlação E_c^{GGA} é escrita como [?]:

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.38})$$

onde r_s é o raio de Seitz local $\left(n = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\right)$, $\zeta = \frac{n_\uparrow, n_\downarrow}{n}$ está associando a polarização dos *spins*, e $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$ é um gradiente de densidade adimensional. Neste último $\phi(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}}{2}$ é o fator de escala do *spin*, e $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}}$ é o número de ondas de Thomas-Fermi $\left(a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}\right)$. A construção da contribuição do gradiente H foi considerada a partir de três condições:

- (a) No limite de variação muito pequena ($t \rightarrow 0$), H é dado pela expansão do gradiente de segunda ordem:

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \phi^3 t^2, \quad (\text{A.39})$$

onde $\beta \simeq 0,066725$. Este é o limite de alta densidade ($r \rightarrow 0$) do coeficiente de gradiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

- (b) No limite de variação rápida $t \rightarrow \infty$,

$$H \rightarrow -\epsilon_C^{unif}, \quad (\text{A.40})$$

fazendo com que a correlação desapareça.

- (c) Sob um crescimento uniforme para o limite de alta densidade. A energia de correlação deve ir para uma constante. Assim, H deve cancelar a singularidade logarítmica de ϵ_C^{unif} neste limite: $\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \phi^3 \left[\gamma \ln \frac{r_s}{a_0} - \omega \right]$, onde γ e ω são funções fracas de ζ que devemos substituir por seus valores $\zeta = 0$, $\gamma = \frac{1-\ln 2}{\pi^2} \simeq 0,031091$ e $\omega \simeq 0,046644$, então

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln t^2. \quad (\text{A.41})$$

As condições (a), (b) e (c) são satisfeitas com H sendo escrito como:

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \times \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (\text{A.42})$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\epsilon_C^{unif} / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0) \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (\text{A.43})$$

Para a energia de troca o GGA será construído a partir de quatro outras condições [?]:

- (d) Sob um aumento uniforme da densidade, como descrito na condição (c) acima, a energia de troca E_x^{GGA} deve ser descrita como:

$$E_x^{GGA} = \int r n \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.44})$$

onde $\epsilon_x^{unif} = \frac{-3e^2 k_F}{4\pi}$. Para recuperar o correto limite do gás uniforme, $F_x(0) = 1$.

- (e) A energia de troca exata obedece a relação média dos *spins*,

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{E_x[2n_\uparrow] + E_x[2n_\downarrow]}{2}. \quad (\text{A.45})$$

- (f) Para a resposta linear do gás de elétrons homogêneo com *spins* não polarizado, isto é, para pequenas variações de densidade em torno da densidade uniforme, o gradiente não é uma boa aproximação para a energia de troca e correlação, sendo necessário recuperar a equação sem a contribuição do gradiente, assim devemos ter (para $s \rightarrow 0$)

$$F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (\text{A.46})$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21951$. O coeficiente efetivo do gradiente para a troca, é cancelado pela correlação.

- (g) A ligação Lieb-Oxford:

$$\begin{aligned} E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] &\geq E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] \\ &\geq -1,679e^2 \int n^{4/3} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

ficará satisfeito se o fator de intensificação da polarização de *spins* $F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3})$ crescer gradualmente com s para um valor máximo inferior ou igual a 2,273. As Eq. (A.46) e (A.47) são satisfeitas com

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa), \quad (\text{A.48})$$

onde $\kappa = 0,804$.

Impostas as condições acima citadas a energia de troca e correlação da definição PBE pode ser escrita como [?]:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n \epsilon_x^{unif}(n) F_{xc}(r_s, \zeta, s) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.49})$$

Apêndice B

Resultados Adicionais

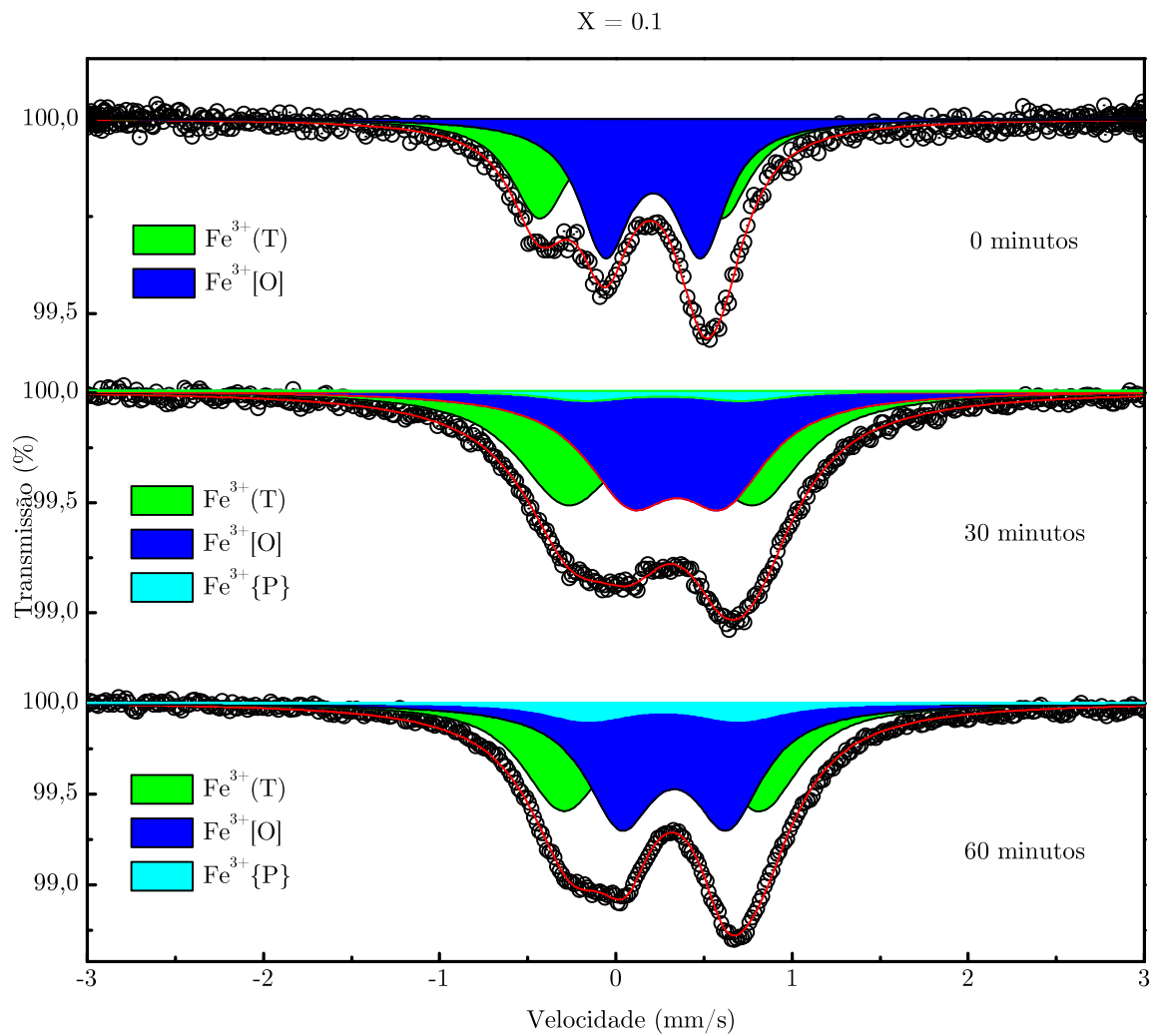


Figura B.1: Espectro Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,1$, remoída por vários tempos.

x = 0,1				
tm	Componente	IS	QS	I(%)
(min)	Espectral	(mm/s)	(mm/s)	
0	$\text{Fe}^{3+}_{(T)}$	0,195	1,03	45,3
	$\text{Fe}^{3+}_{[O]}$	0,321	0,544	54,1
30	$\text{Fe}^{3+}_{(T)}$	0,254	1,05	51,96
	$\text{Fe}^{3+}_{[O]}$	0,345	0,531	43,68
	$\text{Fe}^{3+}_{\{P\}}$	0,270	0,889	4,36
60	$\text{Fe}^{3+}_{(T)}$	0,259	1,11	46,35
	$\text{Fe}^{3+}_{[O]}$	0,331	0,605	46,04
	$\text{Fe}^{3+}_{\{P\}}$	0,270	0,860	7,61

Tabela B.1: Tabela dos parâmetros hiperfinos obtido através da espectroscopia Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,1$, remoída por vários tempos.

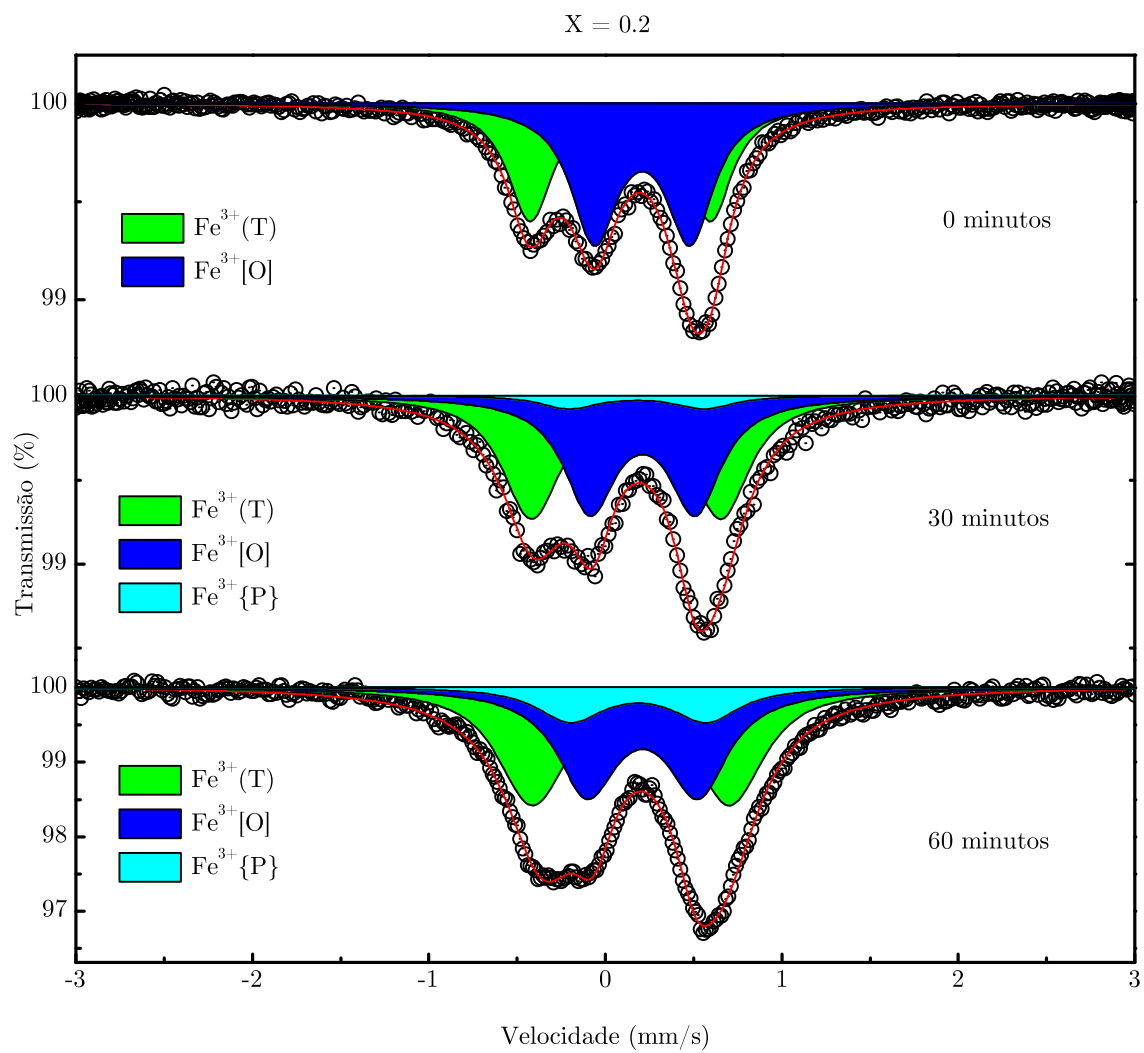


Figura B.2: Espectro Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$, remoída por vários tempos.

