



Bi_{0,95}X_{0,05}FeO₃ (X=La, Er, Sc e Nd) sintetizado em condições metaestáveis: Um estudo de Propriedades Estruturais, Magnéticas e Dielétricas

Acadêmico: Roger Carvalho Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

15 de maio de 2024



*Bi*_{0,95}*X*_{0,05}*FeO*₃ (X=La, Er, Sc e Nd) sintetizado em condições metaestáveis: Um estudo de Propriedades Estruturais, Magnéticas e Dielétricas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física

Acadêmico: Roger Carvalho Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

15 de maio de 2024

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

O48b

Oliveira, Roger Carvalho

Bi_{0,95}X_{0,05}FeO₃ (X=La, Er, Sc e Nd) sintetizado em condições metaestáveis : um estudo de propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas / Roger Carvalho Oliveira. -- Maringá, PR, 2024.

172 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Ferrita de Bismuto. 2. Spark Plasma Sintering. 3. Criomoagem. 4. Espectroscopia de Mössbauer. I. Dias, Gustavo Sanguino, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Rosana de Souza Costa de Oliveira - 9/1366

ROGER CARVALHO OLIVEIRA

$Bi_{0,95}X_{0,05}FeO_3$ (X=La, Er, Sc e Nd) SINTETIZADO EM CONDIÇÕES METAESTÁVEIS:
UM ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E DIELÉTRICAS

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

Aprovado em: Maringá, 15 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. José Antônio Eiras
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR

Pesquisador Dr. Luiz Gustavo Davanese da Silveira
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Prof. Dr. Antônio Medina Neto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Maurício Custódio de Melo
Universidade Estadual de Maringá – UEM

"You can never know everything, and part of what you know is always wrong. Perhaps even the most important part. A portion of wisdom lies in knowing that. A portion of courage lies in going on anyway."

Robert Jordan, *Winter's Heart*

Resumo

Nesta tese, exploramos a síntese e propriedades físicas de amostras de BiFeO_3 (BFO) e suas variantes dopadas com lantânio (La), érbio (Er), escândio (Sc) e neodímio (Nd), com foco na compreensão dos efeitos das diferentes etapas de síntese (*fast-firing*, criomoagem, *Spark Plasma Sintering* (SPS) e *annealing*) nas características estruturais, magnéticas e elétricas do BFO. Por meio da combinação desses tratamentos, conseguimos produzir amostras predominantemente monofásicas, observando variações significativas nas propriedades dielétricas e magnéticas, como o aumento de até 800% na constante dielétrica e a transição do comportamento antiferromagnético para ferromagnético fraco, com aumentos notáveis na magnetização remanescente e na magnetização a 15 kOe nas amostras dopadas. A análise de espectroscopia Mössbauer indicou a predominância de íons Fe^{3+} , sugerindo a ausência de vacâncias de oxigênio após o processo de SPS e a estabilidade da valência dos íons de ferro, o que é crucial para compreender as interações elétricas no material. Além disso, o processo de *annealing* promoveu um relaxamento dos defeitos, impactando as propriedades dielétricas das amostras. Este estudo não apenas avança no conhecimento científico sobre o BFO e suas variantes dopadas, mas também destaca seu potencial em tecnologias futuras, abrindo perspectivas valiosas para a otimização das propriedades dielétricas e magnéticas do BFO, sublinhando sua importância para inovações tecnológicas futuras.

Palavras chaves: Ferrita de bismuto; Criomoagem; Mössbauer; *Spark Plasma Sintering*.

Abstract

In this thesis, we delve into the synthesis and physical properties of BiFeO_3 (BFO) samples and their variants doped with lanthanum (La), erbium (Er), scandium (Sc), and neodymium (Nd). The study's central focus is to understand the effects of different synthesis stages – fast-firing, cryomilling, Spark Plasma Sintering (SPS), and annealing – on the structural, magnetic, and electrical characteristics of BFO. By integrating these treatment processes, we successfully produced predominantly monophasic samples, witnessing substantial variations in dielectric and magnetic properties. Notably, after doping and annealing, the dielectric constant of the doped samples exhibited an increase of up to 800% compared to pure BFO, indicating a significant influence of treatment processes on the material's dielectric polarization. Regarding magnetic properties, we observed a transition from typical antiferromagnetic behavior to weak ferromagnetic, with substantial increases in remanent magnetization and magnetization at 15 kOe in the doped samples. Mössbauer spectroscopy analysis revealed the predominance of Fe^{3+} ions, suggesting a lack of oxygen vacancies post-SPS, thus indicating the iron ions' valency stability, essential for understanding the material's electrical interactions. Moreover, the annealing process facilitated defect relaxation, affecting the dielectric properties of the samples. This study not only advances scientific knowledge on BFO and its doped variants but also highlights the potential of these materials for future technological applications. The findings provide valuable insights for optimizing the dielectric and magnetic properties of BFO, underlining its significance for future technological innovations.

Keywords: Bismuth ferrite; Cryomilling; Mössbauer; Spark Plasma Sintering.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à minha família, e em especial à minha mãe, Lúcia, pelo amor incondicional, apoio constante e pelo exemplo de dedicação e perseverança que sempre me inspiraram ao longo desta jornada.

Quero expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, o Prof. Dr. Gustavo S. Dias, por sua orientação excepcional, sabedoria e paciência ao longo de todo o processo de pesquisa. Seus *insights* e conselhos foram inestimáveis, e sua dedicação ao meu desenvolvimento acadêmico foi verdadeiramente inspiradora.

Gostaria também de agradecer ao Prof. Dr. Maurício A. C. Melo por todo o auxílio e encorajamento que me proporcionou desde os primeiros passos na minha educação até o fim deste doutorado. Sua orientação ao longo dos anos foi fundamental para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos meus amigos, Marcos, Andreia e Larissa, quero agradecer pelo apoio moral inabalável, pelos momentos de descontração que me ajudaram a manter o equilíbrio e pela amizade verdadeira que iluminou os dias mais desafiadores desta jornada.

Agradeço também aos meus amigos de graduação e pós-graduação, Adriel, João e Eduardo, pelo apoio acadêmico e profissional durante essa jornada. Suas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, e estou grato por termos compartilhado essa experiência acadêmica.

Quero estender minha gratidão àqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho. Suas conversas, *insights* e colaborações enriqueceram minha pesquisa e ampliaram minha compreensão do assunto. A todos os colegas, professores e instituições que desempenharam um papel nessa jornada, meu sincero agradecimento.

Também gostaria de expressar minha profunda gratidão às agências de fomentos e laboratórios que contribuíram financeiramente para este trabalho: GDDM, IPKM, CAPES e COMCAP. Seu apoio financeiro foi fundamental para tornar possível a realização deste projeto e para o avanço da pesquisa acadêmica. Suas contribuições são altamente valorizadas e reconhecidas.

Por fim, desejo expressar minha profunda gratidão pela oportunidade de intercâmbio oferecida pelo Prof. Dr. Stefan Süllo. Essa experiência enriquecedora ampliou meus horizontes acadêmicos e culturais, proporcionando novas perspectivas e aprendizados valiosos.

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e a colaboração de tantas pessoas incríveis. Espero que meu trabalho possa retribuir de alguma forma o que recebi e contribuir para o avanço do conhecimento em nossa área e para a sociedade como um todo.

Muito obrigado a todos.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Agradecimentos	vi
Introdução	1
1 Revisão teórica	3
1.1 Mössbauer	3
1.1.1 Efeito Mössbauer	3
Fluorescência de ressonância nuclear	3
Energia de Recuo	5
Fator f	6
Efeito Doppler	7
1.2 Interações e Estruturas Magnéticas	8
1.2.1 Origem do Magnetismo	9
1.2.2 Ordenamentos magnéticos	11
Diamagnetismo	11
Paramagnetismo	12
Ferromagnetismo	12
Antiferromagnetismo	15
Ferrimagnetismo	16
1.2.3 Interações de troca	17
1.2.4 Ordenamentos espirais	21
1.3 Multiferróicos	22
2 A ferrita de bismuto - $BiFeO_3$ (BFO)	25
2.1 A ferrita de bismuto - BFO	25
2.1.1 Estrutura	28
2.1.2 Ferroeletricidade	29
2.1.3 Propriedades magnéticas do BFO	30
2.2 Dopagem da ferrita de bismuto	33
2.2.1 Érbio - Er	35
Propriedades Estruturais	35
Propriedades magnéticas	37
Propriedades elétricas	37
2.2.2 Escândio - Sc	39
Propriedades Estruturais	40

	Propriedades magnéticas	40
	Propriedades elétricas	40
2.2.3	Lantânio - La	41
	Propriedades Estruturais	41
	Propriedades magnéticas	41
	Propriedades elétricas	45
2.2.4	Neodímio - Nd	46
	Propriedades Estruturais	47
	Propriedades magnéticas	49
	Propriedades elétricas	49
2.2.5	Considerações Gerais	51
3	Técnicas Experimentais	55
3.1	Técnicas experimentais utilizadas na preparação das amostras	55
3.1.1	Moagem em altas energias - MAE	55
	O processo de moagem	56
	Moinho Planetário	57
	Parâmetros de Moagem	58
	Vaso e esferas de moagem	58
	Tamanho da esfera de moagem	58
	Velocidade de rotação	59
	Tempo de moagem	60
	Razão massa esfera-amostra	60
	Temperatura de moagem	60
3.1.2	O mecanismo de moagem	60
	Dúctil-Dúctil	61
	Dúctil-Quebradiço	62
	Quebradiço-Quebradiço	63
3.1.3	Criomogaem	63
3.1.4	Sinterização por <i>Fast Firing</i> - FF	64
3.1.5	<i>Spark Plasma Sintering</i> - SPS	65
	Influência da taxa de aquecimento	66
	Influência da pressão	67
	Influência da corrente DC	68
3.1.6	<i>Annealing</i> em atmosfera positiva de oxigênio	68
3.2	Técnicas utilizadas para a caracterização das amostras	69
3.2.1	Difração de Raios X - DRX	69
	Análise Scherrer	70
3.2.2	Densidade Relativa	72
3.2.3	Espectroscopia Mössbauer	73
	Deslocamento Isomérico	75
	Desdobramento Quadrupolar	78
	Interação magnética	81
3.2.4	Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - SQUID	82
3.2.5	Espectroscopia de impedância	83

4	Procedimentos experimentais	87
4.1	Síntese das amostras	87
4.1.1	Primeiro Estágio - <i>Fast Firing</i> (FF)	87
4.1.2	Segundo Estágio - Criomoagem	88
4.1.3	Terceiro Estágio - <i>Spark Plasma Sintering</i>	88
4.1.4	Quarto Estágio - <i>Annealing</i> em atmosfera positiva de oxigênio	88
4.2	Técnicas experimentais	89
4.2.1	Caracterizações Estruturais	89
	Medidas de densidade	89
	Difração de Raios X	89
	Espectroscopia Mössbauer	89
4.2.2	Caracterizações Magnéticas	90
	Magnetometria de amostra vibrante - SQUID	90
4.2.3	Caracterizações Elétricas	90
	Espectroscopia de impedância	90
5	Resultados e discussão	92
5.1	Caracterizações estruturais	92
5.1.1	Difração de Raios x	92
5.1.2	Espectroscopia Mössbauer	108
5.2	Caracterizações magnéticas	117
5.3	Caracterizações elétricas	126
6	Conclusões e perspectivas	134
A	Ajustes de Langevin	136
	Referências Bibliográficas	141

Lista de Figuras

1.1	Absorção de raios gama não ressonantes devido à perda de energia para recuo.	4
1.2	Emissão ressonante e livre de recuo de raios gama por uma matriz sólida e posterior absorção ressonante seguida da emissão de um fóton ou um elétron de conversão.	4
1.3	Efeito do recuo em um núcleo de massa m e energias resultantes.	5
1.4	Curvas de emissão e absorção e suas respectivas energias.	6
1.5	Representação gráfica da linha espectral de emissão modulada pelo efeito Doppler.	8
1.6	Representação da órbita de um elétron girando em torno de um núcleo.	9
1.7	Comportamento magnético característico de um material diamagnético, (a) os círculos vazios indicam a ausência de dipolos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.	11
1.8	Comportamento magnético característico de um material paramagnético, (a) orientação dos dipolos induzidos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.	13
1.9	Comportamento magnético característico de um material ferromagnético, (a) orientação dos dipolos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura	13
1.10	(a) Domínios magnéticos desalinhados e (b) alinhados na direção do campo aplicado sobre um material ferromagnético.	14
1.11	Comportamento característico de um material antiferromagnético. (a) ilustra o alinhamento antiparalelo, (b) o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) a magnetização resultante em função de um campo magnético externo.	15
1.12	Diferentes tipos de arranjos de <i>spin</i> em uma estrutura antiferromagnética.	16
1.13	Comportamento de um material ferrimagnético. (a) ilustra o alinhamento antiparalelo e (b) o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.	17
1.14	Esquema da interação de supertroca entre íons Mn^{2+} e O^{2-}	19
1.15	Representação da inclinação dos <i>spins</i> em um arranjo ferromagnetismo fraco.	20
1.16	A presença da interação Dzyalonsinskii-Moriya induz uma inclinação dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização resultante diferente de zero.	21
1.17	Ilustração esquemática de estruturas magnéticas (a) senoidal, (b) parafuso, (c) cicloidal e (d)-(e) cônicas, todas apresentam a mesma direção orientacional mas diferentes graus de ordenamento, adaptado de [1].	22