$x = 0,2$				
tm (min)	Componente Espectral	IS (mm/s)	QS (mm/s)	I(pocentagem)
0	Tetra	0,194	1,020	45,3
	Octa	0,318	0,540	54,7
30	Tetra	0,226	1,07	50,55
	Octa	0,320	0,595	44,04
	Penta	0,289	0,768	5,41
60	Tetra	0,255	1,12	47,22
	Octa	0,321	0,627	39,24
	Penta	0,296	0,77	13,54

Tabela B.2: Tabela dos parâmetros hiperfinos obtido através da espectroscopia Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$, remoída por vários tempos.

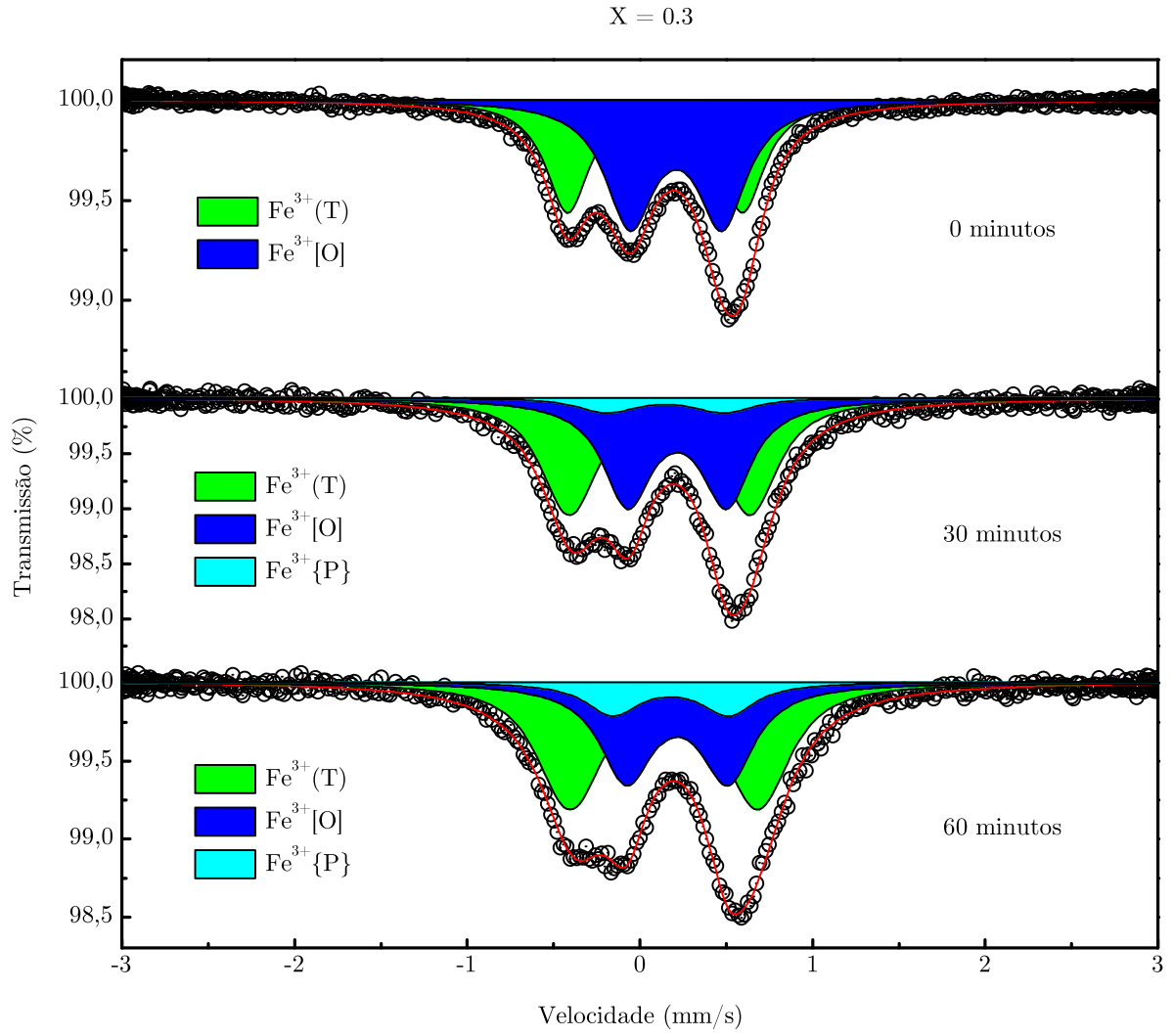


Figura B.3: Espectro Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$, remoída por vários tempos.

x = 0,3				
tm (min)	Componente Espectral	IS (mm/s)	QS (mm/s)	I(pocentagem)
0	Tetra	0,189	1,014	45,1
	Octa	0,320	0,534	54,9
30	Tetra	0,230	1,034	50,8
	Octa	0,330	0,541	38,4
	Penta	0,270	0,649	10,8
60	Tetra	0,250	1,043	50
	Octa	0,340	0,556	28
	Penta	0,280	0,764	22

Tabela B.3: Tabela dos parâmetros hiperfinos obtido através da espectroscopia Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$, remoída por vários tempos.

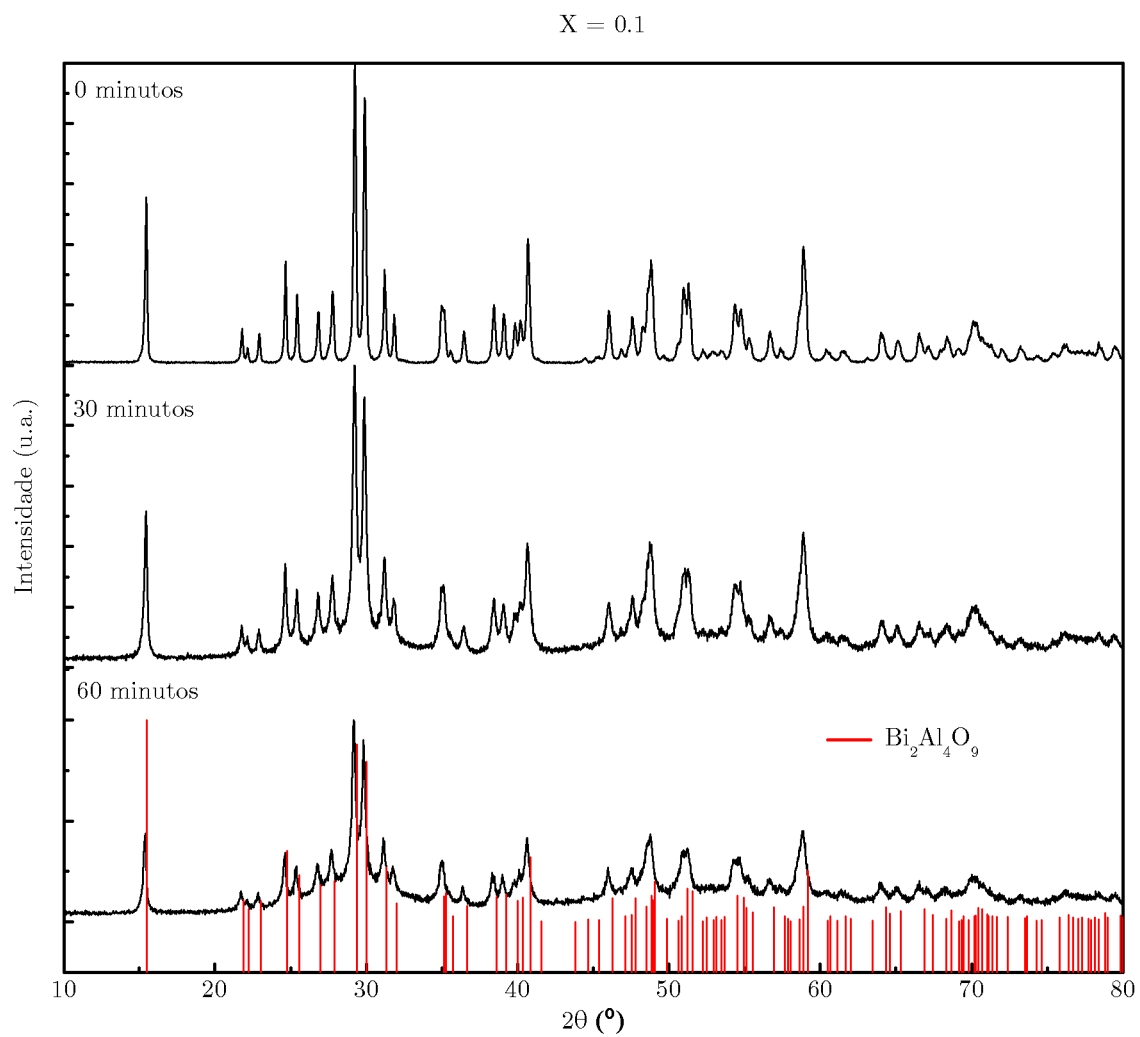


Figura B.4: Difratomogramas do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,1$, remoída por vários tempos.

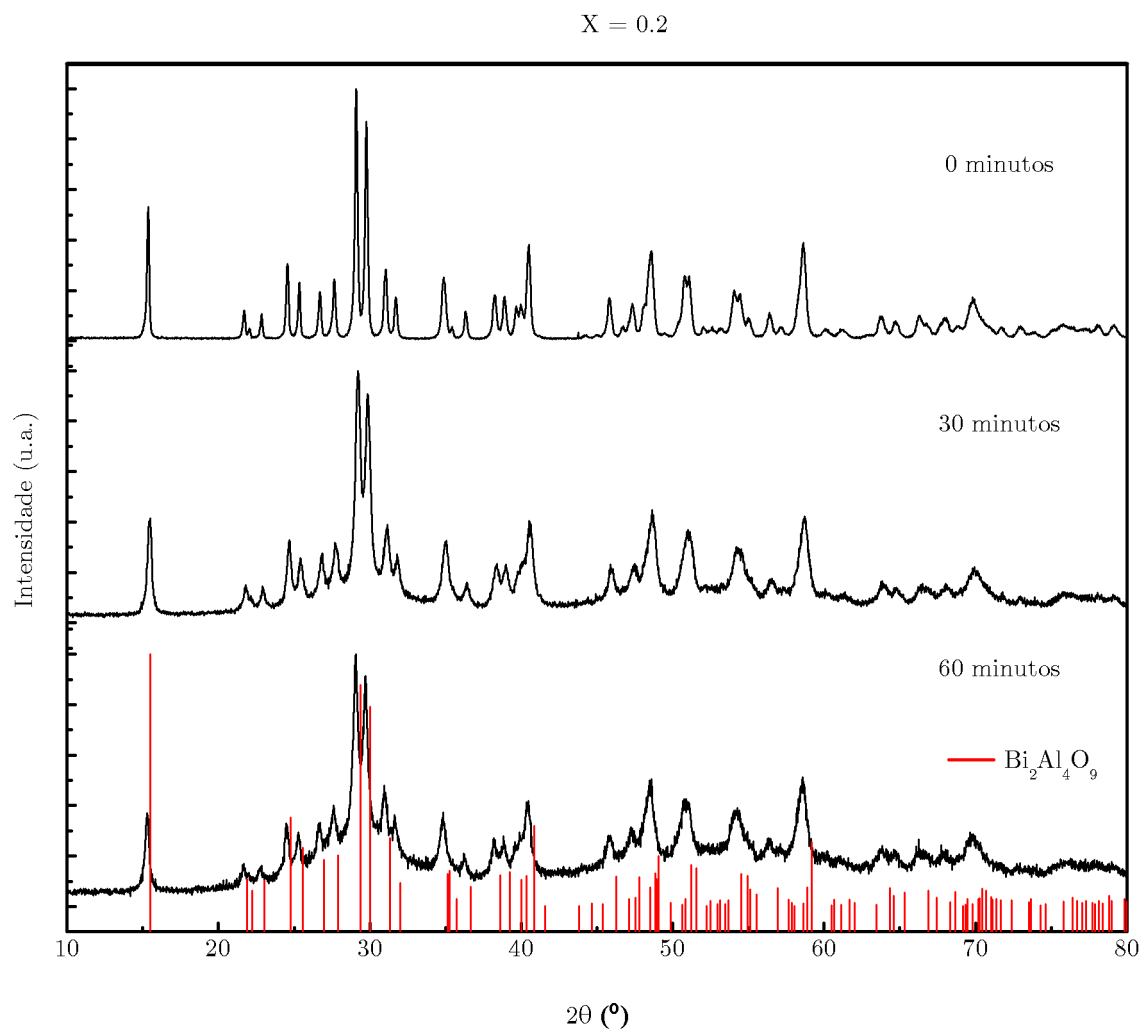


Figura B.5: Difrátogramas do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$, remoída por vários tempos.