1.18	Esquema da interação entre diferentes tipos de ordenações ferróicas. O campo elétrico E (amarelo) controla a polarização P (amarelo), o campo magnético H (azul) controla a magnetização M (azul) e a tensão σ (vermelho) controla a deformação (vermelha). Em materiais multiferróicos pode ocorrer a interação entre duas ou mais ordens ferróicas, por exemplo, em um material magnetoeletrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P e um campo elétrico pode controlar a magnetização M (setas verdes).	23
2.1	(a) Célula unitária hexagonal incluindo seis formula unitária. (b) Célula unitária romboedral incluindo duas formulas unitária. (c) Célula unitária pseudocúbica incluindo uma formula unitária. A direção [111] na notação romboedral e pseudocúbica é a mesma da direção [001] na notação hexagonal. As setas amarelas (azuis) e verde representem o deslocamento dos cátions de Bi (Fe) e rotação do octaedro, respectivamente. (d) Célula unitária e vetores unitários nas notações hexagonal (preto), romboedral (vermelho) e pseudocúbico (azul).	26
2.2	Diagrama de fase do $BiFeO_3$	27
2.3	Deslocamento s e t do Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, ao longo do eixo [001]	29
2.4	Estrutura do α - $BiFeO_3$ (a), β - $BiFeO_3$ (b) e γ - $BiFeO_3$ (c).	30
2.5	Estrutura magnética do $BiFeO_3$	31
2.6	Caminho entre as ligações Fe-O-Fe e Fe-O-Fe-O-Fe para as interações de super-troca entre os PV e SV em um octaedro de FeO_6 distorcido. As linhas vermelhas e azuis representam as ligações Fe-O(1) e Fe-O(2) respectivamente.	32
2.7	Os vetores DM (setas pretas) para os vizinhos mais próximos no octaedro distorcido e parte do spin cicloide (setas vermelhas).	32
2.8	Refinamento Rietveld no intervalo de 31° - 33° de amostras de $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$	36
2.9	Curvas de histerese de polarização ferroelétrica versus campo elétrico (P vs.E) medidos à temperatura ambiente a 50 Hz para todas as amostras de $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ com $0,04 > x > 0,12$	38
2.10	Diagrama de fase estrutural do composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ em que R é uma fase romboédrica polar, O1 é um fase ortorrômbica não polar e O2 é uma fase ortorrômbica anti-polar.	42
2.11	Curvas de polarização de cerâmicas de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ medidas a temperatura ambiente à 20 Hz.	45
2.12	Padrão de raio-X (a) e magnificação em torno de 32° (b) de amostras de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$	47
2.13	Curvas de histerese magnética para amostras de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$	51
2.14	Correlação entre a pressão química (estrelas), concentração de dopante (relacionado com as transições de fase, representado por círculos, triângulos e quadrados) e diferença entre o raio iônico (histograma) de amostras de $Bi_{1-x}Re_xFeO_3$	53
2.15	Curvas de magnetização de pós cerâmicos de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ de (A) Sen et al. e (B) Zaleta et al., medidos a temperatura ambiente.	54
3.1	Representação esquemática do movimento das esferas e do vaso de moagem em um moinho de bolas planetário.	57
3.2	Estágios da moagem em alta energia.	62
3.3	Representação esquemática do aparato utilizado para a Sinterização por <i>Spark Plasma</i>	66

3.4	Feixe de raios X monocromático incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos de distância interplanar d , com um ângulo de incidência θ	70
3.5	Difratograma de raios X do pó cerâmico de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$	71
3.6	Larguras de picos de difração de raio X para as diferentes contribuições: (a) Pura, (b) Instrumental, (c) Tamanho de cristalito e (d) <i>Micro-strain</i>	71
3.7	Pico no espectro de raios gama causado pela absorção ressonante.	74
3.8	Representação ilustrativa dos níveis de energia nuclear e suas alterações.	76
3.9	Espectro Mössbauer destacando o deslocamento isomérico δ , que indica a mudança na energia de ressonância devido ao ambiente eletrônico do núcleo. O eixo vertical mostra a transmissão relativa e o eixo horizontal a velocidade da fonte, com o deslocamento positivo δ para a direita do centro.	76
3.10	Diagrama ilustrando o efeito da interação quadrupolar elétrica sobre os níveis de energia nuclear e a resultante divisão do espectro Mössbauer. O campo elétrico gradiente ΔE interage com o momento quadrupolar elétrico do núcleo (eQ), levando a uma separação dos níveis de energia para estados nucleares com momento angular $I = 3/2$ e $I = 1/2$. A inserção mostra o perfil do espectro Mössbauer com a divisão de energia ΔE_Q entre os subníveis, correspondente a diferentes orientações do gradiente de campo elétrico V_{zz}	80
3.11	Interação dipolo magnético resultando na divisão nuclear Zeeman dos níveis de energia e o espectro Mössbauer mostrando o respectivo sexteto.	81
3.12	Modelo circuital RLC.	85
3.13	Modelo circuital RLC mais CPE.	85
4.1	Esquema de decaimento simplificado de ^{57}Co , que decai via captura de elétrons (EC) para ^{57}Fe . O caminho de decaimento através do primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe , com estado de spin $I = 3/2$, fornece a radiação de 14,4 keV necessária para o experimento de Mössbauer.nm	90
5.1	Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio <i>fast-firing</i> e ampliação na região dos picos (012), (104) e (110).	94
5.2	Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio criomoagem e ampliação na região dos picos (012), (104) e (110).	95
5.3	Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio SPS e ampliação na região dos picos (012) e (024).	96
5.4	Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio <i>annealing</i> e ampliação na região dos picos (012) e (024).	97
5.5	Resultados da difração de raio X, com indicação dos planos cristalográficos da fase principal, para as diferentes amostras nos diferentes estágios de produção: <i>Fast-firing</i> (Preto), Criomoagem (Vermelho), <i>Spark Plasma Sintering</i> (Azul), <i>Annealing</i> (Rosa).	98
5.6	Raio iônico, na coordenação 8, dos átomos de Bi, Er, Sc, La e Nd. A linha preta é apenas um auxílio visual. Valores retirados de [2]	100
5.7	Tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i> das amostras dos estágios <i>fast-firing</i> e criomoagem.	101
5.8	Tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i> das amostras dos estágios SPS e <i>annealing</i>	102

5.9	Refinamento estrutural Rietveld para as amostras do estágio <i>fast-firing</i> . Os símbolos pretos são os pontos experimentais, a linha azul é o ajuste, a linha vermelha é o <i>background</i> , a linha cinza é a diferença e os símbolos laranjas são as posições <i>hkl</i> dos picos de difração.	104
5.10	Volume da célula unitária de todas as amostras do estágio <i>fast-firing</i> . A linha é apenas um guia visual.	105
5.11	(a) Distância das ligações, para todas as amostras do estágio <i>fast-firing</i> , de Fe-O(1), preto, Fe-O(2), vermelho, Bi-O(1), azul, e Bi-O(2), verde, as linhas são apenas guias visuais. (b) Ângulo das ligações de Fe-O-Fe para as amostras do estágio <i>fast-firing</i> , a linha é apenas um guia visual.	106
5.12	Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $BiFeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.	111
5.13	Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.	112
5.14	Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.	113
5.15	Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.	114
5.16	Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.	115
5.17	Histerese magnética para os diferentes estágios de preparação para as amostras de $Bi_{0,95}X_{0,05}FeO_3$ (X=La, Er, Nd, Sc) e $BiFeO_3$, obtidas à temperatura ambiente.	118
5.18	Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $BiFeO_3$	122
5.19	(a)-(c) Constante dielétrica em função da frequência e (b)-(d) tangente de perda em função da frequência para as amostras dos estágios SPS e <i>annealing</i> , medida em temperatura ambiente.	126
5.20	Constante dielétrica para as amostras de $BiFeO_3$ no estágio SPS (a) e <i>annealing</i> (c) e tangente de perda para as amostras de $BiFeO_3$ no estágio SPS (b) e <i>annealing</i> (d), em função da temperatura e frequência.	128
5.21	Constante dielétrica, em função da temperatura à 200 kHz, para as amostras de $BiFeO_3$ no estágio SPS (preto) e <i>annealing</i> (vermelho).	129
5.22	Impedância complexa normalizada (Z''), constante dielétrica complexa (ϵ''), módulo complexo (M'') e tangente de perda ($\tan \delta$) normalizada, em função da frequência para as amostras de $BiFeO_3$ no estágio SPS (a) e <i>annealing</i> (b). Todos os dados foram obtidos em 470 K.	130

5.23	Gráficos de Cole-Cole, em diferentes temperaturas e frequências (entre 80 Hz e 2 MHz), para as amostras de BiFeO_3 do estágio SPS (a) e <i>annealing</i> (b). As inserções mostram uma visão ampliada das curvas de alta temperatura para suas respectivas amostras.	131
5.24	Gráfico de Cole-Cole, a 470 K, para a amostra de BiFeO_3 no estágio SPS (preto) e <i>annealing</i> (vermelho). Os símbolos abertos são dados experimentais; as linhas são os resultados dos ajustes obtidos usando o circuito equivalente mostrado na inserção.	132
A.1	Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$	137
A.2	Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$	138
A.3	Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$	139
A.4	Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	140

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades estruturais de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$	35
2.2	Propriedades magnéticas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$	38
2.3	Propriedades elétricas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$	39
2.4	Propriedades magnéticas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	44
2.5	Propriedades elétricas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$	46
2.6	Propriedades estruturais de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	48
2.7	Propriedades magnéticas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	50
2.8	Propriedades elétricas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	52
3.1	Parâmetros recomendados para a utilização de diferentes vasos de moagem e quantidade de esferas.	58
5.1	Tamanho de cristalito e <i>micro-strain</i> para os diferentes estágios de preparação das amostras.	99
5.2	Fatores de qualidade dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de raio x para as amostras sintetizadas durante o estágio <i>fast-firing</i>	103
5.3	Densidade obtida pelo método de Arquimedes para todas as amostras cerâmicas sintetizadas nesse trabalho.	107
5.4	Parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer para todas as amostras de BiFeO_3 : Área dos subespectros de sexteto e dubleto (Área), Deslocamento Isomérico (IS), Divisão Quadrupolar (QS), Campo Hiperfino (B) e meia largura de linha ($\Gamma/2$).	108
5.5	Parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer para todas as amostras dopadas de BiFeO_3 : Área dos subespectros de sexteto e dubleto (Área), Deslocamento Isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar (QS), Campo Hiperfino (B) e largura de linha (Γ).	116
5.6	Configuração eletrônica e números quânticos L , S e J dos íon que ocupam o sítio A.	120
5.7	Parâmetros de ajuste de Lagevin para todas as amostras em suas diferentes etapas de preparação.	123
5.8	Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de Magnetização encontrados na literatura para diversas amostras: Magnetização (M), Magnetização Remanescente (M_r) e Campo Coercitivo (H_c).	124
5.9	Parâmetros das curvas de Magnetização para todas as amostras e em todos as etapas de preparação: Magnetização à 15 kOe (M_{15}), Magnetização Remanescente (M_r) e Campo Coercitivo (H_c).	125
5.10	Valores da constante dielétrica real (ϵ') e tangente de perda ($\tan \delta$), em diferentes frequências, para as amostras dos estágios SPS e <i>annealing</i>	127

5.11 Parâmetros Cole-Cole para todas as amostras: Resistência de Grão (R_G), Capacitância de Grão (C_G), Resistência de Contorno de Grão (R_{GB}) e Capacitância de Contorno de Grão (C_{GB}).	133
--	-----

Introdução

A Ciência dos Materiais, um campo em constante evolução, busca compreender e manipular a constituição e as propriedades dos materiais para desenvolver soluções inovadoras em diversas áreas. Dentro deste domínio, os materiais multifuncionais, particularmente os multiferroicos e magnetoelétricos, emergem como uma fronteira intrigante e promissora. Esses materiais, que exibem mais de uma propriedade ferroica (como ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade) simultaneamente, são particularmente atraentes por sua capacidade de responder a estímulos externos de maneira controlada, oferecendo aplicações potenciais em campos como eletrônica avançada, sensores e atuadores. A capacidade de alinhar e integrar diferentes propriedades ferroicas em um único material abre caminhos para inovações tecnológicas e aplicações práticas, desafiando os limites tradicionais da funcionalidade dos materiais.

No contexto dos materiais multifuncionais, a ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), representa um elemento chave no campo dos materiais multifuncionais devido às suas propriedades magnéticas e dielétricas únicas. Este material, pertencente à classe das perovskitas, destaca-se por exibir simultaneamente ferroelectricidade e antiferromagnetismo à temperatura ambiente, uma combinação rara que abre um leque de possibilidades em aplicações tecnológicas avançadas. A singularidade do BFO reside na sua estrutura cristalina distorcida, que facilita a coexistência de ordenamentos elétricos e magnéticos, tornando-o um candidato promissor para a próxima geração de dispositivos multifuncionais.

A importância do BiFeO_3 estende-se além de suas propriedades intrínsecas, englobando as perspectivas de suas aplicações em diversas áreas, como em dispositivos de memória de estado sólido, sensores eletromagnéticos e atuadores. A capacidade de manipular suas propriedades dielétricas e magnéticas por meio de dopagem iônica ou processos de engenharia oferece um vasto campo para exploração científica e inovação tecnológica. Essa flexibilidade na modificação de suas características abre um novo horizonte para o design de materiais com propriedades sob medida para aplicações específicas, abrindo caminho para avanços significativos em eletrônica, spintrônica e fotovoltaica.

Neste contexto, o desenvolvimento do presente trabalho é estruturado em cinco capítulos fundamentais. Iniciando com o Capítulo 1, uma revisão teórica é estabelecida, delineando os conhecimentos essenciais para a compreensão deste estudo. São explorados conceitos primordiais, como o efeito Mössbauer e a magnetização, que servem de alicerce para a análise dos resultados discutidos mais adiante.

Prosseguindo para o Capítulo 2, a pesquisa se concentra na ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), investigando suas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas. Este capítulo aprofunda-se na influência da substituição iônica nas características do BFO, aspecto vital para entender as nuances do material estudado.

Os Capítulos 3 e 4 seguem com uma descrição detalhada da teoria por trás das técnicas experimentais utilizadas e dos procedimentos experimentais, que são meticulosamente descritos. Estes capítulos são cruciais para a discussão dos resultados obtidos. Esses resultados são apresentados, por fim, no Capítulo 5. Neste, as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das amostras

são avaliadas em diversas etapas do processo de preparação, como o *Fast-Firing*, a criomoagem, o *Spark Plasma Sintering* e o *annealing*. Este capítulo é fundamental para compreender as implicações dos procedimentos experimentais nos resultados finais.

No cerne deste trabalho reside o objetivo de avançar na compreensão da Ferrita de Bismuto (BFO), tanto em sua forma pura quanto em variantes com substituição atômica (Er, Nd, Sc e La). A aspiração geral é sintetizar amostras monofásicas desses materiais e, por meio disso, investigar suas propriedades magnéticas e elétricas, tanto em pós quanto em cerâmicas. Este estudo não se limita apenas à fabricação desses compostos; ele se estende para investigar profundamente o impacto dos procedimentos de produção nas propriedades finais do material. Um aspecto crucial desta análise é entender como a pressão química, introduzida pelo íon substituto, influencia as propriedades emergentes, revelando correlações até então desconhecidas ou pouco exploradas.

De forma mais específica, a tese busca evidenciar a eficácia da criomoagem na introdução de uma grande quantidade de defeitos, como discordâncias, nos materiais à base de BFO. Além de verificar a continuidade da nanoestruturação nos corpos cerâmicos obtidos por *Sinterização por Spark Plasma* (SPS). Para corroborar essas observações, foi realizado uma caracterização estrutural detalhada, empregando análises de difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. A ideia é não apenas realizar as caracterizações estruturais desses materiais mas também correlacionar essas características estruturais com as propriedades magnéticas e elétricas investigadas, criando um quadro abrangente da influência desses processos de fabricação.

O foco destes esforços investigativos é tentar estabelecer uma ligação direta entre as propriedades observadas e a pressão química introduzida pelo íon substituto. Esta conexão pode revelar novas perspectivas sobre como pequenas mudanças na composição química podem levar a ajustes significativos nas propriedades dos materiais, promovendo novos *insights* para aplicações práticas e inovações tecnológicas, essenciais para o desenvolvimento futuro de materiais avançados.

Portanto, o estudo do BiFeO_3 e suas variantes dopadas é mais do que uma exploração acadêmica; é um passo em direção ao futuro da tecnologia de materiais. Por meio deste trabalho, buscamos não apenas compreender os fenômenos físicos subjacentes, mas também contribuir para a engenharia de materiais que podem, um dia, revolucionar a maneira como interagimos com a tecnologia em nosso dia a dia.

Capítulo 1

Revisão teórica

Este capítulo tem como objetivo apresentar os conhecimentos fundamentais necessários para a compreensão do trabalho apresentado nesta tese. Serão abordados temas essenciais, como o efeito Mössbauer e as interações e estruturas magnéticas, com o intuito de explorar os efeitos físicos relacionados. Essa introdução busca abranger o conhecimento necessário para a exploração dos resultados a serem abordados e discutidos no Capítulo 5.

1.1 Mössbauer

1.1.1 Efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer é um fenômeno relacionado à emissão e absorção ressonante nuclear de radiação gama por certos núcleos atômicos (Iridio-191, Ferro-57, etc) fixados em redes cristalinas sob condições específicas, de modo que a emissão e a absorção são essencialmente sem recuo do ponto de vista da energia interna [3, 4]. Esse efeito foi descoberto em 1957 por Rudolf Ludwig Mössbauer, um físico alemão que recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1961 por sua descoberta.

A seguir iremos entrar em maiores detalhes sobre como o efeito Mössbauer ocorre, descrevendo e quantificando os processos envolvidos. Para tal é de suma importância descrever os efeitos de fluorescência de ressonância nuclear, energia de recuo e energia livre de recuo. Na seção 3.2.3 iremos entrar em maiores detalhes sobre a técnica de espectroscopia Mössbauer, que é possível graças ao efeito Mössbauer.

Fluorescência de ressonância nuclear

As propriedades da transição nuclear e do raio gama emitido por um núcleo são tratadas pela conservação da energia e momentos envolvidos durante a emissão ressonante dos raios gama. Um fóton (raio gama) só pode ser absorvido pelo núcleo se sua energia corresponder à diferença entre as energias do estado fundamental e de um estado excitado. Ou seja, quando um núcleo livre e excitado, de massa m com Z prótons e N nêutrons, decai para o estado fundamental, emitindo um fóton gama, o fóton emitido carrega energia, E_γ , bem como o momento $p_\gamma = E_\gamma/c$ como resultado da conservação de momento. Conseqüentemente, a energia transportada pelo raio gama é a energia de transição, E_0 , subtraída de sua energia de recuo, E_r . Isso proíbe a absorção ressonante subsequente do raio gama por outro núcleo idêntico. O raio gama emitido pode ser absorvido por outro núcleo idêntico se ambos os processos ocorrerem sem recuo. A absorção de raios gama não ressonante livre de recuo é ilustrada na Figura 1.1. A absorção só pode ocorrer para um núcleo no estado fundamental, portanto, um raio gama emitido em uma

transição para o estado fundamental pode ser utilizado para uma aplicação do efeito Mössbauer, a espectroscopia Mössbauer [5–7].

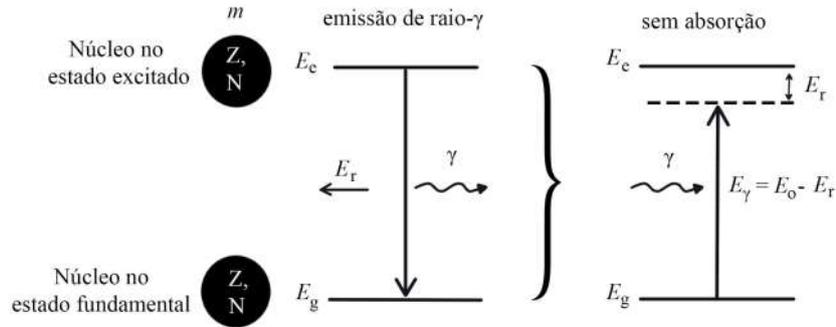


FIGURA 1.1: Absorção de raios gama não ressonantes devido à perda de energia para recuo.

Se analisarmos agora o caso em que o núcleo esteja ligado a uma matriz sólida com uma massa relativamente grande ($M \gg m$), a perda de energia devido ao recuo se torna infinitamente pequena. Neste caso, a energia do raio gama é equivalente à energia de transição entre o estado fundamental e o estado excitado, então emissão e absorção ressonante por outro núcleo idêntico pode ocorrer, como ilustrado na Figura 1.2. A desexcitação do núcleo de volta ao estado fundamental pode ocorrer tanto pela emissão de fótons fluorescentes quanto pela emissão de elétrons de conversão¹.

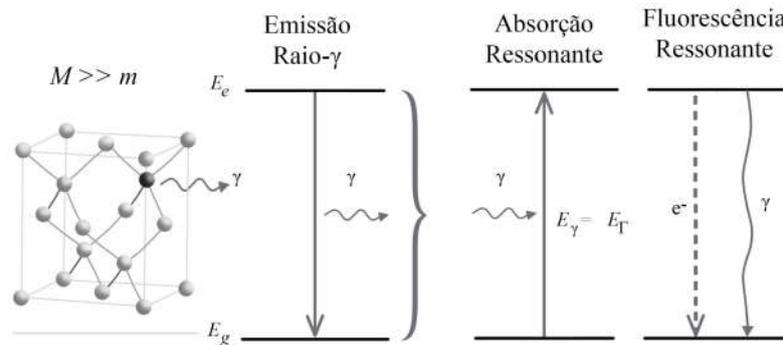


FIGURA 1.2: Emissão ressonante e livre de recuo de raios gama por uma matriz sólida e posterior absorção ressonante seguida da emissão de um fóton ou um elétron de conversão.

¹Os elétrons de conversão são uma alternativa à emissão de fótons gamma durante a desexcitação de um núcleo excitado. Neste processo, a energia de desexcitação é transferida diretamente a um elétron da camada interna do átomo, que é então ejetado.

Energia de Recuo

Para compreender melhor como se trata a emissão e absorção ressonante de raios gama é importante lembrar os princípios de conservação de energia e momento. Para tal, podemos considerar um raio gama, emitido por um núcleo excitado de massa M que se encontra inicialmente em repouso, que transporta energia E_γ e momento $p_\gamma = E_\gamma/c$. Como consequência de sua emissão, o núcleo emissor recua na direção oposta com uma energia E_R , dada por:

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = p_\gamma = E_\gamma/c \quad (1.1)$$

Essa situação é ilustrada na Figura 1.3.

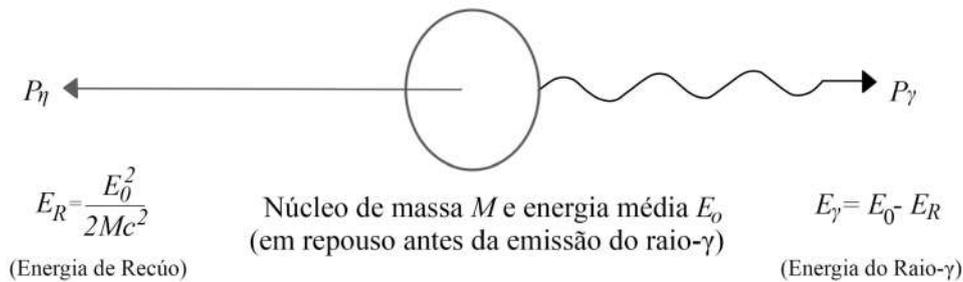


FIGURA 1.3: Efeito do recuo em um núcleo de massa m e energias resultantes.