$$X = 0.3$$

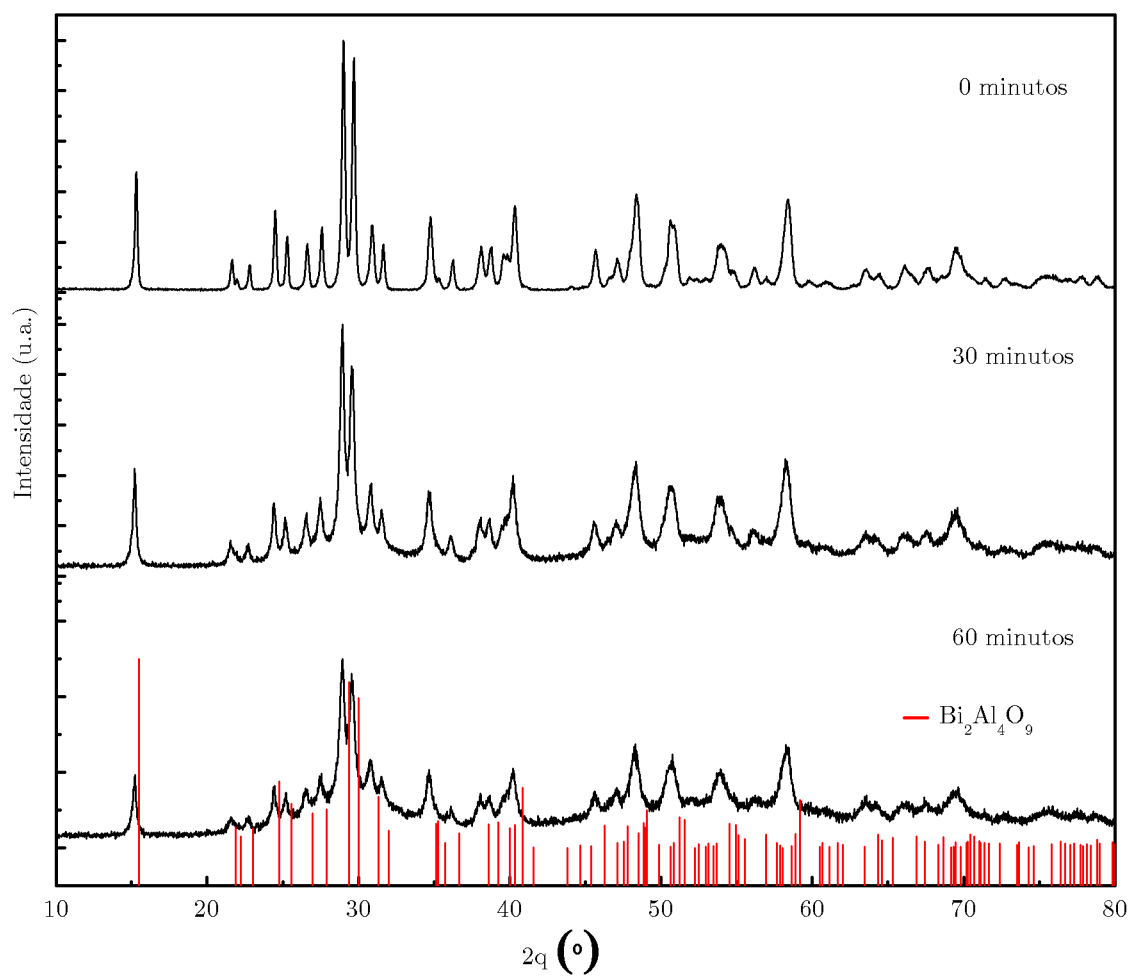


Figura B.6: Difractogramas do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$, remoída por vários tempos.

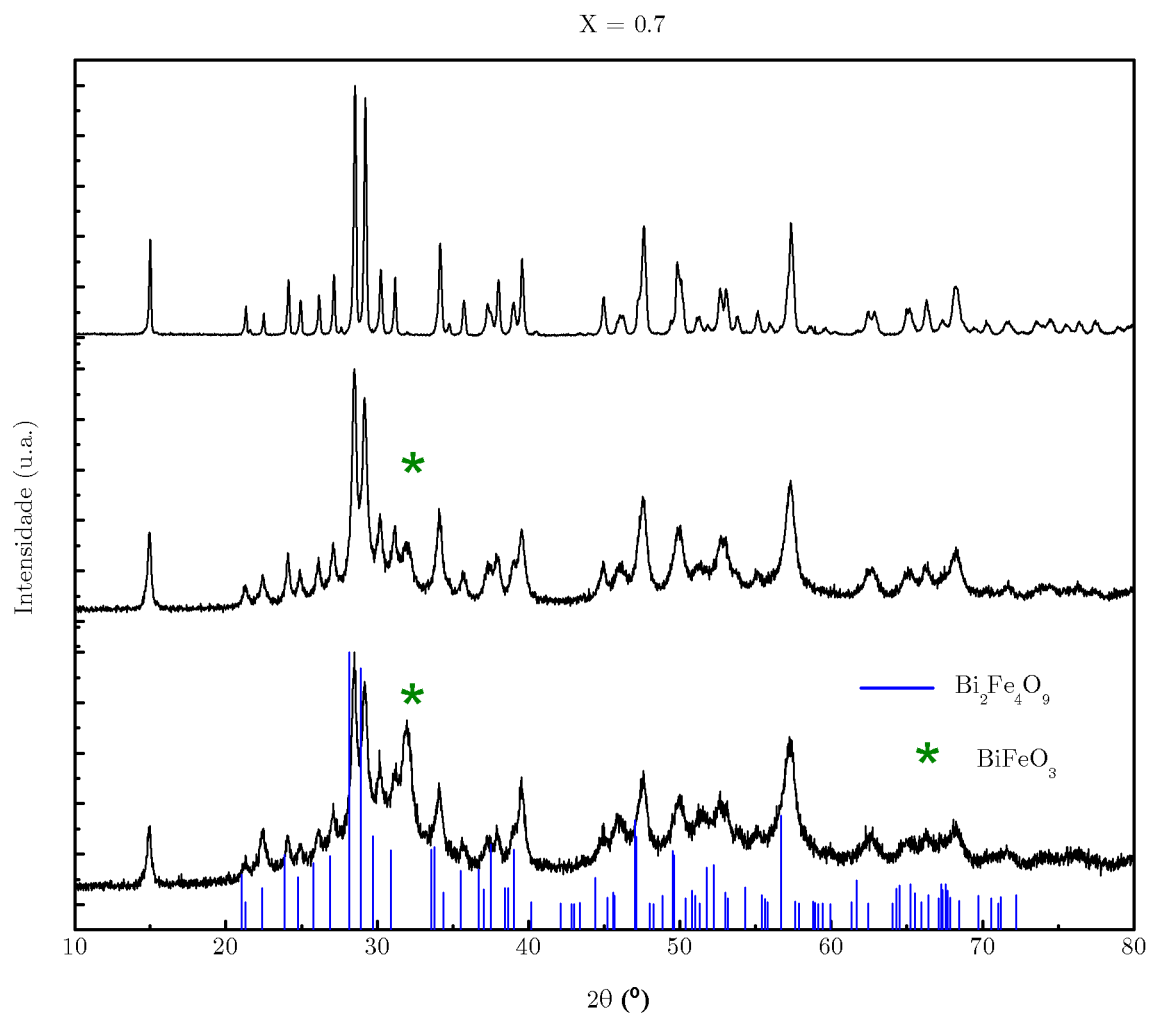


Figura B.7: Difractogramas do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$, remoída por vários tempos.

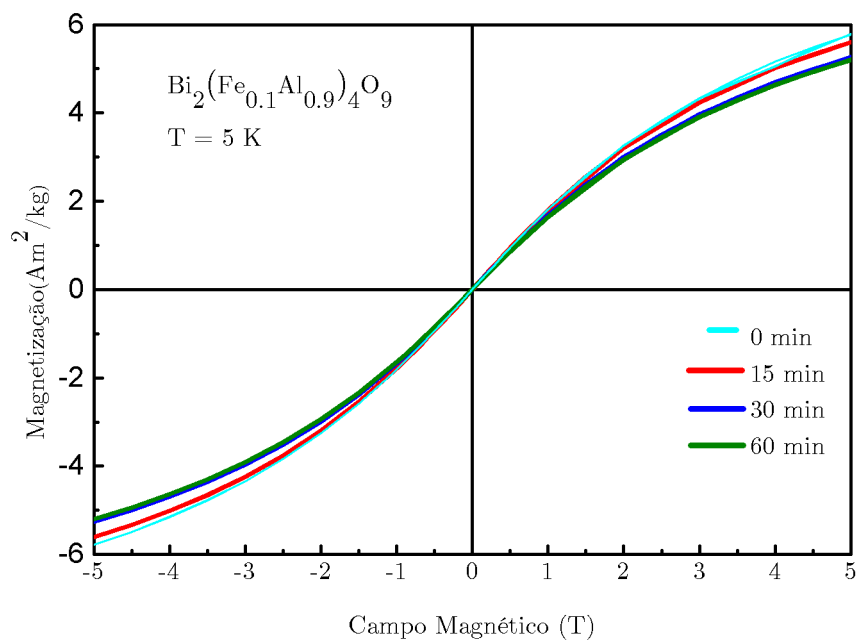


Figura B.8: Grafico de Magnetização por campo magnético aplicado da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,1$ remoída por vários tempos.

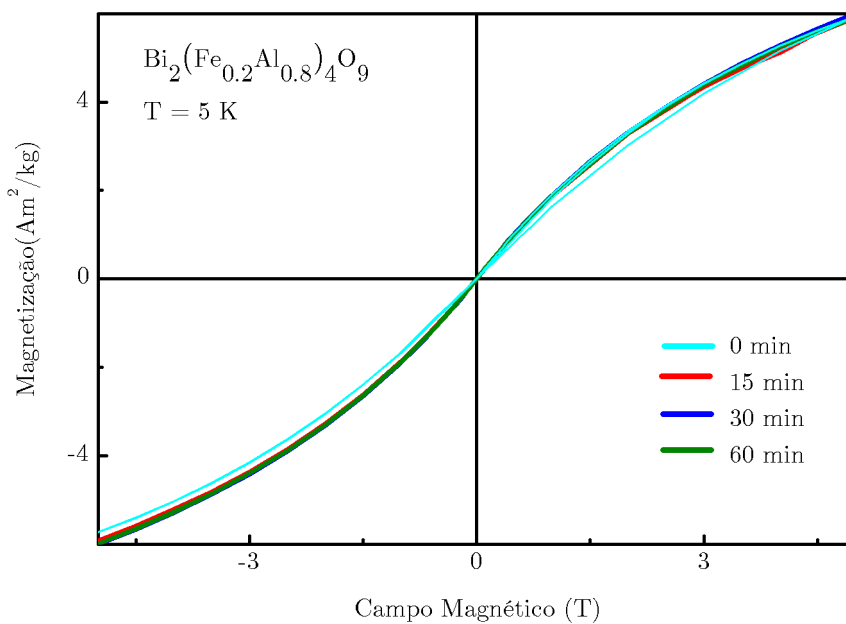


Figura B.9: Grafico de Magnetização por campo magnético aplicado da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,2$ remoída por vários tempos.

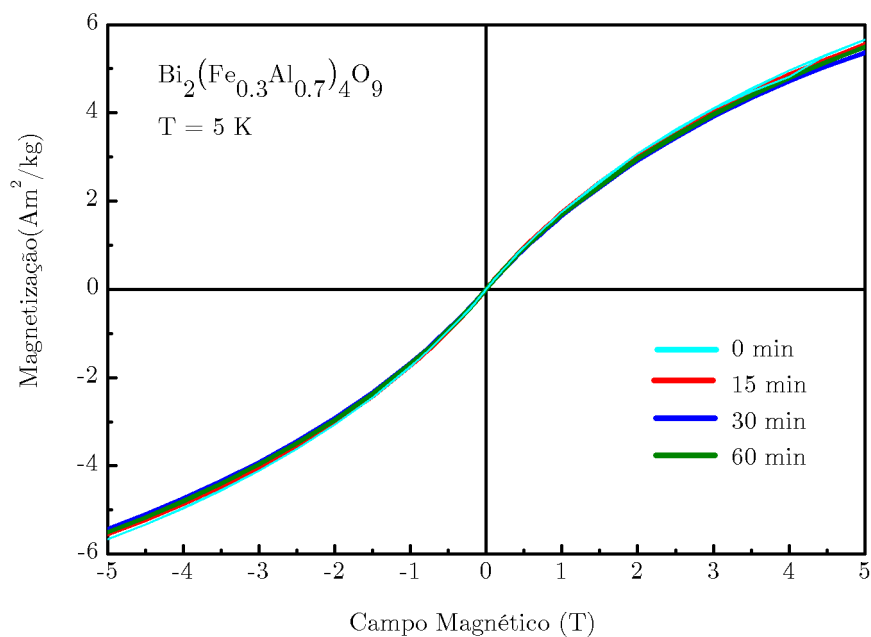


Figura B.10: Grafico de Magnetização por campo magnético aplicado da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,3$ remoída por vários tempos.