Uma vez que o átomo emissor se encontra inicialmente em repouso, seu momento linear é nulo. Após a emissão de um raio gama, pela conservação do momento linear, a soma do momento do raio gama emitido e o momento linear do átomo emissor deverá ser igual ao momento que o átomo possuía antes da emissão. Ou seja:

$$p_0 = p_\gamma + p_M$$

na qual p_M é o momento linear do núcleo após a emissão e p_γ o momento linear do raio gama emitido, e uma vez que $p_0 = 0$, podemos escrever que [5–7]:

$$p_M = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (1.2)$$

Considerando a conservação de energia, temos que antes da emissão, o átomo se encontra em um estado excitado com energia E_0 e possui energia cinética $K_0 = 0$. Após a emissão de um fóton gama de energia E_γ o átomo emissor sofre um recuo, na direção contrária daquela em que o raio gama foi emitido, com energia cinética $E_R = \frac{1}{2}Mv^2$, logo:

$$E_0 + K_0 = E_\gamma + E_R$$

$$E_0 - E_R = E_\gamma$$

Unindo as equações 1.1 e 1.2 chegamos a

$$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}M \left(-\frac{E_\gamma}{Mc} \right)^2 = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}. \quad (1.3)$$

Seja E_0 a energia média do núcleo, em repouso, antes da emissão gama, e seja $E_0 \gg E_R$, fazemos $E_\gamma \approx E_0$, de forma que:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}. \quad (1.4)$$

Esse recuo provoca um deslocamento na linha de emissão da energia do raio gama, de sua energia inicial E_0 para uma energia $E_0 - E_R$. Já para o processo de absorção, essa linha é deslocada da sua posição E_0 para uma posição $E_0 + E_R$. A Figura 1.4 ilustra linhas de absorção e emissão que estão separadas por um valor de $2E_R$. Uma vez que a escala de energia da energia de recuo é de aproximadamente 10^6 vezes maior do que a largura natural de linha, que é a largura a meia altura da linha de emissão (absorção), a energia de recuo diminui ou anula a possibilidade de ocorrer a absorção nuclear ressonante [5-7].

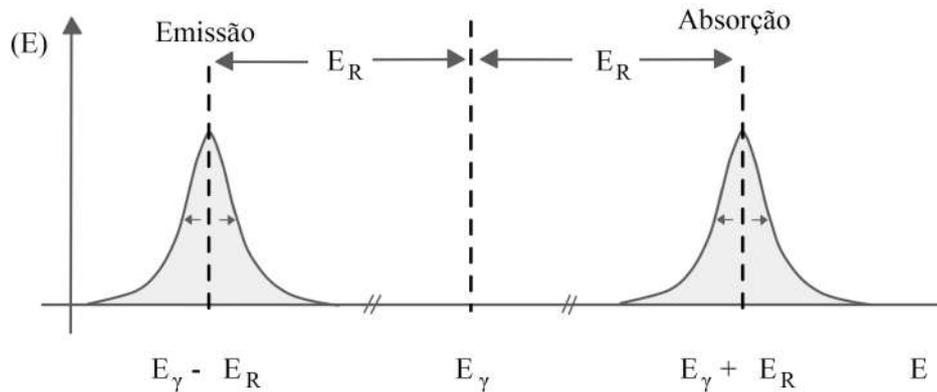


FIGURA 1.4: Curvas de emissão e absorção e suas respectivas energias.

Fator f

No caso do núcleo ser fixado em uma rede, a energia de recuo pode ser transferida para vibrações da rede nas proximidades dos átomos investigados, como ilustrado na Figura 1.2. Desse modo a energia do raio gama pode causar excitação de um modo vibracional da rede causando uma diminuição na energia do fóton emitido [5-7].

Existem $3N$ (N é o número de átomos) modos de vibração em um modelo de Einstein, cada um com a mesma frequência, ω_E . Apenas a transferência de múltiplos inteiros de energia fônon quantizada, que é proporcional a esta frequência da rede, permite a emissão e absorção de um raio gama.

Para o caso particular em que $E_R \ll \hbar\omega_E$ existe uma probabilidade de que uma porção de fótons de raios gama pode ser emitida sem perda de energia para o recuo. Estas são conhecidas como transições que ocorrem sem excitação de vibrações de rede, as chamadas vibrações de

fônon zero. Essa fração é conhecida como fração livre de recuo, f ou fator Lamb-Mössbauer, dado por [5–7]:

$$f = \exp\left\{-k^2 \langle x^2 \rangle\right\} \quad (1.5)$$

em que $\langle x^2 \rangle$ é o valor quadrado médio da amplitude vibracional do núcleo emissor (ou absorvedor) ao longo da direção do vetor de onda k .

O modelo de Debye não se limita à noção de frequência de vibração única de átomos da rede, mas ele é um modelo mais abrangente que considera um contínuo de frequências de oscilação. Como consequência, a fração livre de recuo também conhecida como fator de Debye-Waller ou fator de Lamb-Mössbauer é parametrizada usando as aproximações de Debye e leva a uma expressão para f , dada pela equação:

$$f = \exp\left\{-\frac{3}{2} \frac{E_\gamma}{k_B \theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx\right]\right\} \quad (1.6)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann e θ_D é a temperatura de Debye, que é uma medida da força de ligação entre os átomos da sonda Mössbauer e os átomos vizinhos mais próximos na rede cristalina.

O fator- f depende da energia livre de recuo, propriedades da rede cristalina e da temperatura. Seu valor é uma medida da probabilidade de fluorescência de ressonância sem recuo ocorrer. Portanto, f tenderá a ser maior quando a probabilidade de excitar a vibração da rede for pequena, o que significa menor energia de raios gama. À medida que a energia de ligação atômica fica mais forte na rede a energia vibracional diminui e portanto a temperatura de Debye diminui. Ou seja, quanto maior for o Fator- f , maior será a probabilidade de ocorrer emissão e/ou absorção sem recuo, e consequentemente maior probabilidade de absorção ressonante.

Efeito Doppler

Não menos importante que os assuntos tratados anteriormente é o efeito Doppler. Caso se deseje o aumento das chances de que a absorção ressonante ocorra ele é de fundamental importância uma vez que quando o núcleo emissor e absorvedor estão ligados em redes cristalinas diferentes, estas interagem em cada núcleo, alterando diferentemente os níveis de energia nucleares e, consequentemente, os centroides das linhas de emissão. Assim, mesmo que a absorção/emissão ocorre na ausência de recuo e com um Fator- f elevado, pode não ocorrer o efeito Mössbauer [6, 7].

A sobreposição dos espectros de emissão e absorção indica, de certa forma, a probabilidade de que ocorra a absorção ressonante. O efeito Doppler descreve uma mudança na frequência devido ao movimento de uma fonte e/ou detector. Devido a isso ele influencia a absorção nuclear, pois a energia do nêutron ou próton incidente é afetada pela velocidade relativa entre o núcleo e a partícula. Se o núcleo e a partícula estiverem se aproximando um do outro, a frequência da onda associada à partícula será aumentada, o que significa que sua energia aparente será maior para o núcleo receptor. Isso aumenta a probabilidade de absorção. Da mesma forma, se o núcleo e a partícula estiverem se afastando, a frequência da onda será reduzida e a energia aparente será menor para o núcleo receptor. Nesse caso, a probabilidade de absorção será reduzida.

Utilizando o efeito Doppler podemos escrever que:

$$f = \left(\frac{v \pm v_r}{v \mp v_f} \right) f_0 \quad (1.7)$$

na qual f é a frequência medida no observador, v é a velocidade da onda, para um raio gama esta é a velocidade da luz c , v_r é a velocidade do observador, v_f é a velocidade da fonte, que é positiva quando se afasta do observador, e f_0 é a frequência inicial.

Considerando que o detector, ou seja o receptor, se encontra parado, a equação acima se reescreve como:

$$f = \left(\frac{c}{c \mp v_f} \right) f_0 \quad (1.8)$$

No entanto a energia de um fóton gama é escrita como $E_\gamma = \frac{hc}{\lambda}$ e o comprimento de onda é dado por $\lambda = \frac{c}{f}$. Logo, podemos concluir que aumentando a frequência de oscilação, a energia gama também é aumentada e ao diminuir a frequência de oscilação, a energia gama diminui. Para cada velocidade de oscilação da fonte emissora há uma energia característica relacionada a sua oscilação. Logo existirá uma velocidade para a fonte que fornecerá energia o suficiente para compensar a diferença de energia e aumentar a probabilidade de ocorrência da absorção ressonante, como ilustrado na Figura 1.5, na qual se observa o aumento da região de sobreposição das linhas de emissão e absorção.

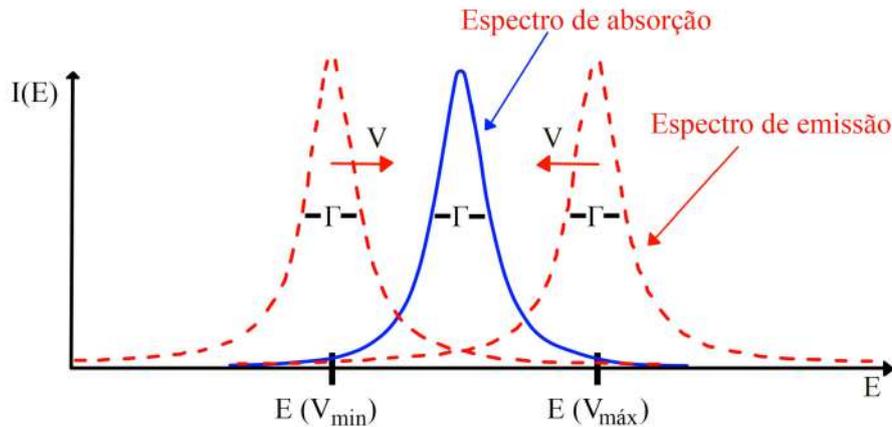


FIGURA 1.5: Representação gráfica da linha espectral de emissão modulada pelo efeito Doppler.

1.2 Interações e Estruturas Magnéticas

Nessa seção será abordado o tema de magnetização, o qual tem por objetivo em elucidar os principais termos e conceitos necessários para a compreensão dos resultados magnéticos que serão discutidos na seção 5.2. Começaremos introduzindo a origem do magnetismo para então entendermos como se formam as interações de troca e por fim as diferentes classificações dos materiais quanto ao seu comportamento magnético.

1.2.1 Origem do Magnetismo

O magnetismo é uma classe de fenômenos físicos mediados por campos magnéticos. O movimento de partículas carregadas e os momentos magnéticos das partículas elementares dão origem a um campo magnético, que interagem com outras correntes e momentos magnéticos. Todos os materiais, até certo ponto, são influenciados por um campo magnético [8].

A característica atrativa/repulsiva dos materiais magnéticos é bem conhecida e tem origem nos polos, que quase sempre ocorrem em pares. Esses polos criam campos entre si e são esses campos que interagem com os polos, de diferentes materiais, em suas proximidades [9]. A equação de Coulomb descreve como a força de interação (F) entre duas cargas, ou seja do polo, ocorre, ela se dá como:

$$|F| = k_e \frac{|q_1||q_2|}{r^2} \quad (1.9)$$

na qual k_e é a constante de Coulomb ($k_e \approx 8.988 \times 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$), q_1 e q_2 são os módulos das cargas e r é a distância entre as elas.

A força deste campo em outro polo próximo é refletida na introdução de uma força magnetizante, o campo H . Um material afetado por um campo magnético externo desenvolve uma resposta ao mesmo e a característica física que descreve sua resposta é o momento magnético.

Os momentos magnéticos responsáveis pela magnetização tem origem em dois fenômenos, as correntes elétricas microscópicas resultantes do movimento dos elétrons nos átomos e o spin dos elétrons, ou seja ele é causado pelos movimentos orbitais e de *spin*, ilustrado na Figura 1.6 [9,10].

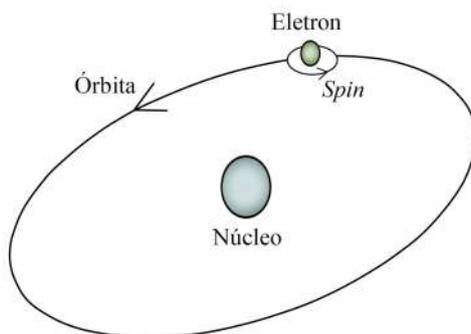


FIGURA 1.6: Representação da órbita de um elétron girando em torno de um núcleo.

O momento magnético de um átomo está associado ao seu momento angular total (J), expresso por:

$$J = L + S \quad (1.10)$$

onde L é seu momento angular orbital e S é seu momento angular de *spin*.

O momento magnético total de um átomo é a soma das contribuições orbitais e de *spin*. A contribuição devido ao movimento orbital depende de seu estado eletrônico que é definido por seus números quânticos L enquanto a contribuição devido ao *spin* é definido por seu número quântico S que pode ser $\pm 1/2$.

Desta forma, o momento magnético de um elétron devido ao momento orbital ($\mu_{orbital}$) pode ser escrito como:

$$\mu_{orbital} = \mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (1.11)$$

enquanto o momento de spin magnético (μ_{spin}) ocorre devido à auto-orbitação do elétron e nêutron e pode ser escrito como:

$$\mu_{spin} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (1.12)$$

no qual g é o fator giromagnético com valor aproximado de 2, valor tal que o momento magnético intrínseco do elétron, ao longo do eixo z , é aproximadamente $\pm\mu_B$ [8].

Quando um material, como o ferro, é colocado na presença de um campo magnético ele se torna magnetizado. A magnitude de sua magnetização M pode ser definida como seu momento magnético μ por unidade de volume, ou seja [11]:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (1.13)$$

Alguns termos são definidos para descrever a magnitude da magnetização em resposta a influência de um campo magnético. Um desses termos é a suscetibilidade magnética χ , que nada mais é que a “receptividade” do material a um campo magnético. Em alguns tipos de materiais denominados paramagnéticos esta relação é linear. A definição de materiais paramagnéticos está relacionado à classificação em relação ao seu ordenamento magnético, que é um tópico que discutiremos em breve. No caso em que ocorre uma dependência linear da magnetização com o campo externo podemos escrever:

$$M = \chi H \quad (1.14)$$

Outro termo importante é a permeabilidade magnética, que é a capacidade de um material de suportar um campo magnético interno e é representada pela letra μ . Essa grandeza se relaciona com a suscetibilidade magnética pela seguinte expressão:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.15)$$

na qual μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

No vácuo o campo magnético pode ser expresso, em função da permeabilidade magnética no vácuo e da indução magnética B , pela seguinte expressão:

$$B_0 = \mu_0 B \quad (1.16)$$

o subíndice 0 indica que a grandeza está associado ao vácuo. Em um sólido magnético, por sua vez, a magnetização M deve ser incorporada, logo:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu_r H \quad (1.17)$$

na qual μ_r é conhecido como permeabilidade relativa, sendo esta a razão entre a permeabilidade absoluta do material e a permeabilidade do vácuo.

A dependência da suscetibilidade magnética da temperatura e do campo é um dos critérios utilizados para caracterizar as classes de materiais magnéticos. A interação entre os momentos magnéticos dos átomos ou íons podem resultar em uma orientação preferencial desses momentos. Essa ordenação dos momentos magnéticos se origina das interações de troca quântica, para as quais a energia magnética associada pode favorecer diferentes tipos de alinhamento entre si, dando origem a fenômenos macroscópicos [9, 10]. Além disso essas orientações podem ocorrer

de diferentes maneiras, dependendo do tipo de material magnético, dando origem às diferentes classes de ordenamentos que serão discutidas a seguir.

1.2.2 Ordenamentos magnéticos

Essa seção irá abordar os diferentes ordenamentos magnéticos, que é um fenômeno crucial no estudo dos materiais magnéticos. O ordenamento magnético refere-se à organização dos momentos magnéticos dos átomos ou íons em um material, desempenhando um papel fundamental na determinação das propriedades magnéticas dos mesmos.

Nesta seção, serão explorados os diferentes tipos de ordenamento magnético encontrados na natureza, incluindo o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Cada tipo de ordenamento apresenta características distintas que influenciam na resposta magnética do material, bem como em suas aplicações tecnológicas. A compreensão desses diferentes tipos de ordenamentos magnéticos, em especial o antiferromagnetismo e ferromagnetismo, é fundamental para posteriormente, no Capítulo 5, avançarmos nas discussões dos resultados magnéticos obtidos nesse trabalho.

Diamagnetismo

O diamagnetismo é encontrado em todos os tipos de materiais. Ele é caracterizado pela mudança no movimento orbital dos elétrons causada pela aplicação de um campo magnético. Contudo, sua intensidade de sinal é tênue e somente se manifesta de forma discernível na ausência de outros mecanismos de ordenamento magnético.

Os materiais predominantemente diamagnéticos têm uma suscetibilidade magnética negativa. O diamagnetismo é independente da temperatura, seu momento de spin é considerado nulo e sua susceptibilidade não muda com a variação da temperatura. Os círculos vazios da Figura 1.7.(a) ilustram a ausência de dipolos e a Figura 1.7.(b) ilustra comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura por um campo magnético externo [9, 10].

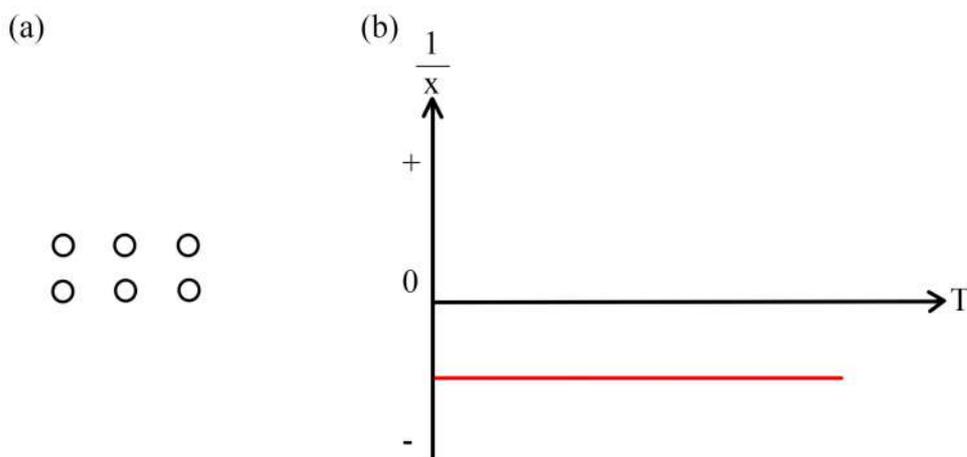


FIGURA 1.7: Comportamento magnético característico de um material diamagnético, (a) os círculos vazios indicam a ausência de dipolos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

Na presença de um campo magnético, os materiais diamagnéticos geram um campo magnético na mesma direção mas em sentido oposto ao campo aplicado. Essa reação leva a um enfraquecimento geral do campo magnético na região do material, o que resulta em uma suscetibilidade magnética negativa e fraca. Alguns exemplos de materiais diamagnéticos são o cobre, a prata, o zinco, etc.

Paramagnetismo

O paramagnetismo ocorre apenas em certos materiais, nos quais os momentos magnéticos dos átomos ou íons respondem de forma fraca a um campo magnético externo. No paramagnetismo os momentos magnéticos não estão alinhados de forma ordenada. O alumínio e platina são alguns exemplos de materiais paramagnéticos [9, 10].

No caso dos materiais paramagnéticos, a suscetibilidade magnética é positiva, o que significa que esses materiais se tornam fracamente magnetizados na presença de um campo magnético externo. A magnitude da suscetibilidade magnética em materiais paramagnéticos depende da temperatura e da natureza dos átomos ou íons presentes no material. Essa dependência é ilustrada na Figura 1.8 na qual se mostrada o comportamento magnético característico de um material paramagnético. Ou seja, pode-se dizer que sua suscetibilidade magnética tem a forma:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.18)$$

na qual χ é a suscetibilidade magnética, T a temperatura e C é a constante de Curie, essa expressão também é conhecida como lei de Curie. Mais precisamente essa expressão é um caso particular da lei de Curie-Weiss no caso em que a temperatura de Curie é nula. A lei de Curie-Weiss é expressa por [9]:

$$\chi = \frac{C}{(T + \theta)} \quad (1.19)$$

na qual θ é a temperatura de Curie.

Os materiais paramagnéticos são caracterizados por apresentarem uma suscetibilidade magnética pequena em comparação aos materiais ferromagnéticos. No entanto, eles podem exibir um aumento na suscetibilidade com a diminuição da temperatura, o que é conhecido como comportamento paramagnético de Curie. Isso ocorre porque, à medida que a temperatura diminui, a agitação térmica dos átomos ou íons diminui, permitindo que mais momentos magnéticos se alinhem parcialmente ao campo magnético externo.

Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos possui momento magnético não nulo e os átomos de sua estrutura podem interagir entre si, possibilitando assim que o material mantenha uma magnetização macroscópica diferente de zero sem que seja necessário aplicar um campo magnético externo. Dessa forma haverá um campo atuando no material, usualmente chamado de campo molecular H_m que é proporcional à sua magnetização e é escrito como [9]:

$$H_m = \gamma M \quad (1.20)$$

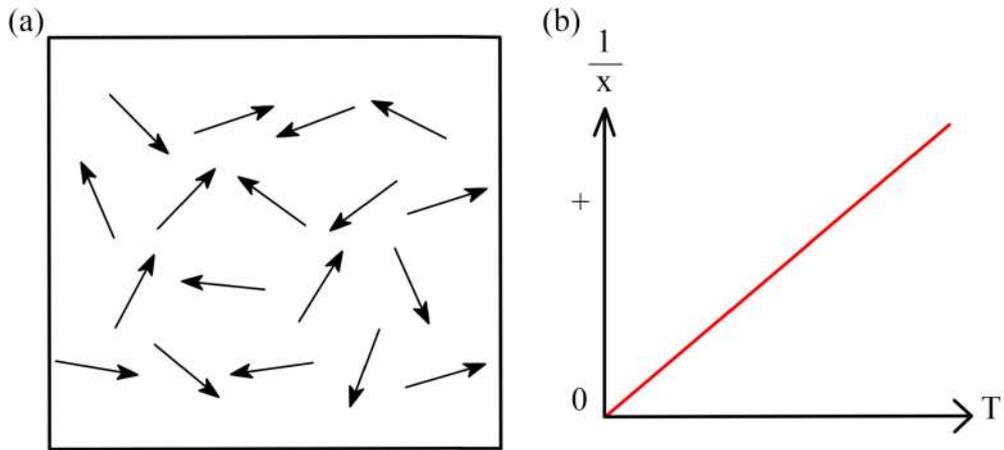


FIGURA 1.8: Comportamento magnético característico de um material paramagnético, (a) orientação dos dipolos induzidos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

ma qual γ é a constante do campo molecular e é inversamente proporcional à susceptibilidade, na forma de:

$$\chi = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \tag{1.21}$$

que nada mais é que a lei de Curie-Weiss.

A susceptibilidade magnética é muito mais alta que para os materiais diamagnéticos e paramagnéticos e diminui com o aumento da temperatura, conforme observamos na lei de Curie-Weiss. Esse comportamento é apresentado na Figura 1.9 na qual se mostrada a orientação dos dipolos, na ausência de um campo externo, e o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

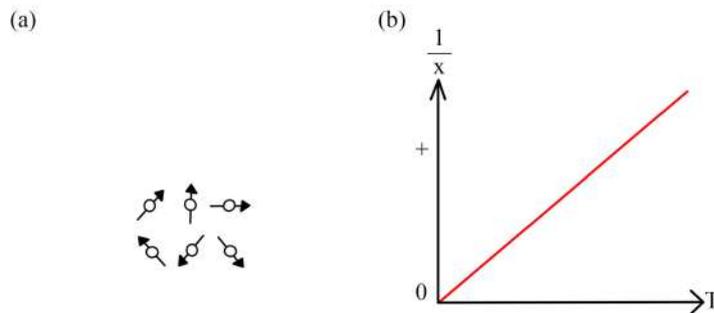


FIGURA 1.9: Comportamento magnético característico de um material ferromagnético, (a) orientação dos dipolos e (b) comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura

Os dipolos podem se orientar em uma mesma direção, mas nos materiais ferromagnéticos

essa orientação não ocorre em todo o material, os domínios magnéticos são as regiões nas quais os dipolos possuem uma mesma orientação e entre um domínio e outro os alinhamentos dos dipolos não possuem uma direção preferencial. O alinhamento dos momentos de dipolo é representado na Figura 1.10.a., de forma que a magnetização macroscópica se torne nula. Uma vez que um campo magnético externo suficientemente intenso é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção desse campo, conforme ilustrado na Figura 1.10.b, aumentando a magnetização do material até atingir um limite de saturação. É interessante observar que ao remover esse campo observa-se uma magnetização remanescente não nula. Essa magnetização remanescente ocorre pois parte dos domínios magnéticos permanecem alinhados na direção do campo previamente aplicado, mesmo após sua remoção.