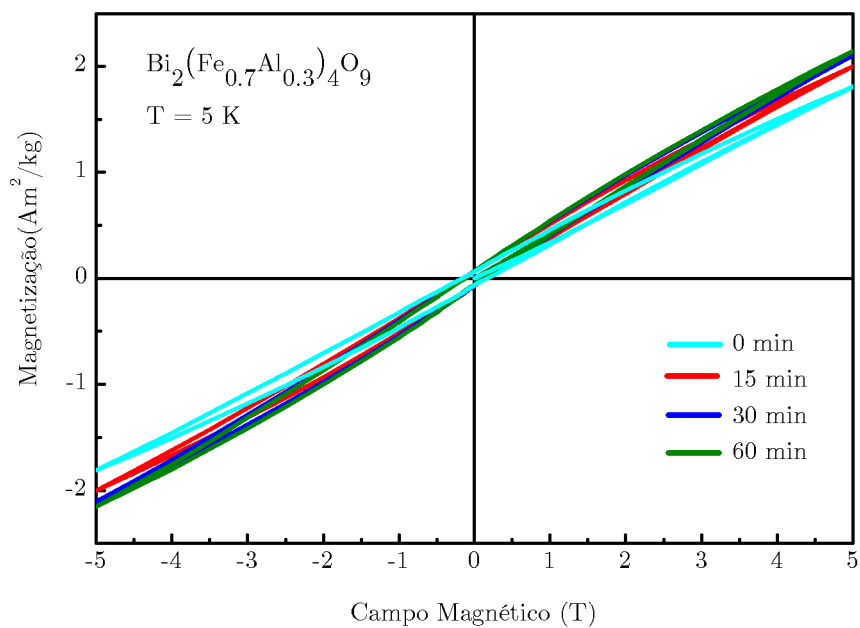


Figura B.11: Grafico de Magnetização por campo magnético aplicado da mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,7$ remoída por vários tempos.

Apêndice C

Trajetória Acadêmica

C.1 Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

- DARIN, G. ; RIELLA, H. ; SANTIAGO, R. T. ; SILVA, K. L. . CRYSTALLOGRAPHY STUDIES OF THE DISORDERED $\text{GD}_6\text{UO}_{12}$ δ PHASE PREPARED BY A COMBINED MECHANOCHEMICAL THERMAL METHOD. In: European Research Reactor Conference, 2020, Helsinki. research reactor technology and management, 2020.
- FABIAN, M ; SANTIAGO, RAFAEL T.; SILVA, K. L. ; NINA, ; SEPELÁK, V; ONE-STEP SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE OXIDE WITH UNUSUAL PHYSICS PROPERTIES. MULLITE-TYPE SOLID SOLUTIONS SYNTHETIZED VIA MECHANOCHEMICAL/THERMAL TREATMENT.. In III International Scientific Conference "Material Science. Nonequilibrium Phase Transformation". BULGARIA: INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD, 2017. P. 38-40.

C.2 Participação em Eventos Durante o Doutorado

- XVIII Brazilian MRS Meeting. Magnetic properties study in Iron Based Mullite System $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$). 2019. (Congresso).



Local structure analysis of $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ mullite-type solid solutions synthesized via combination of ball milling and thermal treatment

Rafael T. Santiago^a, Martin Fabián^{a,b,c,*}, Vladimír Šepelák^{b,c,e}, Luiz F. Cotica^a, Ivair A. Santos^a, Carla C.F. Machado^d, Horst Hahn^c, Klaus D. Becker^e, Klebson L. da Silva^{a,c,e,**}

^a State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Brazil

^b Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 04001, Košice, Slovakia

^c Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^d Federal Technological University of Paraná, Av. Alberto Carazzai, 1640, 86300-000, Cornélio Procopio, Brazil

^e Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Braunschweig University of Technology, Rebenring 56, 38106, Braunschweig, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Mullite-type solid solution
Bismuth-bearing complex oxide
Rietveld analysis
Mössbauer spectroscopy

ABSTRACT

Mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ solid solutions, with $0.1 \leq x \leq 0.9$, have been synthesized by a combination of mechanical and thermal treatments of a $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stoichiometric mixture. The microstructure of the as-prepared materials on the long-range and local atomic scales was investigated by X-ray diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, respectively. The XRD data analysis revealed in all cases linear dependence of the lattice parameters related on x . Due to the ability of the applied Mössbauer spectroscopy to probe the local environment of Fe cations, the local structural disorder in investigated solid solutions is provided. It was shown that the presence of Fe^{3+} cations in octahedral sites of the orthorhombic structure causes a local distortion of polyhedra in the material. The preferential occupation of Fe in octahedral site was revealed. Detailed quantitative information on both the cation distribution and the bond lengths provided is discussed in relation to the derived hyperfine parameters.

1. Introduction

In recent years, mullite-structured bismuth-bearing complex oxides with the general formula $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} and Al^{3+}) and their substituted derivatives of the type $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ (e.g., $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$) have become attractive subjects in materials research and applications [1]. This is due to attractive mechanical properties at high temperatures [2–4], ion conductivity for SOFC electrolytes [5] and optical properties, due to its birefringence and high emission in the infrared region [6–8], among other reasons [9]. As shown in Fig. 1, their structure is characterized by columns of edge-sharing MO_6 octahedra parallel to the c axis, which are interconnected by double M_2O_7 tetrahedra. Tetrahedrally coordinated (T) and octahedrally coordinated (O) sites can accept both transition and main group metal cations [10].

It is well-known that functional properties and microstructure of complex oxides are closely related to the processes used for their preparation [11]. In fact, in recent years, several methods have been reported to synthesize bismuth-bearing complex oxides of the mullite structure. For example, Zha et al. [5], and more recently, Voll et al. [12] used a glycine-nitrate process to synthesize mullite-type compounds.

Giaquinta et al. [13] applied a conventional ceramic route to bismuth-bearing oxides, based on the annealing of stoichiometric amounts of oxides at 1123 K in air for two weeks with frequent grindings. Gesing et al. [14] reported on glycerine- and EDTA/citric acid synthesis methods. Pure [15] and doped [5] $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ samples have also been prepared by the combustion synthesis route using the glycine-nitrate process which was followed by high-temperature sintering at 1323–1363 K. In other powder syntheses of $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, annealing temperatures were used ranging between 1123 and 1273 K [16–18]. Moreover, it was shown that high performance mullite-type ceramics can be obtained by using high-energy ball milling [19–21].

In the present work, the synthesis of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_9$ solid solutions ($0.1 \leq x \leq 0.9$) is reported, which have been prepared by mechanical treatment of stoichiometric mixtures of the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precursors, followed by their annealing at reduced temperature (1073 K). Although a similar preparation method of mullite-type complex oxides has already been described in our previous work [1,22,23], it should be noted that a precise structural study of the above-mentioned solid solutions has not been performed yet. Based on our previous experience [22–25], the simultaneous use of diffraction

* Corresponding author. Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 04001, Košice, Slovakia.

** Corresponding author. State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Brazil.

E-mail addresses: fabianm@saske.sk (M. Fabián), lucenildodasilva@yahoo.com.br (K.L. da Silva).



m y ö y R u w s m
N s y y O U y h ₃ R s y w t y
f y u s u s c w u y w m u s
S s w c T ö y u f s y

**Klebson Lucenildo Da Silva^{1,2,3}, Rafael Santiago Trautwein¹, Rodolfo Bezerra Da Silva⁴,
Martin Fabián³, Erik Čížmár⁵, Mariia Holub⁵, Olha Skurikhina³, Marta Harničárová^{6,7},
Vladimír Gíрман⁵, Dirk Menzel⁸, Klaus Dieter Becker⁹, Horst Hahn² and Vladimír Šepelák^{2,7*}**

¹Ghsdup hqwr i Tkí vlf v- Væðn a qizhuw/ri i P dulaj - P dulaj - Eud lo ²lqvlyvln ri Rdgr vnf kqr ojí i- Ndlsykh lqvlyvln ri Zhf kqr ojí i- Hj j hqvlnq. Chr sr @vkdthq- J hup dáf - ³lqvlyvln ri J hr vnf kqf v- Væðn Df dghp í ri Vf lhaf hv- Nr šf h- Væðnd- ⁴Ghsdup hqwr i Tkí vlf v- l hghuoa qizhuw/ri i Ulr J udagh gr Rr uln- Rdvde Eud lo ⁵lqvlyvln ri Tkí vlf v- l df yow/ri Vf lhaf h- T/ M šfí un a qizhuw/ri- Nr šf h- Væðnd- ⁶l df yow/ri Hqj lghuaj - Væðn a qizhuw/ri i Dj lf yoyu- Rlvde- Væðnd- ⁷l df yow/ri Zhf kqr ojí i- Fr daj h ri Zhf kqr ojí dag Eyvlghvv lq Čhvn Eygémzlf h- Čhvn Eygémzlf h- F hf k Uhsyef- ⁸lqvlyvln ri Fr qghqhvj P dwnu Tkí vlf v- Eudyqvt kálj h qizhuw/ri i Zhf kqr ojí i- Eudyqvt kálj - J hup dáf - ⁹lqvlyvln ri Tkí vlf dddag Zkhr unlf dofKhp lvw- Eudyqvt kálj a qizhuw/ri i Zhf kqr ojí i- Eudyqvt kálj - J hup daj

OPEN ACCESS

Pl pni h :
I di Trywudq-
Fduqj lh Phoa q qzhuw/-
a qing Vvohv

cn p n l h :
 Gr y Qysdvy-
 a qlzhwlr i Gylveyij .Hvhq-
 J hup daj
 Vkhqj t ldaj ckry-
 Khp kr ov.chqwp Guhvghq.
 Ur vvahqj u- J hup daj
 Vklhqi ckr-
 lqghu Pr qj r dd a qlzhwlr- Fklqd

***Et wnwut sl nsi n:**
baɣlp ušshon
zaɣlp luvhshonCnɪwɣy

duni pery wni yts:
 Zklv dufi d á dv vyep lwhg wr
 Zklq Vr dg l l p v-
 d vhf wr q r i vkh mnyudo
 l ur gylhw lq P dñhukcy

cni npnl : 51 P dī 3132
Ai i nuynl : 21 Rr zhp ehu 3132
b hpnlonl : 13 Ghf hp ehu 3132

Egypt s:
Gd Vlat NO Zudyné hlq UV
Gd Vlat UE- I del q P- Člzp uH
Kr gye P- Vnyunklqd S- Kduqlč urz P-
I lup dq b- P hq hoG- Ehf nruNG-
Kokq K dqg Ššnbn b- 313G,
Vyssuhvvr q r i vkh Fíf o IgdoV/sq
Dudqj hp hqwq Ell hS3 Fdyvgh eí vkh
P hf kdqlč dč lqgyf hg Vmyf wudo
Glwv uir q dgg Lw Hihf wr q Pj ghvup /
I ur qv P dhuu @B 2: 2@B
gr IB21/55@0p dw/3132/: 2: 2@B

Föv r p||so)Föa₃+yk| snö k|oy|oyk|on l kmxv l sön v on mkw n ov snk+ r o|v ku
y|xnöövq xpk Föa₃, a. Qo₂a₃ v s |o/e| m |ku v kqwo snr y o|fivo- v x|yr xw qsnk
kwn m ov snkuy|x y o| sö xp r o kö.y|oyk|on Föa₃ k|o ö n sön ösvq i.|k n s p k m s w
|d s o m |o f i v o v o w + ⁵⁷Qo V ö d k o | ö y o m | x ö n x y - e c g T m v k q w o x v o | - o o m | x w
v s n x ö n x y k w n o w o | q n s y o | ö s o i . | k ö y o m | x ö n x y / T s | o o k w n r k r o ö | m | o
x p r o p || s o r s s ö r o u w q . | k w q n s x | s w | ö s w s i n k w u s o n Qo₆ x m k r o n | k + k w n r o
ö r x | . | k w q n s x | n o | n o p | v o n Qo₆ x m k r o n | k + l x v ö o z o w u - r o ö o | m | k u p k | o ö
| o ö u s v r o ö y y | o ö s w x p k ö y k n v x n l k o n m m x s n k u ö y s v k | | k w q o v o w s v r o v k o | s k u
f r o i k o | v k w p ö ö s ö u p | r o k y y o k | k w n o x p x w ö s v q ö y o m | k u n x v y x w o w s v r o ⁵⁷Qo
V ö d k o | ö y o m | v x p Föa₃ / f r o v k n | x ö n x y s n v k q w o s n l o r k s | x p r o v k o | s k u s
s v o | y o n k ö k ö y o | y x ö s s w x p p || x v k q w o s n k w n k w s p || x v k q w o s m x w | s s w ö s r k
l k | q o n x o | n s o f i o m k w n | o v k w o w v k q w o s k s w f k t s v q s v x k m x w r o k o | k q o y k | s n
ö s o x p r o kö.y|oyk|on Föa₃ yk| snö)~A: w w + o m o n s v q r o y s n k u y o | s n w q r x p
m m x s)~83 w w + l x r r o ö y y | o ö s w x p r o ö y s k u ö y s v ö | m | o s v r o v k o | s k u k w n s ö
y k | u p || x v k q w o s n l o r k s | k | o k | s o n x r o n | ö k u l k s n n s x | s w n k ö o n l
v o n m k w s n k u ö | o ö o n | s v q r o y | o y k | k s w y | x n o n | o /

dy w M ö uAt ö yAu u ws s s y y A yu s u y Af ts y yu u

[illegible]

m

1h . a e o₃

)b 1 735; 1h .

f 0 .