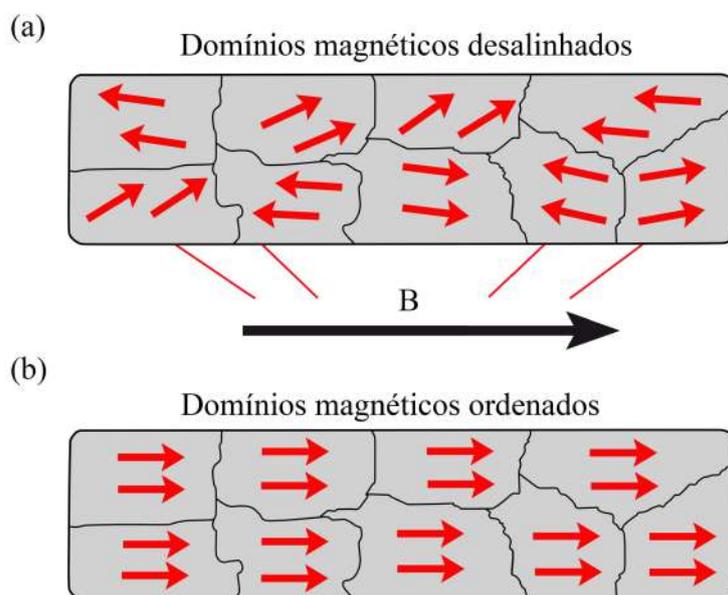


FIGURA 1.10: (a) Domínios magnéticos desalinhados e (b) alinhados na direção do campo aplicado sobre um material ferromagnético.

Como visto, os materiais ferromagnéticos possuem domínios magnéticos nos quais os momentos magnéticos dos átomos estão alinhados em uma direção específica, isso acarreta que na ausência de um campo magnético externo, esses domínios podem estar orientados aleatoriamente, resultando em uma magnetização líquida nula para o material como um todo. No entanto, ao serem submetidos a um campo magnético, esses domínios tendem a se alinhar, levando a uma forte magnetização macroscópica. Isso ocorre pois os elétrons que orbitam pelas diferentes camadas, tomam diferentes caminhos (por exemplo, as camadas s são esféricas, p são em forma de halteres etc.). O princípio de exclusão de Pauli diz que, em qualquer átomo estável, não mais de dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital e que esses dois elétrons terão *spin* em direções opostas. Sendo assim eles criam dipolos opostos que cancelam qualquer efeito macroscópico. No entanto alguns elementos, particularmente os metais de transição, não têm todos os níveis de energia orbital preenchidos e, em particular para este grupo de elementos, a camada de valência d é apenas parcialmente ocupada, resultando em elétrons desemparelhados,

permitindo a existência de um momento magnético líquido.

Antiferromagnetismo

Nos materiais antiferromagnéticos, a estrutura cristalina pode ser conceptualizada como consistindo de duas sub-redes magnéticas interpenetrantes. Cada uma destas sub-redes exibe momentos magnéticos intrínsecos que são orientados antiparalelamente em relação à outra sub-rede. Esta orientação antiparalela resulta de interações de troca magnética, e leva a uma compensação mútua dos momentos, resultando em uma magnetização macroscópica líquida nula [10].

Os materiais antiferromagnéticos têm uma pequena susceptibilidade positiva em todas as temperaturas, mas ele possui dois comportamentos bem distintos que dependem se o material se encontra acima ou abaixo da temperatura de Néel T_N . Enquanto o material se encontra abaixo da temperatura de Néel ele se comporta da forma descrita acima, no entanto, embora a magnetização macroscópica ainda deve ser zero a uma temperatura de zero absoluto, o efeito da inclinação do *spin* geralmente causa o surgimento de pequenas magnetizações macroscópicas, como visto, por exemplo, na hematita. Por outro lado, quando o material se encontra acima da temperatura de Néel ele passa da fase antiferromagnética para a fase paramagnética [12]. A Figura 1.11.a ilustra o alinhamento antiparalelo dos diplos de um material antiferromagnético sendo que as letras A e B indicam as sub-redes opostas, a Figura 1.11.b ilustra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura enquanto a Figura 1.11.c ilustra o comportamento da magnetização em função de um campo magnético aplicado.

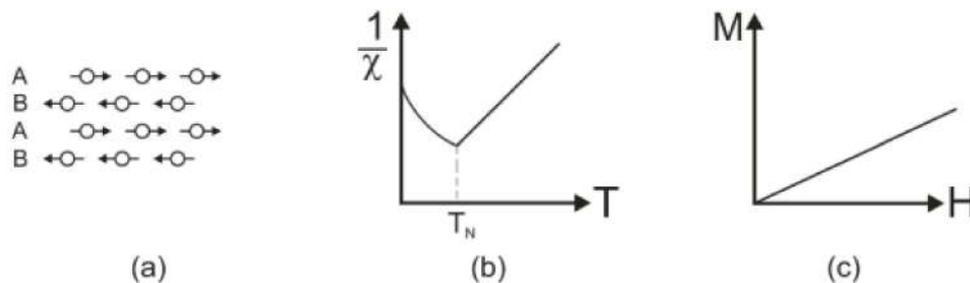


FIGURA 1.11: Comportamento característico de um material antiferromagnético. (a) ilustra o alinhamento antiparalelo, (b) o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) a magnetização resultante em função de um campo magnético externo.

Várias interações microscópicas (interações de troca) entre momentos magnéticos ou *spins* pode levar a estruturas antiferromagnéticas diferentes. No caso mais simples, pode-se considerar a rede cúbica simples, com acoplamentos entre *spins* dos vizinhos mais próximos. Dependendo do sinal dessa interação, ela será ferromagnética ou antiferromagnética. Frustração geométrica ou interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas simultâneas podem levar a diferentes, e talvez, estruturas magnéticas mais complexas. Particularmente em óxidos com estrutura perovskita, o arranjo antiferromagnético pode ser de três tipos: A, C e G, conforme ilustrado na Figura 1.12.

Nas estruturas do tipo A o acoplamento intra-planar é ferromagnético, enquanto o acoplamento interplanar é antiferromagnético. Nas estruturas do tipo C, o acoplamento intra-planar é antiferromagnético e o interplanar é ferromagnético. Finalmente, em estruturas do tipo G,

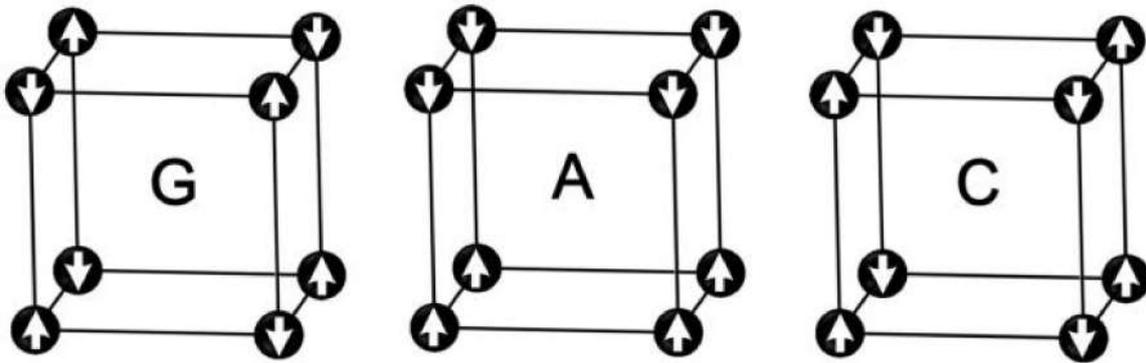


FIGURA 1.12: Diferentes tipos de arranjos de *spin* em uma estrutura antiferromagnética.

como na ferrita de bismuto [13], tanto o acoplamento intra-planar quanto o interplanar são antiferromagnéticos.

Ferrimagnetismo

De forma semelhante aos materiais antiferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos possuem um alinhamento de spin antiparalelo mas a magnitude dos momentos nas diferentes sub-redes não são iguais. Essa diferença em magnitude resulta em uma magnetização macroscópica não nula. Outra diferença é que os materiais ferrimagnéticos não obedecem a lei de Curie-Weiss para a suscetibilidade magnética. Isso ocorre pois uma vez que as magnetizações das sub-redes não são iguais, suas dependências da temperatura será distinta uma da outra. Por exemplo, em baixa temperatura, uma sub-rede 'a' pode ser dominante, enquanto no regime de alta temperatura, a sub-rede 'b' assume o papel dominante [10].

A magnetização geral, no entanto, é semelhante com características ferromagnéticas devido à existência de um momento magnético espontâneo em temperaturas abaixo da temperatura de Curie. Essas características são o fenômeno de magnetização de saturação e histerese magnética. Entretanto, quando o material se encontra acima da temperatura de Curie sua magnetização espontânea desaparece e ele passa a se comportar como um material paramagnético [10]. A Figura 1.13 ilustra o arranjo de momentos nas diferentes sub-redes, assim como o comportamento da suscetibilidade magnética em função da temperatura para materiais ferrimagnéticos.

Para nanopartículas, como nas amostras que serão aqui estudadas, podemos encontrar um outro tipo de arranjo, o superparamagnetismo que nada mais é do que uma forma de magnetismo que aparece em pequenas nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas. Ela aparece pois em nanopartículas suficientemente pequenas, a magnetização pode mudar de direção aleatoriamente sob a influência da temperatura. Na ausência de um campo magnético externo, quando o tempo utilizado para medir a magnetização das nanopartículas é muito maior que o tempo de relaxação de Néel, sua magnetização parece ser em média zero; diz-se que estão no estado superparamagnético. Nesse estado, um campo magnético externo é capaz de magnetizar as nanopartículas, de forma semelhante ao paramagnetismo. No entanto, sua suscetibilidade magnética é muito maior do que a dos materiais paramagnéticos.

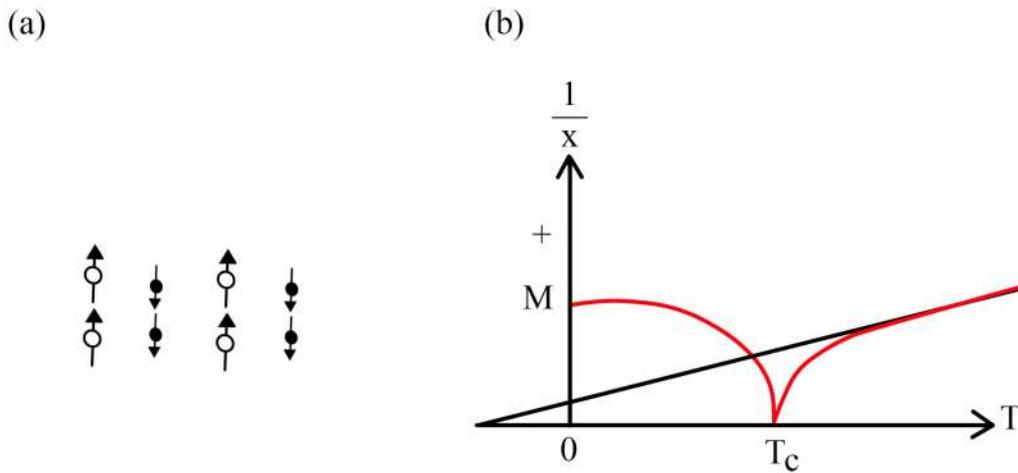


FIGURA 1.13: Comportamento de um material ferrimagnético. (a) ilustra o alinhamento antiparalelo e (b) o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

1.2.3 Interações de troca

Origem

Os ordenamentos vistos acima são mediados por interações de troca. Essas interações permitem que os momentos magnéticos de um sólido interajam entre si, potencialmente gerando um ordenamento de longo alcance. Entre as diferentes interações, as de maior interesse para o sistema aqui estudado, se encontram as interações de dipolo-dipolo, de troca direta, de super-troca e as interações de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [10].

O acoplamento dipolo-dipolo direto é muito útil para estudos estruturais moleculares, pois depende apenas de constantes físicas conhecidas, como a distância internuclear. A estimativa deste acoplamento fornece uma rota espectroscópica direta para a distância entre os núcleos e, portanto, a forma geométrica da molécula, ou adicionalmente também sobre as distâncias intermoleculares no estado sólido [14].

Para descrever a energia relacionada à interação dipolo-dipolo temos que considerar a energia de dois dipolos magnéticos, $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, separados por uma distância \vec{r} , dessa forma escrevemos:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})) \quad (1.22)$$

Essa energia depende do alinhamento entre os dipolos e da sua distância de separação. A interação entre dois dipolos magnéticos é muito pequena para resultar em qualquer tipo de resposta macroscópica uma vez que ela é inibida por outras interações, como as interações de troca [10].

Troca Direta

A interação de troca é o fenômeno pelo qual momentos magnéticos atômicos individuais tentarão alinhar todos os outros momentos magnéticos atômicos dentro de um material com ele mesmo [15]. Weiss em 1907 postulou que um campo molecular interno atua nos materiais ferromagnéticos com o intuito de alinhar os seus momentos magnéticos paralelamente uns aos outros [9]. A origem desse campo só foi compreendida quando Heisenberg mostrou que ele é causado por um fenômeno quântico denominado de forças de troca. Esse fenômeno explica o porque de dois átomos de hidrogênio se juntarem para formar uma molécula.

Cada átomo de hidrogênio é composto por um elétron e um próton, quando eles estão separados por uma certa distância existem forças eletroestáticas atrativas entre os elétrons e os prótons, assim como forças eletroestáticas repulsivas entre os elétrons-elétrons e prótons-prótons. Além dessas duas forças há ainda uma terceira, que depende da orientação relativa dos spins de dois elétrons e essa é a força de troca [9].

Para que ocorra a formação da molécula a força de troca deve ser atrativa, ou seja, os spins devem estar alinhados antiparalelamente. Caso os spins estejam alinhados paralelamente essa força é repulsiva e os dois átomos se repelem. As forças de troca respeitam o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, dois elétrons só podem possuir a mesma energia se tiverem spins em diferentes estados [9].

Quando dois átomos de hidrogênio estão próximos entre si, eles podem ocupar aproximadamente a mesma região do espaço. Uma vez que elétrons são partículas indistinguíveis deve-se levar em consideração que o elétron que orbita o átomo 1 e o elétron que orbita o átomo 2 podem trocar de lugar. Essa consideração introduz um termo extra, referente à energia de troca, na expressão para a energia total de dois átomos, equação 1.22.

A interação entre dois spins vizinhos, S_i e S_j pode ser descrita pelo modelo de Heisenberg, na forma de uma hamiltoniana dada por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1.23)$$

na qual J_{ij} é a integral de troca que descreve o acoplamento entre dois spins ou momentos magnéticos e depende diretamente da distância entre os spins ou momentos magnéticos. Se J_{ij} for positivo, o alinhamento paralelo de spins é favorecido e o sistema passa a possuir um ordenamento ferromagnético. Se J_{ij} for negativo, o alinhamento antiparalelo é favorecido e o sistema passa a possuir um ordenamento antiferromagnético [16].

Supertroca

No caso dos óxidos, as interações de troca ocorrem indiretamente e esse fenômeno é conhecido como interação de supertroca [10]. Neste caso, os íons metálicos que possuem carga positiva (tendo um momento magnético) estão muito distantes uns dos outros, impossibilitando que as forças de troca atuem diretamente. Assim, as interações de troca ocorrem por meio da interação entre íons indiretamente vizinhos. Um exemplo clássico desse tipo de interação é o caso em que dois íons de Mn^{2+} são aproximados (vindos de uma grande distância) a um íon O^{2-} , como mostrado na Figura 1.14. A princípio, os momentos desses dois átomos estão desalinhados e quando um íon Mn^{2+} com *spin* para cima se aproxima do O^{2-} (que tem *spins* para cima e para baixo, resultando em um momento magnético nulo) há um deslocamento do *spin* do O^{2-} para cima, pois os *spins* paralelos se repelem. Agora, se outro íon Mn^{2+} for aproximado pela direita,

ele apontará a configuração de *spin* para baixo à medida que se aproxima do *spin* para cima do íon de oxigênio, formando um alinhamento antiferromagnético [9]. É importante mencionar que as interações de supertroca podem ter diferentes arranjos, fazendo um equilíbrio entre o número de *spins* para cima e para baixo, ou ainda apresentar um alinhamento ferromagnético.

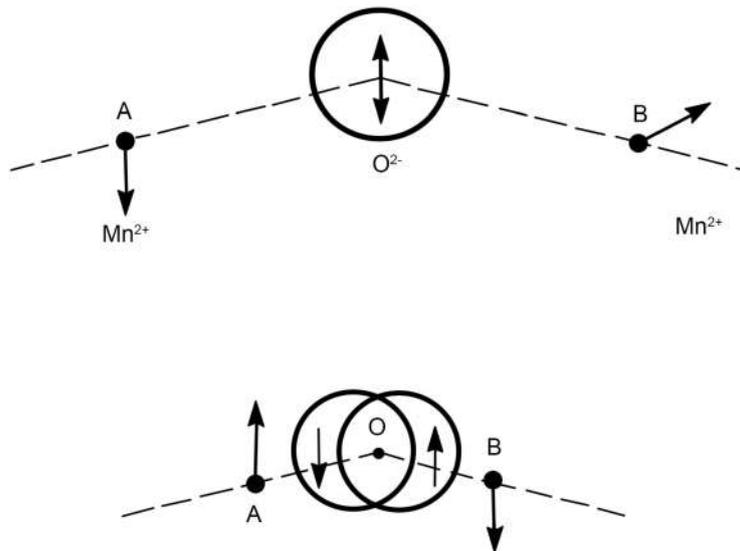


FIGURA 1.14: Esquema da interação de supertroca entre íons Mn^{2+} e O^{2-} , adaptado de [9]

Esses arranjos de *spin* dependem diretamente das relações de simetria do sistema e da ocupação eletrônica dos orbitais atômicos. Como no exemplo acima, quando dois íons magnéticos com orbitais semi preenchidos são acoplados por meio de um íon não magnético, as interações de troca resultam em um alinhamento antiferromagnético. Nos casos em que o acoplamento ocorre entre um íon magnético com o orbital ocupado e outro com um orbital desocupado, as interações resultam em um alinhamento ferromagnético [10]. Considerando as estruturas perovskitas que possuem átomos magnéticos dispostos em uma rede cúbica, o ordenamento antiferromagnético do tipo G é o mais comumente encontrado, pois as interações de supertroca fazem com que os vizinhos magnéticos se alinhem antiparalelamente, como é o caso da ferrita de bismuto ($BiFeO_3$). Especificamente neste caso, além das interações de troca, a força de acoplamento entre os íons metálicos também depende do ângulo da ligação Fe-O-Fe. Pequenos desvios de um arranjo perfeitamente antiparalelo (antiferromagnético ideal) também podem ocorrer. Em alguns sistemas, é possível encontrar *spins* de duas sub-redes apresentando um arranjo não totalmente antiparalelo, ou seja, levemente inclinado, como mostra a Figura 1.15. Como resultado, uma pequena magnetização diferente de zero é observada em uma determinada direção. Esta condição é conhecida como ferromagnetismo fraco [9, 10, 16]. Materiais que apresentam essa configuração possuem propriedades análogas às encontradas em ferromagnéticos, como a formação de domínios e a presença de histerese magnética (neste caso, sem saturação).

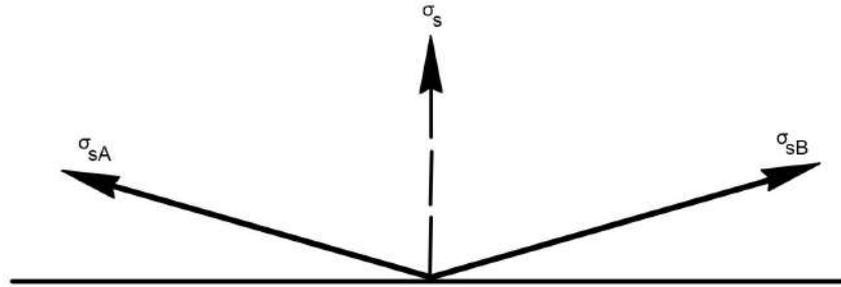


FIGURA 1.15: Representação da inclinação do *spin* em um arranjo ferromagnetismo fraco, adaptado de [9]

Dzyaloshinskii-Moriya

Uma interação de troca importante é a troca anti-simétrica, também conhecida como interação de Dzyaloshinskii–Moriya (DM) que é uma interação de troca magnética total entre dois spins magnéticos vizinhos, S_i e S_j . Ela ocorre quando o acoplamento spin-órbita é incluído na interação de supertroca pois agora se considera a interação entre os estados excitados de um íon magnético e o estado fundamental de um íon vizinho. Quantitativamente, é adicionado um termo na Hamiltoniana, que pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{ij} = D_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \quad (1.24)$$

na qual D_{ij} é o vetor Dzyaloshinskii-Moriya, que é constante e depende da simetria do material.

Em sistemas magneticamente ordenados (paralelamente ou antiparalelamente), a interação DM induz uma inclinação dos momentos magnéticos. No contexto do alinhamento antiparalelo, essa inclinação resulta em uma manifestação de ferromagnetismo tênue. Esta interação é fundamental para a formação de skyrmions magnéticos e para explicar os efeitos magnetoelétricos em uma classe de materiais conhecidos como multiferróicos.

Como dito, o vetor Dzyaloshinskii-Moriya depende da simetria do material, para analisar seu comportamento vamos considerar o acoplamento de dois íons, localizados nas posições A e B , e o ponto central entre eles é denominado de C . Sendo assim o vetor D_{ij} pode ter as seguintes propriedades [17]:

- Quando um centro de inversão está localizado em C , $D_{ij} = 0$
- Quando um plano espelho perpendicular a AB passa por C , D_{ij} é paralelo ao plano espelho ou D_{ij} é perpendicular a AB .
- Quando existe um plano espelho incluindo A e B , D_{ij} é perpendicular ao plano espelho.
- Quando um eixo de rotação dupla perpendicular a AB e que passa por C , D_{ij} é perpendicular ao eixo duplo.
- Quando existe um eixo de n dobras ($n \geq 2$) ao longo de AB , D_{ij} é paralelo a AB .

Podemos ainda considerar o caso em que a interação magnética entre dois íons vizinhos é transferida por meio de um terceiro íon, mediado pela interação de supertroca, sendo assim a orientação de D_{ij} é obtida pela relação simples $D_{ij} \propto r_i \times r_j = r_{ij} \times x$ [18, 19]. Isso implica que D_{ij} está orientado perpendicularmente ao triângulo formado pelos três íons envolvidos e caso eles se encontrem alinhados $D_{ij} = 0$.

Em resumo essa interação busca minimizar a energia, para tal o ângulo entre os *spins* deve ser de 90° , em um plano perpendicular a D_{ij} e em uma orientação que garanta que a energia seja negativa. Na prática, esse alinhamento de 90° dos *spins* não ocorre devido à presença da energia de troca de Heisenberg (interação de troca entre dois *spins* vizinhos), que geralmente é muito maior que a interação Dzyalonshtinskii-Moriya, a qual favorece um alinhamento de 0° ou 180° . O que acontece é uma combinação de ambos os efeitos, fazendo com que os *spins* fiquem inclinados como ilustrado na Figura 1.16. Essa interação geralmente ocorre em materiais antiferromagnéticos, resultando em uma pequena componente ferromagnética dos momentos, que é produzida perpendicularmente ao eixo de rotação antiferromagnética [10].

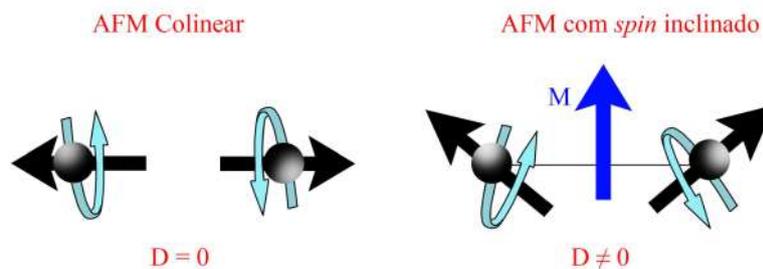


FIGURA 1.16: A presença da interação Dzyalonshtinskii-Moriya induz uma inclinação dos momentos magnéticos resultando em uma magnetização resultante diferente de zero, adaptado de [20].

1.2.4 Ordenamentos espirais

As configurações espirais de *spins* referem-se a um tipo de ordem magnética em que os spins dos momentos magnéticos em um material formam um padrão espiral ou helicoidal. Esse arranjo é frequentemente observado em materiais com interações magnéticas concorrentes, como sistemas antiferromagnéticos ou frustrados, que é o caso do nosso material de estudo, a ferrita de bismuto.

Em diversos materiais, sua estrutura cristalina é tal que os átomos se encontram em camadas. Vamos considerar um caso em que ocorre um alinhamento ferromagnético dos momentos atômicos dentro das camadas e que a interação entre as camadas pode ser descrita por uma constante de troca do vizinho mais próximo J_1 e uma constante de troca do próximo vizinho mais próximo J_2 . Considerando que o ângulo entre os momentos magnéticos em sucessivos planos for θ , então a energia do sistema pode ser escrita como [10]:

$$E = -2NS^2 (J_1 \cos \theta + J_2 \sin \theta) \quad (1.25)$$

na qual N é o número de átomos em cada plano. Para encontrar a energia mínima basta fazer $\partial E/\partial \theta = 0$, que resulta em:

$$(J_1 + 4J_2 \cos \theta) \sin \theta = 0 \quad (1.26)$$

no qual as soluções são $\sin \theta = 0$, o que implica que $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, que representa sistemas ferromagnéticos e antiferromagnéticos, respectivamente. A outra solução é $\cos \theta = -J_1/4J_2$ que corresponde a um sistema de ordenamento espiral [10].