733FC s 1 735Qa 1 733C la e o₃)p 1



Dpougout rjt ut bwbjrbcrng bua eijgoegSjsgeu

Ni{x t gr ul S { i rkgx R gzkxgry

lpvsobni pn gr bhgC /grngwjs/epn :rpebug:loven bu



Wuxz ius s { t agzaut

Hoyuxj kxkj Kj₉[T₄₅₀ Š ōzn znk i gzaat gt zoyōk j klki zy vxkvgxkj h©g i us hōt kj s ki ngt ui nks ā gr znkxs gr s knuj



K1Hgxt ^g/ O1M gq{ s ^g/ V1K1Wgt zgm^h/ OP1Hg Wt}g^{h/i/j/} / P11G zā g^h/ R 1Jgho t ⁱ/
N } gr i kq^{k/l/} / L 1L gnt ^{j/} / 1 flkvkr q^{i/j/k}

^g Rx f d h d u d a g F q h u j ā T h v d u f k K q w h a v h - I S F R D R F R . U S - 1 6 6 1 9 . 1 1 1 U r S d x a - C u d ā l o

^h S k ā v f v E h s d u p h q w U d v h b q l y h u l v ā r i P d u l a j - 9 8 1 3 1 . : 1 1 P d u l a j - C u d ā l o

ⁱ K q w h a v h r i l h r v d f k q l f v - U r y d n B f d g h p ā r i U f l h a f h v - 1 5 1 1 2 - M f l f h - U r y d n l d

^j K q w h a v h r i R ā d q r v d f k q r ā j ā - M l u a u x k h K q w h a v h r i a h f k q r ā j ā - 8 7 4 5 5 - F j j h q w d l q . N r s r a g v k d i h q - I h u p d ā q

^k G ā f x a ā r i a h f k q r ā j ā - D r ā j h r i a h f k q r ā j ā d a g C x v l q h v l q D h v C x g h m y l f h - 4 8 1 1 2 D h v C x g h m y l f h - D ā h f k T h s x e d f

^l G ā f x a ā r i F a j l q h u l a j - U r y d n b q l y h u l v ā r i B j ā f x a u h - : 5 : 8 7 R l w d - U r y d n l d

B S L E N F L O I R

Bu f d h k l w u ā A
Vki kōkj 57 S u } k s h k x 5353
V k } o k j 48 J k h x { g x © 5354
E i i k v z k j 49 J k h x { g x © 5354
E } g a g h r i k u t r ā k 53 J k h x { g x © 5354

M ā z r u g v A
K j 9 [T 4 5
G z a u t g t z o y ō k j o u x j k x
T - ō n k t j k i d t i ©
R k i n g t u i n k s o y z a ©
V d z } k j x k t k s k t z

B C T S B E

Xnk y©t znkyoy ul znk xnus hunkj xgr Kj₉[T₄₅₀ o y xkvuxz kj } g s ki ngt ui nks ā gr vxui kyyā mul yzā d naus k z ā
xā Kj₅T₆ T₅ s o - z { xky gt j znkox y { h y k w { k t z g t t k g r ā n f V d z } k j x k t k s k t z u l b V H j g z g x k } k g r y z n g z z n k
g y ō v x k v g x k j s g z k o x g r k - n d h o y g x k s g x g h r i k j k m ā k u l i g z a u t g t z o y ō k j o u x j k x g t j u - ō n k t j k i d t i © X n k
y o s { r g z a u t y u l ā z k t y o z k y u l z n k y k ā i z k j b V H y { v k o g z z ā k x k i z a u t y g x k v k o l u x s k j l u x r o s ā t m y z g z k y u l
K j 9 [T 4 5 0 Š ō z n ō y s u y z k - z k s k j k m ā k k y u l z n k i g z a u t g t z o y ō k j o u x j k o d T t z n k h g y o y u l z n k k y z a s g z k j
h u t j r k t n z n y ā i g t h k y z g z k j z n g z j o y z u z k j n k u s k z ā © u l y z ā i z { x g r { t ō y ā z n k s g z k o x g r o y g i u t y k w { k t i k
u l ō y x k a g z } k r © r g x n k u - ō n k t j k i d t i ©

5354 I ryk} d x F 11 E n r x m n z y x k y k o j k j 1

Xnkox o y i u t z ā { u { y ā z k o x y ā n g j u r ā d s { x g t g z k / K j 9 [T 4 5 /
h k i g { y k u l ō y g v v n ā g z a u t y / y { i n g y s g z k o x g r l u x t { i r k g x l { k r l u x s y
g t j t { i r k g x Š g y z ā s u h o r ā g z a u t e 4 f 1 K j 9 [T 4 5 i x ō y z g m ā k y ā g
x n u s h u n k j x g r l u x s / Š n ā n o y x k r g z k j z u z n k { u x o z ā z v k y z ā i 0
z { x k Š ō z n y v g i k m ā u { v V 0 6 e 5 / 6 f 1 X n k s g z k o x g r ā i u x v u x g z k y K j 6 =
i g z a u t y u i i { v ā t m z n k n k t k x g r 4 ā y o z k y - a ā q u l l t u z g z a u t . Š ō z n
y k } k t ā u r j i u u x j ā g z a u t u l u - ō n k t ā u t y / g t j [9 = i g z a u t y u i i { v ā t
ā m 6 d y o z k y Š ō z n u i z g n k j x g r i u u x j ā g z a u t e 7 / 8 f 1 G u x k y v u t j ā m ā
z n k y z ā i z { x g r l u x s { r g u l z n o y i u s v u { t j ā h t x l d e u x p } r u g h u h g ,
w d h v / k s v n g y ā ā t m z n k y o z k u i i { v g t i © z g z n k g z a u s ā r k } k r / s g © h k
Š x o z k t g y i K j 9 ā 4 ā e f 6 d T 4 5 1 S u z k z n g z j k y v o z ā ō y j k i k v z ā k r © y o s 0
v r k y z ā i z { x k / K j 9 [T 4 5 k - n d h o y i u s v r k - j o u x j k o d m v n k t u s k t g
ā } u r } ā m z n k i g z a u t g t z o y ō k j k l k i z y g t j g t ā u t } g i g t i d y x g t j u s r ©
j o y z d h { z k j u } k x z n k y o z k y 1 M z n o y i g y k / z n k l u x s { r g u l z n k s g z k 0
x g r s g © h k k - v x k y k j g y i K j 9 0 [ā 4 ā e f 4 0 K j f 6 d T 4 5 0 1 L k d k / z n k
y o s h u r x k v x k y k t z y z n k l x g i z a u t u l { x g t d s i g z a u t y n u i g z k j g z 4 ā
y o z k y g t j o y v k h r š ā j h q g h f l h q ā s d u d p h v u l M z n k l { n © j o u x 0
j k o k j x n u s h u n k j x g r y z g z Š ō z n z n k x g t j u s j o y z d h { z a u t u l i g z a u t y
- - 9 2 . / z n k y z ā i z { x g r l u x s { r g u l z n k s g z k o x g r s g © h k Š x o z k t g y
i K j 6 9 2 [9 2 ā 4 ā e f 4 2 K j 9 2 f 6 d T 4 5 0 1 S u z k z n g z z n o y y z g z k o y k t z o d k r © n ©

vuzn k z ā g r u t k x k v x k y k t z ā m z n k i g z a u t i u t n ā x g z a u t Š ō z n z n k s g - 0
ā s { s i u t n ā x g z a u t g r k t z a u v ā E y g x k y { r z u l z n k l u x s g z a u t u l z n k
i g z a u t g t z o y ō k j k l k i z y g t j g t ā u t J x k t q k r j k l k i z y / z n k x n u s h u n k j x g r
y o s s k z ā © u l z n k u x j k o k j K j 9 [T 4 5 v n g y k k } u r } k y ā l g } u x u l i { h ā
y o s s k z ā © Š n ā n o y x k l k o x k j g y g j o u x j k o k j { u x o z ā v n g y k e 7 / 9 f 1
M o y Š g k r © g v v x k i g z k j z n g z z n k v k l u x s g t i k u l K j 9 [T 4 5 o y
i n u y k r © x k r g z k j z u z n k Š g o y ā Š n ā n ā ō o y v x u i k y y k j 1 X n k i u t } k t 0
z a u t g r s { r z ā y z k v y y u r j y z g z k y o t z n k y o y u l z n o y s g z k o x g r ā } u r } k y
n k g z ā m u l v x k y k j v k n k z y u l x k g i z g t z y - h f j // K j 5 T 6 g t j [T 5 . g z
z k s v k o g z ā x k y g h u } k 4 : 3 3 O ā g o k l u x g n u t m v k o x a j - y u s k z ā k y
s g t © j g o y . / l u m u š k j h © m ā t j ā n ā x k v k n k z o y ā m g t j l { x z n k x v x u 0
n u t n k j x k y ā z ā ā t n ā g t j / t g n o y n u š i u u r ā m z u x u s z k s v k o g z ā x k
r g y z ā m y k } k o x g r j g o y e 7 / : 4 3 f 1 J g x a u { y Š k z - y u r } z a u t . i n k s o y z ā ©
h g y k j s { r z ā y z k v y x u { z k y ā } u r } ā m g i u s h { y z a u t s k z n u j n g } k g r y u
h k k t j k } k r u v k j z u y ā z n k y ā k K j 9 [T 4 5 e 4 / 6 / 4 4 4 7 f 1 L u š k } k o y s u y z
u l z n k y u r } z a u t i n k s o y z ā © h g y k j x u { z k y y z ā ā } u r } k i g r i ā g z a u t y / g r 0
z n u { n n g z x k r g z ā k r © n u š k x z k s v k o g z ā x k y 1 R u x k u } k o y g r g x n k g s u { t z
u l n g y k y k } u r } k j j { x ā m z n k i u s h { y z a u t x k g i z a u t i g t r k g y z u z n k
l u x s g z a u t u l g n o m r © v u x u { y v x u j { i z x g z n k x z n g t i u s v g i z k j u t k 1
J u x { t g z k r o y { i n n { x j r k y i g t h k u } k o i u s k h © i n k s ā g r x k g i z a u t y
ā ā z g z k j u x g i i k r o x g z k j h © s k g t y u l s k i n g t ā g r l u x i k e 4 8 f 1 R k 0
i n g t ā g n © ā j { i k j i n k s o y z ā © - z n k y u ā i g n k j p h f k d q r f k h p l w ā u . n g y
x k i k t z ā h k k t ā k t z o k j h © M U E G g y u t k u l z n k z u v z k t k s k x n ā m

Guxk y v u t j ā m g { z n u x l

F . p d l o d g g i h w A r { i k t o j u j g y o r } g D @ g n u u 1 u s t x - O P 1 H g W t } g . 1

n z z y / B Z j u o l u x n 2 4 3 # 3 4 9 2 # i s g z 5 3 5 4 # 8 5 @ A 8

3355064482 5354 I ryk} d x F 11 E n r x m n z y x k y k o j k j 1

g

r l

h ptz z Šu u . /T ur U su zt Kpez p/
 dpvpu ep zpw f p uz /T p Kzu u l us u p t P Ppy

W

y A22t z1 w243148482 sy035406434

dusuz ut S 59/5354Bpssu ut H w 4; /5354B r zyut z ueu u ru 6/5354

e b hv x v z z2 z w 2wzv x z yz
 T 2)g 0.5S 0.5,4i 9)g Raz^{B+}. bv^{B+}, v z z v zy w 2z z ww ö z
 x z y x x v zx z v 3S v fi zX y x y v ö
 z v xv z zv zy v x zy T 2)g 0.5S 0.5,4i 9 w zv ö^AS
 v xv z xzv v z x z v xzv y^{fi} az g ww z zx 2
 x z 3 o z x xz v ö fi zX y x y v zy xv xzv z
 yzx zv x v z z öv v z v v zz z z ö xv zy v x y v zy
 z 3d vyy z xzv zx x x z y . mz zy v v z ö z
 s2v y övx yvv ö z v 2 z v zy v yz v zx z
 z v zy v. xv zy v. v y z z ö zy x v fi zX y xv
 x y v v z y zy3r yzx zv x v z z ö z . z
 v z v z z ö z xv zy v xzv z z zv v v z z yzx zv z ö
 z v zy v3o z vx x xwz v ö z 2z w v z
 x v vx z zy w nl pdW v z z 3 o z az2x v z z w v
 z övy v v öz v z v yv zv öz v z 3o z
 xzv z w z z v z v z v v y z x z x z fiz y
 yzx zv x v z z v w zy z zözx ö xv 3o z v z

Ag bá Š /R z u vZp usy w /Tp yuR z u v
 fusy w /: 9677 Lwwu uz 0u t ypw /Nu p /L0 pzA ptz z1u up G z1ut
 n o h u BR z u vZp usy w /Tp yuR z u vfusy w /: 9677
 Lwwu uz 0u t ypw /Nu p BKu p u vby z /epug zu z vVpzw /
 Vpzw /; :3530@3/l pzBp t R z u vNu usy z /e p Hsptu veszu su /37334/
 T šzu/e p z
 t u v BKu p u vby z /epug zu z vVpzw /Vpzw /; :3530
 @3/l pz
 n h f BR z u vby zp p t fyu u zp jyu z /l p sy uz w g zu z v
 fusy w /6; 439 l p sy uz w /Nu p
 l l BR z u vZp usy w /Tp yuR z u vfusy w /: 9677 Lwwu uz 0
 0u t ypw /Nu p

Edible coating with *Eugenia pyriformis* leaf extract to control enzymatic browning in fresh-cut apples

Cobertura cosmetível com extrato da folha de *Eugenia pyriformis* para controle do escurecimento enzimático de maçã minimamente processada

Cobertura comestible con extracto de hoja de *Eugenia pyriformis* para el control del pardeamiento enzimático de manzanas minimamente procesadas

Received: 12/01/2020 | Reviewed: 12/07/2020 | Accept: 12/10/2020 | Published: 12/13/2020

Lucas Henrique Maldonado da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8835-3868>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: lucasmaldonado7@gmail.com

Bianka da Rocha Saraiva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6575-9857>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: bianka_saraiva@hotmail.com

Ana Carolina Pelaes Vital

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6033-6898>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: ana_carolv@hotmail.com

Fernando Antônio Anjo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6886-0304>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: fernandoaanjo@hotmail.com

Rafael Santiago Trautwein

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5571-7856>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

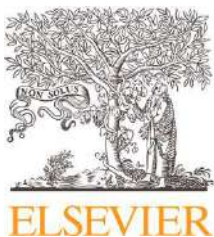
E-mail: rafaelttw@gmail.com

Klebson Lucenildo da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3449-8575>

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

E-mail: lucenildodasilva@yahoo.com.br



Dpougout rñt ut bwbjrbcrng bua djgogdgSjsgdu

HgŠg ai Fyckl

lpvsobmñ pn gr bhgC

/grngwjgs/dpn :rpdbug:ejc



HgŠg Eyšai sk

b0ygfj j dlygi šovu guj šnkyt vgugsfišai gs
j gšgzkšz vl wyki cyzvyz vl šnk Kj 9[T₄₅₀
wngzk wywikzzkj hfi i vt haukj
t kinguvinkt a gs šnkyt gs ywčškz



Kgzwgy Hgyau^g/ Okunv M gr Ct g^g/ Vglgks Yygčš^h kai Xgušggnv^h/
Oskhzvu Pčai kuoj v Hg Xoaš^{h/i/j/} / Pčō J kyugyj v G Šai g^h/
R gyšai Jgho uⁱ/ Ngu jgs i kr^{k/l}/ L vyzš L gnu^j/ j sgj at y kwks r^{i/j/k}

^gTzgievesh Ksi vkš aiwēvgi Nvyz^{yi} ONUKT 3GT KT 1bUD4994B1444 b t Uezpt OFveárp^hUšwvwl iuevyr isyObyei dsrñi wñš tj S evñk OBA4641C44 S evñk OFveárpⁱNvyz^{yi} tj Mtyigl srgv0bpt "eo Egehir š tj bgrñs gi v0484450Pt rñi 0bpt "eora^jNvyz^{yi} tj Testyigl stpt kš0Pevpñzli Nvyz^{yi} tj cigl stpt kš0A: 7880Kkks vñi m1Ri tut phwējis OM vr esš^kLegz pš tj cigl stpt kš0Ct pñki tj cigl stpt kš esh Fz vñi wvñ Givō Fzhi rt "rñi 07A445 Givō Fzhi rt "rñi 0Gái gl ai uz fpg^lLegz pš tj Ks kñi i vñk 0bpt "eo dsrñi wñš tj Ekvrgz pz vi 0C8CA: Tñve 0bpt "eora

B S L E N F L O I R

Evyrñi l nñt všD

Vki kñkj 55 J khyčgyfi 5354

Vkáčkj @R gyñ 5354

Ei i kvškj 45 R gyñ 5354

Eágoğhsk vusñk 4@R gyñ 5354

Pi š " t vñvD

Kj 9[T₄₅

Vdššaksj yk ukt kuš

bVH

Ynkyt gs gugsfizə

R kinguvinkt əšyfi

B C T S B E

Ynk j gšgzkšz wykzkuškj nkyk gyk yksgškj šv šnk ykzkgyñ
wvwyk kuššškj āl mē vñi vñh Kj 9[T₄₅₀ " rñi yli geyñs esyññi
hijigyw uviuevñh fš e gtr fññh r iglestglir rñep yliv r
riylthē e4f1 Ynk j gšgzkšz ivt vskt kuš šnk ujañz e4f vu
šnk kllkiš vl šnk ivt haukj t kinguvinkt a gs šnkyt gs
wywikzzaum vl šnk zšvānort kšyā t oššcyk vl zvsj vyk0
i cyzvyz -6Kj₅T₆ - [T₅. vu šnk lvyt gšovu vl Kj 9[T₄₅₀
wngzk1 M šnə gyšai sk/ í k wvág k -o b0ygfj j dlygi šovu
-bVH. j gšg vl šnk 6Kj₅T₆ - [T₅ t oššcyk t oškj lvy 45 n/
-o šnk yk ukj bVH j gšg vl šnk uvu0t oškj 6Kj₅T₆ - [T₅
t oššcyk glšky guukgsaumgš 45@5 G lvy 6 n ai gaj guj -o
šnk šnkyt vnygāt kšyā guj j dlykuššgs šnkyt gs gugs0
fizə -YKOHYE. j gšg lvy uvu0t oškj guj t kinguā gssfi

HT Mv1 vññmugs gyšai skB 43 43492ññi t gš5354485@A8

Gvykzwwuj aumgčšnyv gšB Unfiza z Hkvgyš kuš Xšgš [uākyzōñi vl R gyaum/ @ 3530A33 R gyaum/ Fygš ai

Klir erpehhvi wDšai kuoj vj gzošgDfignvv1 vt 1hy -OP1Hg Xoaš. 1

nššwzB2j volvññ243 43492ññi dñ5354439A: 5

56850673A2 5354 Ynk Ečšnyvz1UChsčñkj hfi l škákdy Mi 1Ynə ə gu vwu gi i kzz gyšai sk Čuj ky šnk GG Fc0S G0S H šai kuzk
-nššwzB2j ykššai ki vt t vuzlvññšai kuzkzññi0ui 0uj 27 B2

CRYSTALLOGRAPHY STUDIES OF THE DISORDERED $\text{Gd}_6\text{UO}_{12-8}$ PHASE PREPARED BY A COMBINED MECHANOCHEMICAL-THERMAL METHOD

G. DARIN, K. IMAKUMA, H. G. RIELLA, E. URANO
Nuclear and Energy Research Institute, IPEN/CNEN-SP
05508-000 - São Paulo, Brazil

R.T. SANTIAGO, K.L. DA SILVA
Physics Department, State University of Maringá.
87020-900 - Maringá, Brazil

ABSTRACT

The synthesis of the rhombohedral $\text{Gd}_6\text{UO}_{12-8}$ is reported via mechanochemical processing of stoichiometric UO_2 and Gd_2O_3 mixtures and their subsequent annealing. The differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to identify the temperature of phase formation. A secondary samples (non-milled) was prepared without the mechanical pre-activation (high-energy ball milling) for comparison purposes with the milled samples (as-prepared material) and to study the influence of the mechanical ball milling in the final phase formation. In contrast with the non-milled samples, the milled samples presents single phase with no spurious or secondary phase. Additionally, the Rietveld refinement of XRD data reveals that the as-prepared material exhibits a remarkable degree of cation antisite disorder and oxygen deficiency. The simulations of intensities of the selected XRD superlattice reflections are performed for limiting states of $\text{Gd}_6\text{UO}_{12-8}$ with its most extreme degrees of the cation antisite disorder. On the basis of the estimated bond lengths it can be stated that distorted geometry of structural units in the material is a consequence of its relatively large oxygen deficiency.

1. Introduction

Rare earth elements have high fission yield among the fission products. In general, rare earth oxides are highly soluble in $\text{UO}_2(\text{s})$ and the compound with formula $\text{RE}_6\text{UO}_{12}(\text{s})$ also exists in RE-U-O system if the mole ratio of RE to uranium is 6:1, as reported in the literature [1, 3, 4]. The crystalline phase of these products exists in a rhombohedral form [5, 6], which is strictly related to the fluorite type structure [1]. The space group and the positional parameters of the atoms in hexagonal coordinates of La_6O_{12} [5] were used to generate the theoretical patterns for the three compounds (Dy, Gd, Eu) [1, 4]. Ho et al [7] proposed 9 structural models to describe how the gadolinium and uranium atoms are arranged in the crystal lattice under different atmosphere and sintering conditions. Previous investigations found the rhombohedral phase for RE=Y [8], RE=Eu [9], RE=La [10], RE= Dy and RE=Gd [11] using different preparation methods. Mostly of recent research in this direction used chemical methods and high temperatures for a long period. In our work, for the first time, it was used mechanical ball milling method for preparation which increases the diffusion of solubility between UO_2 and Gd_2O_3 given us not only high diffusion but also decreasing time and temperature preparation. The fastest route [6] has twice as many steps as the simpler route [9]. On the other hand, the whole process can take up to three times the time. In table 1 is exposed to the parameters route, process steps, maximum temperature and time for the studies discussed previously.

ONE-STEP SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE OXIDES WITH UNUSUAL PHYSICAL PROPERTIES. MULLITE-TYPE SOLID SOLUTIONS SYNTHESIZED VIA MECHANOCHEMICAL/THERMAL TREATMENT.

Fabián Martín¹, Santiago T. Rafael², Klebso L. Da Silva², Kostová Nina³, Šepelák Vladimír¹

¹Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Kosice, Slovakia, ²State University of Maringá, Maringá, Brazil,

³Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria

fabianm@saske.sk

Abstract: The one-step synthesis using high energy ball milling can be used in preparation of many complex/doped oxides. In this work we report, as an example, on synthesis and characterization of mullite-type solid solutions. Mullite type $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions with $0.1 \leq x \leq 1.0$, were synthesized by combination of mechanochemical and thermal treatments of the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ stoichiometric mixture. The microstructure of the as-prepared materials on the long-range and local atomic scales was investigated by X-ray diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, respectively.

Keywords: Mullite-type solid solution; Bismuth-bearing complex oxide; Rietveld analysis; Mössbauer spectroscopy

1. Introduction

In recent years, the mullite structured bismuth-bearing complex oxides with the general formula of $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} and Al^{3+}) and their substituted derivatives of the type $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ (e.g., $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$) have become attractive subjects in materials research and applications [1]. It is due to their high thermal stability, good creep resistance, low thermal conductivity, low thermal expansion, anionic conductivity, high emission in the infrared region, etc. [2]. As shown in Figure 1, their structure is characterized by columns of edge-sharing MO_6 octahedrons parallel to the c axis, which are interconnected by double M_2O_7 tetrahedrons. Tetrahedrally coordinated (T) and octahedrally coordinated [O] sites can accept both transition and main group metal cations [3].

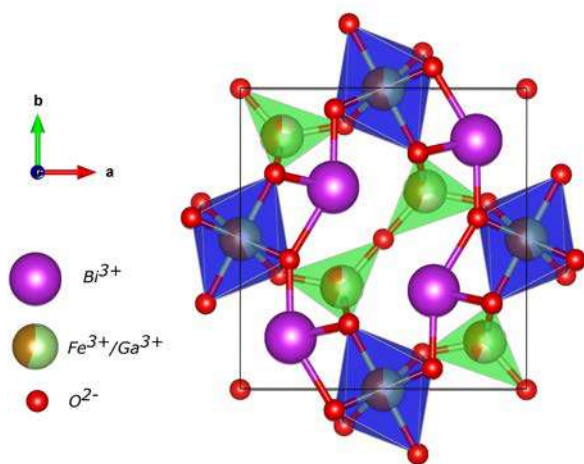


Fig. 1 Crystal structure of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$, $x = 0.5$.

It is well known that functional properties and microstructure of complex oxides are closely related to the processes used for their preparation [4]. In fact, in recent years, several methods have been reported to synthesize bismuth-bearing complex oxides with mullite structure. For example, *Zha et al.* [5] and more recently *Voll et al.* [6] used a glycine-nitrate process to synthesize mullite-type compounds. *Giaquinta et al.* [7] applied a conventional ceramic route to bismuth-bearing oxides, based on the annealing stoichiometric amounts of oxides at 1125 K in air for two weeks with frequent grindings. *Gesing et al.* [8] reported on glycerine- and the EDTA/citric acid synthesis method. In both cases samples were heated at 1023 K for several tens of hours. Pure [9] and doped [10] $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ samples were also prepared by the combustion synthesis route using the glycine-nitrate process and

followed by high-temperature annealing at 1323 – 1363 K. In another powder syntheses of $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, annealing temperatures in the range from 1123 K to 1273 K were used [11–13].

In this manuscript, the synthesis of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions ($0.1 \leq x \leq 1.0$) prepared by mechanochemical treatment of stoichiometric mixtures of the $\text{Bi}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ precursors, followed by their annealing at the reduced temperature (1073 K), is reported. Although the similar preparation method of mullite-type complex oxides has already been described in our previous work [1,14,15], it should be noted that the precise structural study of the above-mentioned solid solutions has not been performed yet. Based on our previous experience [see e.g., 4,16,17], the simultaneous use of diffraction techniques sensitive to medium- and long-range structural order, and spectroscopic methods, which make possible observations on a local atomic scale, is crucial to reveal structure of the as-synthesized complex oxides properly. In this work, information is provided on the local structure of the as-prepared $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) solid solutions, including coordinates of the atoms, the unit cell dimensions and the atom occupation factors derived from the Rietveld refinements of X-ray diffraction (XRD) data. Moreover, due to the ability of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy to reveal local environment of Fe nuclei, the effect of iron concentration on the variation in site occupancy, isomer shift and quadrupole splitting in $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions is also discussed.

2. Experimental material and method

$\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) solid solutions were prepared from the stoichiometric mixture of Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999 %), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.998 %) and Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99 %) powders by the mechanochemical/thermal synthesis using a high-energy planetary ball mill Pulverisette 6 (Fritsch, Germany). The precursors were milled for 3 h at 600 rpm in ambient atmosphere using the chamber (250 cm^3) with 22 balls (10 mm in diameter) both made of tungsten carbide. The ball-to-powder mass ratio was 22:1. After milling, the powdered mixture was calcined at 1073 K in air for 24 h.

XRD patterns were recorded with a PW 1820 X-ray diffractometer (Philips, Netherlands), operating in Bragg configuration, using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). XRD data were collected in the range of $10\text{--}80^\circ 2\theta$ with a step size of 0.02° and collection time of 5 s. Rietveld refinements of XRD data of the as-synthesized solid solutions were performed in *Pbam* space group with orthorhombic structure using *Fullprof* software [18]. The XRD line broadening was analyzed by refinement of regular pseudo-Voigt function parameters.

Referências Bibliográficas

- [1] A. A. Michalchuk, E. V. Boldyreva, A. M. Belenguer, F. Emmerling, and V. V. Boldyrev, “Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: What is in a name?,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, 5 2021.
- [2] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišcic, F. Grepioni, K. D. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, and D. C. Waddell, “Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 413–447, 12 2012.
- [3] V. Šepelák, S. Bégin-Colin, and G. L. Caër, “Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling,” *Dalton Transactions*, vol. 41, p. 11927, 2012.
- [4] S. Zha, J. Cheng, Y. Liu, X. Liu, and G. Meng, “Electrical properties of pure and sr-doped $\text{bi}_2\text{al}_4\text{o}_9$ ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 156, no. 1-2, pp. 197–200, 2003.
- [5] I. Bloom, M. Hash, J. Zebrowski, K. Myles, and M. Krumpelt, “Oxide-ion conductivity of bismuth aluminates,” *Solid State Ionics*, vol. 53, pp. 739–747, 1992.
- [6] I. Abrahams, A. Bush, G. Hawkes, and T. Nunes, “Structure and oxide ion conductivity mechanism in $\text{bi}_2\text{al}_4\text{o}_9$ by combined x-ray and high-resolution neutron powder diffraction and ^{27}al solid state nmr,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 147, no. 2, pp. 631–636, 1999.
- [7] J. B. Goodenough, “Oxide-ion electrolytes,” *Annual review of materials research*, vol. 33, no. 1, pp. 91–128, 2003.
- [8] G. Blasse and O. B. Ho, “On the luminescence of bismuth aluminate ($\text{bi}_2\text{al}_4\text{o}_9$),” *Journal of Luminescence*, vol. 21, no. 2, pp. 165–168, 1980.

- [9] V. Volkov and A. Egorysheva, “Photoluminescence in fast-response $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ oxide scintillators,” *Optical Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 273–277, 1996.
- [10] K. L. D. Silva, V. Šepelák, A. Paesano, F. J. Litterst, and K. D. Becker, “Structural studies of $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ solid solutions ($0.1 < x < 1.0$) prepared by a combined mechanochemical/thermal synthesis,” *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 636, pp. 1018–1025, 2010.
- [11] M. E. Castillo, V. V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, “Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO_3 nanopowders,” *Nanotechnology*, vol. 24, 8 2013.
- [12] T. J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, “Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 7, pp. 766–772, 3 2007.
- [13] K. D. Silva, V. Šepelák, A. Düvel, A. Paesano, H. Hahn, F. Litterst, P. Heitjans, and K. Becker, “Mechanochemical-thermal preparation and structural studies of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ solid solutions,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 1346–1352, 5 2011.
- [14] F. Bai, J. Wang, M. Wuttig, J. F. Li, N. Wang, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, L. E. Cross, and D. Viehland, “Destruction of spin cycloid in (111) c -oriented BiFeO_3 thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 1–3, 1 2005.
- [15] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, and J. Zhu, “Peculiar magnetism of BiFeO_3 nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific Reports*, vol. 3, 2013.
- [16] J. Landers, S. Salamon, M. E. Castillo, D. C. Lupascu, and H. Wende, “Mössbauer study of temperature-dependent cycloidal ordering in BiFeO_3 nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 6061–6065, 11 2014.
- [17] R. Mazumder, P. S. Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, and M. Raja, “Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 ,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007.

- [18] W. Li, F. Wang, G. Fu, Z. Ren, and G. Han, “Ferroelectric polarization induced selective growth of bifeo 3 nanocrystals with a remarkable ferromagnetism,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2019, pp. 1945–1950, 4 2019.
- [19] P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat, and S. Sanghi, “Crystal structure, dielectric and magnetic properties of gd doped bifeo3 multiferroics,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 550, pp. 414–419, 12 2018.
- [20] T. Wang, Q. Ma, and S. H. Song, “Highly enhanced magnetic properties of bifeo3 nanopowders by aliovalent element ba-zr co-doping,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 465, pp. 375–380, 11 2018.
- [21] V. Sharma, R. K. Ghosh, and B. K. Kuanr, “Investigation of room temperature ferromagnetism in transition metal doped bifeo3,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 31, 7 2019.
- [22] H. Xian, L. Tang, Z. Mao, J. Zhang, and X. Chen, “Bounded magnetic polarons induced enhanced magnetism in ca-doped bifeo3,” *Solid State Communications*, vol. 287, pp. 54–58, 1 2019.
- [23] E. L. Fertman, A. V. Fedorchenko, E. Čížmár, S. Vorobiov, A. Feher, Y. V. Radyush, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhnovich, A. Stanulis, A. R. Barron, D. D. Khalyavin, and A. N. Salak, “Magnetic diagram of the high-pressure stabilized multiferroic perovskites of the bife1-yscy3 series,” *Crystals*, vol. 10, pp. 1–10, 10 2020.
- [24] W. Xing, Y. Ma, Z. Ma, Y. Bai, J. Chen, and S. Zhao, “Improved ferroelectric and leakage current properties of er-doped bifeo thin films derived from structural transformation,” *Smart Materials and Structures*, vol. 23, p. 085030, jul 2014.
- [25] Y. Yang, I. C. Infante, B. Dkhil, and L. Bellaiche, “Strain effects on multiferroic bifeo3 films,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 16, no. 2, pp. 193–203, 2015. Multiferroic materials and heterostructures / Matériaux et hétérostructures multiferroïques.
- [26] G. Heinicke, H.-P. Hennig, E. Linke, U. Steinike, K.-P. Thiessen, and K. Meyer, “Tribochemistry akademie-verlag, berlin 1984 495 s., 329 abb., 106 tab. preis: 98, – m,” *Crystal Research and Technology*, vol. 19, pp. 1424–1424, 1984.

- [27] V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K.-D. Becker, and P. Heitjans, “Mechanochemical reactions and syntheses of oxides,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, p. 7507, 8 2013.
- [28] F. K. Urakaev and V. Boldyrev, “Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. theory,” *Powder Technology*, vol. 107, no. 1-2, pp. 93–107, 2000.
- [29] F. K. Urakaev and V. Boldyrev, “Calculation of the physicochemical parameters of mechanochemical reactors,” *Inorganic materials*, vol. 35, no. 2, pp. 189–196, 1999.
- [30] F. K. Urakaev and V. Boldyrev, “Formation of x-ray amorphous material during mechanical activation (by the example of nacl),” *Inorganic materials*, vol. 35, no. 3, pp. 302–305, 1999.
- [31] F. K. Urakaev and V. Boldyrev, “Kinetics of mechanochemical processes in grinding machines,” *Inorganic materials*, vol. 35, no. 4, pp. 405–412, 1999.
- [32] F. K. Urakaev and V. Boldyrev, “Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. applications of the theory. experiment,” *Powder Technology*, vol. 107, no. 3, pp. 197–206, 2000.
- [33] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1–184, 1 2001.
- [34] L. Takacs, “Self-sustaining reactions induced by ball milling,” *Progress in materials science*, vol. 47, no. 4, pp. 355–414, 2002.
- [35] C. Koch, “Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 5, no. 2, pp. 91–99, 2003.
- [36] F. Miani and F. Maurigh, “Mechanosynthesis of nanophase powders,” *Dekker encyclopedia of nanoscience and technology*, pp. 1787–1795, 2004.
- [37] P. Y. Butyagin and A. Streletskii, “The kinetics and energy balance of mechanochemical transformations,” *Physics of the Solid State*, vol. 47, no. 5, pp. 856–862, 2005.

- [38] C. K. Kajdas, “Importance of the triboemission process for tribochemical reaction,” *Tribology International*, vol. 38, no. 3, pp. 337–353, 2005.
- [39] P. Y. Butyagin, “From spontaneous dispersion to mechanical alloying,” *Colloid Journal*, vol. 68, no. 4, pp. 397–403, 2006.
- [40] A. Zolriasatein, A. Shokuhfar, F. Safari, and N. Abdi, “Comparative study of spex and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles,” *Micro and Nano Letters*, vol. 13, pp. 448–451, 4 2018.
- [41] A. Radlinski and A. Calka, “Mechanical alloying of high melting point intermetallics,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 134, pp. 1376–1379, 3 1991.
- [42] C. Suryanarayana, “Does a disordered γ -tial phase exist in mechanically alloyed tial powders?,” *Intermetallics*, vol. 3, no. 2, pp. 153–160, 1995.
- [43] V. Šepelák, I. Bergmann, S. Kipp, and K. D. Becker, “Nanocrystalline ferrites prepared by mechanical activation and mechanosynthesis,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 631, no. 6-7, pp. 993–1003, 2005.
- [44] V. Šepelák, I. Bergmann, S. Indris, A. Feldhoff, H. Hahn, K. D. Becker, C. P. Grey, and P. Heitjans, “High-resolution ^{27}Al mas nmr spectroscopic studies of the response of spinel aluminates to mechanical action,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 23, pp. 8332–8337, 2011.
- [45] E. Avvakumov, *Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies*.
- [46] V. V. Boldyrev, “Mechanochemistry and mechanical activation of solids,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 75, no. 3, p. 177, 2006.
- [47] N. A. Spaldin, S. wook Cheong, and R. Ramesh, “Multiferroics : Past , present , and future feature,” vol. 63, 2010.
- [48] M. Pooladi, I. Sharifi, and M. Behzadipour, “A review of the structure, magnetic and electrical properties of bismuth ferrite ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$),” *Ceramics International*, vol. 46, pp. 18453–18463, 2020.

- [49] D. Sando, A. Barthélémy, and M. Bibes, “Bifeo3 epitaxial thin films and devices: Past, present and future,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 26, 11 2014.
- [50] R. T. Santiago, M. Fabián, V. Šepelák, L. F. Cotica, I. A. Santos, C. C. Machado, H. Hahn, K. D. Becker, and K. L. da Silva, “Local structure analysis of bi2(ga1-xfex)4o9 mullite-type solid solutions synthesized via combination of ball milling and thermal treatment,” *Solid State Sciences*, vol. 82, pp. 106–110, 8 2018.
- [51] N. Niizeki and M. Wachi, “The crystal structures of bi 2 mn 4 o 10 , bi 2 al 4 o 9 and bi 2 fe 4 o 9,” *Bd*, vol. 127, pp. 173–187, 1968.
- [52] Z. V. Pchelkina and S. V. Streltsov, “Ab initio investigation of the exchange interactions in bi 2fe4o9: The cairo pentagonal lattice compound,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 88, 8 2013.
- [53] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, *Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory*, vol. 164. Springer Science & Business Media, 2011.
- [54] R. Moessner and A. P. Ramirez, “Geometrical frustration,” *Phys. Today*, vol. 59, no. 2, p. 24, 2006.
- [55] J. Richter, J. Schulenburg, and A. Honecker, *Quantum magnetism in two dimensions: From semi-classical Néel order to magnetic disorder*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [56] R. Moessner and S. L. Sondhi, “Ising models of quantum frustration,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 22, p. 224401, 2001.
- [57] N. Shamir, E. Gurewitz, and H. Shaked, “The magnetic structure of bi2fe4o9 - a neutron diffraction study,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 66–68, 1978.
- [58] D. Giaquinta, G. Papaefthymiou, and H.-C. zur Loye, “Structural and magnetic studies of bi2fe4-xalxo9,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 114, pp. 199–205, 1 1995.
- [59] M. Ashtar, G. S. Gong, Y. X. Gao, L. M. Xu, M. A. Marwat, Y. Q. Wang, S. L. Yuan, and Z. M. Tian, “Synthesis, structural, electrical and magnetic properties of bi2 fe4-x gax o9,” *Ceramics International*, vol. 45, pp. 10236–10242, 6 2019.

- [60] R. T. Santiago, *Caracterização e Análise Estrutural, Magnética e Hiperfina da Mullita $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$* . PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [61] X. Tang, J. Dai, X. Zhu, L. Yin, R. Ang, W. Song, Z. Yang, Y. Sun, and R. Zhang, “Individual-layer thickness effects on the preferred c-axis-oriented $BiFeO_3$ films by chemical solution deposition,” *Journal of the American Ceramic Society*, Feb. 2010.
- [62] K. L. D. Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano, A. Düvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker, and V. Šepelák, “Mechanosynthesized $bifeo_3$ nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 7209–7217, 4 2011.
- [63] A. J. Mincache, *Estudos de Propriedades Ferroicas e Multiferroicas em Cerâmicas Baseadas no $BiFeO_3$* . PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2018.
- [64] G. H. Perin, *Estudos ab initio e de Estrutura Eletrônica do Sistema Multiferroico $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$* . PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [65] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2463–2485, June 2009.
- [66] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, “Electric-field-induced spin flop in $bifeo_3$ single crystals at room temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 100, June 2008.
- [67] K. L. D. Silva, C. F. MacHado, M. Fabián, M. Harničárová, J. Valíček, H. Hahn, and V. Šepelák, “A local distortion of polyhedra in the novel chromium doped mullite-type bismuth ferrite $bi_2(crxfe_{1-x})_4o_9$,” *Materials Letters*, vol. 161, pp. 488–490, 2015.
- [68] J. Rodriguez-Carvajal, “Fullprof, version 2.4.6, ill grenoble, grenoble, france,,” 1993.
- [69] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, 12 2011.
- [70] K. Lagarec and D. G. Rancourt, “Recoil, mössbauer spectral analysis software for windows (version 1.0),” *Department of Physics, University of Ottawa, Canada*, 1998.

- [71] Z. Zhang, P. Wu, L. Chen, and J. Wang, “Density functional theory plus u study of vacancy formations in bismuth ferrite,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 23, p. 232906, 2010.
- [72] Y. Wang, P. Wisesa, A. Balasubramanian, S. Dwaraknath, and T. Mueller, “Rapid generation of optimal generalized monkhorst-pack grids,” *Computational Materials Science*, vol. 187, p. 110100, 2021.
- [73] K. L. D. Silva, V. Šepelák, A. Düvel, A. Paesano, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, and K. D. Becker, “Mechanochemicalthermal preparation and structural studies of mullite-type $Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9$ solid solutions,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 1346–1352, 5 2011.
- [74] M. Edén, *^{27}Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses*, vol. 86. Academic Press Inc., 12 2015.
- [75] A. Düvel, E. Romanova, M. Sharifi, D. Freude, M. Wark, P. Heitjans, and M. Wilkening, “Mechanically induced phase transformation of $\gamma-Al_2O_3$ into $\alpha-Al_2O_3$. access to structurally disordered $\gamma-Al_2O_3$ with a controllable amount of pentacoordinated al sites,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 22770–22780, 11 2011.
- [76] S. Breuer, V. Pregartner, S. Lunghammer, and H. M. Wilkening, “Dispersed solid conductors: Fast interfacial li-ion dynamics in nanostructured LiF and LiF $\alpha-Al_2O_3$ composites,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 5222–5230, 3 2019.
- [77] T. Charpentier, K. Okhotnikov, A. N. Novikov, L. Hennet, H. E. Fischer, D. R. Neuville, and P. Florian, “Structure of strontium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulation, neutron diffraction, and nuclear magnetic resonance studies,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, pp. 9567–9583, 10 2018.
- [78] R. A. Brand, J. Pelloth, F. Hippert, and Y. Calvayrac, “Correlations in the electronic properties of AlCuFe quasicrystals and high-order approximants: ^{57}Fe mössbauer, and ^{27}Al and ^{65}Cu nuclear magnetic resonance studies,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, pp. 7523–7543, 1999.
- [79] F. Menil, “Systematic trends of the ^{57}Fe mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the

- inductive effect of the competing bond T-X (Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge),” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, pp. 763–789, 1 1985.
- [80] D. P. Kozlenko, N. T. Dang, R. P. Madhogaria, L. T. Thao, S. E. Kichanov, N. Tran, D. T. Khan, N. Truong-Tho, T. L. Phan, B. W. Lee, B. N. Savenko, A. V. Rutkauskas, L. H. Khiem, H. B. Nguyen, T. A. Tran, T. Kmječ, J. Kohout, V. Chlan, and M. H. Phan, “Competing magnetic states in multiferroic BaYFeO₄: A high magnetic field study,” *Physical Review Materials*, vol. 5, 4 2021.
- [81] Z. M. Tian, S. L. Yuan, X. L. Wang, X. F. Zheng, S. Y. Yin, C. H. Wang, and L. Liu, “Size effect on magnetic and ferroelectric properties in bi₂ fe₄ o₉ multiferroic ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 2009.
- [82] A. Sahoo, M. Das, P. Mandal, and D. Bhattacharya, “Hydrothermal synthesis of bi₂fe₄o₉ nanochains and study of their multiferroic coupling,” *Materials Letters*, vol. 296, 8 2021.
- [83] S. M. Selbach, T. Tybell, M. A. Einarsrud, and T. Grande, “Size-dependent properties of multiferroic bifeo₃ nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 6478–6484, 12 2007.
- [84] F. S.-D. Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C. A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, and F. Pedro-García, “Enhanced ferromagnetic and electric properties of multiferroic bifeo₃ by doping with ca,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 824, 5 2020.
- [85] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, I. Bergmann, and K. D. Becker, “Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized mgfe₂o₄ prepared by a one-step mechanochemical route,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 3057–3067, 6 2006.
- [86] V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, S. J. Campbell, and K. D. Becker, “Nanocrystalline nickel ferrite, nife₂o₄: Mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 5026–5033, 4 2007.

- [87] V. Šepelák, K. D. Becker, I. Bergmann, S. Suzuki, S. Indris, A. Feldhoff, P. Heitjans, and C. P. Grey, “A one-step mechanochemical route to core-shell Ca_2SnO_4 nanoparticles followed by ^{119}Sn MAS NMR and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 2518–2524, 6 2009.
- [88] V. M. Gaikwad and S. A. Acharya, “Investigation on magnetic behaviour of BiFeO_3 : Spin glass view point,” *Advanced Materials Letters*, vol. 5, pp. 157–160, 2 2014.
- [89] R. P. Madhugaria, R. Das, E. M. Clements, V. Kalappattil, M. H. Phan, H. Srikanth, N. T. Dang, D. P. Kozlenko, and N. S. Bingham, “Evidence of long-range ferromagnetic order and spin frustration effects in the double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$,” *Physical Review B*, vol. 99, 3 2019.
- [90] W. Mao, X. Wang, L. Chu, Y. Zhu, Q. Wang, J. Zhang, J. Yang, X. Li, and W. Huang, “Simultaneous enhancement of magnetic and ferroelectric properties in Dy and Cr co-doped BiFeO_3 nanoparticles,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 6399–6405, 2016.
- [91] C. H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, and J. Seidel, “Doping BiFeO_3 : Approaches and enhanced functionality,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 15953–15962, 12 2012.
- [92] D. Albrecht, S. Lisenkov, W. Ren, D. Rahmedov, I. A. Kornev, and L. Bellaiche, “Ferromagnetism in multiferroic BiFeO_3 films: A first-principles-based study,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, 4 2010.
- [93] A. V. Pinheiro, R. B. da Silva, M. A. Morales, E. D. S. Filho, and J. M. Soares, “Exchange bias and superspin glass behavior in nanostructured CoFe_2O_4 -Ag composites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 497, 3 2020.
- [94] H. Wang, Y. Zheng, M. Q. Cai, H. Huang, and H. L. Chan, “First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO_3 ,” *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 641–644, 4 2009.
- [95] T. Higuchi, Y. S. Liu, P. Yao, P. A. Glans, J. Guo, C. Chang, Z. Wu, W. Sakamoto, N. Itoh, T. Shimura, T. Yogo, and T. Hattori, “Electronic structure of multiferroic

- bifeo3 by resonant soft x-ray emission spectroscopy,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, 8 2008.
- [96] H. A. Bethe, “J. robert oppenheimer, 1904-1967,” 1968.
- [97] T. L. Gilbert, “Hohenberg-kohn theorem for nonlocal external potentials,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 6, p. 2111, 1975.
- [98] W. Kohn, “Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms,” *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 17, p. 3168, 1996.