Tal ordenamento ocorre em maior frequência em materiais no qual os arranjos dos dipolos se apresentam em forma de camadas, esse arranjo espiral pode tomar diversas formas e as suas formas mais comuns estão ilustradas na Figura 1.17. Nessa Figura o termo \vec{S} representa uma matriz unidimensional de momentos magnéticos e o vetor ϵ_{ij} é o vetor diretor que liga os vizinhos i e j e está situado no sentido do vetor propagação da estrutura espiral \vec{q} . Os vetores de rotação estão dentro de um plano tal que os componentes da rotação ao longo de dois eixos em ângulos retos no plano têm uma variação periódica ao longo de alguma direção arbitrária no cristal [1].

A Figura 1.17.a representa um ordenamento senoidal colinear enquanto as demais apresentam diversas estruturas magnéticas espirais não colineares. A Figura 1.17.b representa o caso em que o eixo de rotação dos *spins* é paralelo ao vetor de propagação, por sua vez a Figura 1.17.c representa o caso em que o eixo de rotação de *spin* é perpendicular ao vetor de propagação do *spin*. Quando ocorre a coexistência de uma componente ferromagnética com uma estrutura na forma de parafuso tem-se o observado na Figura 1.17.d e quando a coexistência é com uma estrutura do tipo cicloidal observa-se o mostrado na 1.17.e.

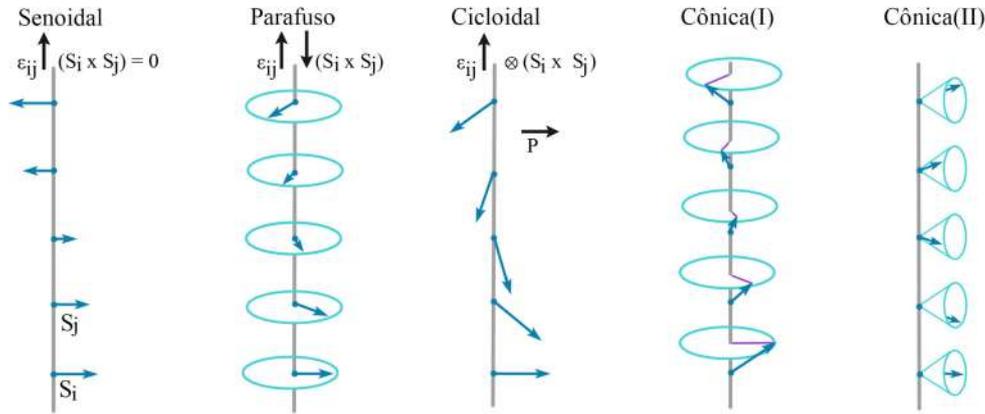


FIGURA 1.17: Ilustração esquemática de estruturas magnéticas (a) senoidal, (b) parafuso, (c) cicloidal e (d)-(e) cônicas, todas apresentam a mesma direção orientacional mas diferentes graus de ordenamento, adaptado de [1].

1.3 Multiferróicos

De forma simplificada, multiferróicos são materiais que exibem duas ou mais das propriedades ferróicas primárias em uma mesma fase. Ou seja, o material exibe uma combinação entre o ferromagnetismo (magnetização que é comutável por um campo magnético aplicado), a ferroeletricidade (polarização elétrica que é comutável por um campo elétrico aplicado) e a

ferroelasticidade (deformação que é comutável por uma tensão aplicada). A interação entre essas três ordens ferróicas primárias e seus parâmetros é ilustrado na figura 1.18.

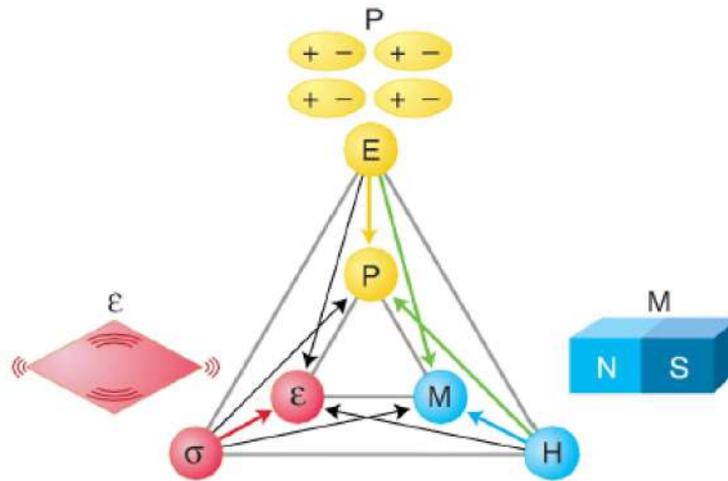


FIGURA 1.18: Esquema da interação entre diferentes tipos de ordenações ferróicas. O campo elétrico E (amarelo) controla a polarização P (amarelo), o campo magnético H (azul) controla a magnetização M (azul) e a tensão σ (vermelha) controla a deformação (vermelha). Em materiais multiferróicos pode ocorrer a interação entre duas ou mais ordens ferróicas, por exemplo, em um material magnetoelétrico (ferroelétrico e ferromagnético) um campo magnético pode controlar a polarização P e um campo elétrico pode controlar a magnetização M (setas verdes).

Os materiais multiferroicos são classificados em dois tipos principais com base na interação entre suas ordens ferroicas: Tipo I e Tipo II. Os multiferroicos Tipo I exibem ferroeletricidade e ferromagnetismo simultaneamente, mas estas ordens são independentes umas das outras, como observado no $BiFeO_3$. Por outro lado, os multiferroicos Tipo II, também chamados de magnetoelétricamente acoplados, possuem uma relação intrínseca entre a ferroeletricidade e a ordem magnética. Nesses materiais, como o $TbMnO_3$, a manipulação da ordem magnética pode influenciar diretamente a polarização elétrica e vice-versa, demonstrando um acoplamento magnetoelétrico intrínseco.

Além das classificações em tipos podemos falar sobre quais acoplamentos estão presentes, um material que apresenta acoplamento entre as ordens elétrica e magnética é chamado de magnetoelétrico, sendo esse tipo de acoplamento de especial interesse para esse trabalho uma vez que a ferrita de bismuto é um deles. Materiais magnetoelétricos permitem o controle da polarização por um campo magnético externo e vice-versa. A intensidade da interação magnetoelétrica é dada por $\alpha_{ij}^2 = \epsilon_0 \epsilon_{ii} \mu_0 \mu_{jj}$, de modo que, para haver um efeito magnetoelétrico linear, o material deve apresentar valores altos de permissividade dielétrica e permeabilidade magnética.

Para entender melhor os materiais magnetoelétricos, é necessário entender os mecanismos microscópicos que promovem suas propriedades elétricas e magnéticas [21]. A origem microscópica do magnetismo é dada pela presença de íons de metais de transição ou terras raras com camadas d ou f semi-preenchidas, de modo a ter um momento magnético resultante diferente de zero, e pelas interações de troca entre os campos magnéticos momentos dos diferentes íons, que

resultam em um ordenamento magnético. Para que haja um ordenamento ferroelétrico, existem vários mecanismos microscópicos responsáveis. No caso do BiFeO_3 , a ferroeletricidade surge devido ao deslocamento dos íons de bismuto, que com dois elétrons no orbital $6s$, denominado par solitário, se deslocam de sua posição de simetria central. Uma descrição mais detalhada da origem do magnetismo e da ferroeletricidade para a ferrita de bismuto será apresentada nas seções seguintes.

Por sua vez, a caracterização do efeito magnetoelétrico pode ser feita de forma direta ou de forma indireta. Indiretamente, por exemplo, uma resposta magnetoelétrica é obtida quando ocorre alguma alteração ou anomalia na magnetização em temperaturas próximas à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, ou uma anomalia na permissividade dielétrica para temperaturas próximas à transição de fase magnética [22]. Para observar este efeito diretamente, é necessária uma resposta magnética devido à aplicação de um campo elétrico ou uma resposta elétrica devido a um campo magnético aplicado.

Com base nas características do acoplamento, bem como a origem da ferroeletricidade, os materiais magnetoelétricos são classificados em três grupos. O primeiro grupo envolve materiais em que a ferroeletricidade surge da polarização do par de elétrons isolado (*lone pair*), como o orbital $6s$ dos íons de Bi^{3+} , neste caso a polarização espontânea é consideravelmente alta, mas têm um acoplamento fraco, pois a origem dos ordenamentos elétrico e magnético são de naturezas diferentes [23]. Por sua vez, os materiais do segundo grupo são formados por sistemas em que a ferroeletricidade se deve a um ordenamento de cargas, com baixa polarização, mas quando comparados ao primeiro grupo, a intensidade de acoplamento é bem maior. O terceiro grupo, por sua vez, é composto por sistemas nos quais a ferroeletricidade ocorre devido a um ordenamento magnético, onde a polarização elétrica ainda é baixa, mas o ordenamento elétrico e magnético estão diretamente acoplados, sendo que o ordenamento elétrico ocorre apenas devido a um ordenamento magnético. [24].

Esse acoplamento entre propriedades magnéticas e elétricas traz um novo grau de liberdade no desenvolvimento de dispositivos multifuncionais. Esses tipos de materiais têm atraído considerável interesse de pesquisa devido às suas potenciais aplicações em dispositivos de armazenamento de dados, eletrônica baseada em *spin* (spintrônica), válvulas de *spin* selecionáveis, filtros e sensores de alta frequência [24–26].

Capítulo 2

A ferrita de bismuto - $BiFeO_3$ (BFO)

Nesse capítulo as características e propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da ferrita de bismuto serão apresentadas, explorando suas origens e efeitos. O efeito da substituição atômica também será abordado, elucidando seus principais benefícios e apresentando os principais resultados encontrados na literatura.

2.1 A ferrita de bismuto - BFO

A ferrita de bismuto (BFO) é um material multiferroico magnetoelétrico, apresentando coexistência e acoplamento entre os ordenamentos elétricos e magnéticos. A ferrita de bismuto é um dos multiferroicos mais promissores apresentando grande potencial para aplicação em dispositivos multifuncionais, uma vez que apresenta altas temperaturas de transição ferro-paraelétrica ($T_C = 1103$ K) [27] e antiferro-paramagnética ($T_N = 643$ K) [28] fazendo com que ele possua acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente.

O BFO apresenta uma estrutura perovskita romboedral distorcida (figura 2.1.b) pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$. Os momentos magnéticos de Fe são acoplados ferromagneticamente dentro dos planos pseudocúbicos (111) e antiferromagneticamente entre os planos próximos, fazendo com que o BFO possua um ordenamento antiferromagnético do tipo G. No entanto, além desse ordenamento antiferromagnético, devido aos momentos magnéticos que são orientados perpendicularmente à direção [111], sua simetria também permite uma inclinação das sub-redes antiferromagnéticas, resultando em uma magnetização macroscópica conhecida como ferromagnetismo-fraco. A simetria $R\bar{3}c$ permite a ocorrência de uma polarização espontânea ao longo da direção [111], fazendo com que os átomos de Bi, Fe e O sejam deslocados um em relação ao outro ao longo deste eixo triplo. Os maiores deslocamentos relativos são aqueles do Bi em relação ao O, devido ao *lone-pair* do Bi, ou seja, devido ao par de elétrons do Bi que não estão envolvidos em uma ligação química com os demais átomos. Esses deslocamentos (em relação à simetria cúbica ideal) são visivelmente grandes quando comparados com aqueles em perovskitas ferroelétricas que não possuem *lone-pair* como as estruturas do $BaTiO_3$ ou do $KNbO_3$.

A obtenção de um composto monofásico de BFO apresenta diversas dificuldades (fases secundárias, alta condutividade, magnetização macroscópica nula, etc.). Frente a essas dificuldades diversas rotas de síntese foram empregadas com sucesso, como, por exemplo moagens em altas energias [30, 31], sinterização por *Spark Plasma* [32, 33], por rotas químicas como as técnicas de Sol-Gel [34] e Pechini [35] entre diversas outras. As propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas apresentam forte dependência com suas dimensões fazendo com que a nanoestruturação se torne uma ferramenta muito importante para o controle das propriedades físicas do BFO.

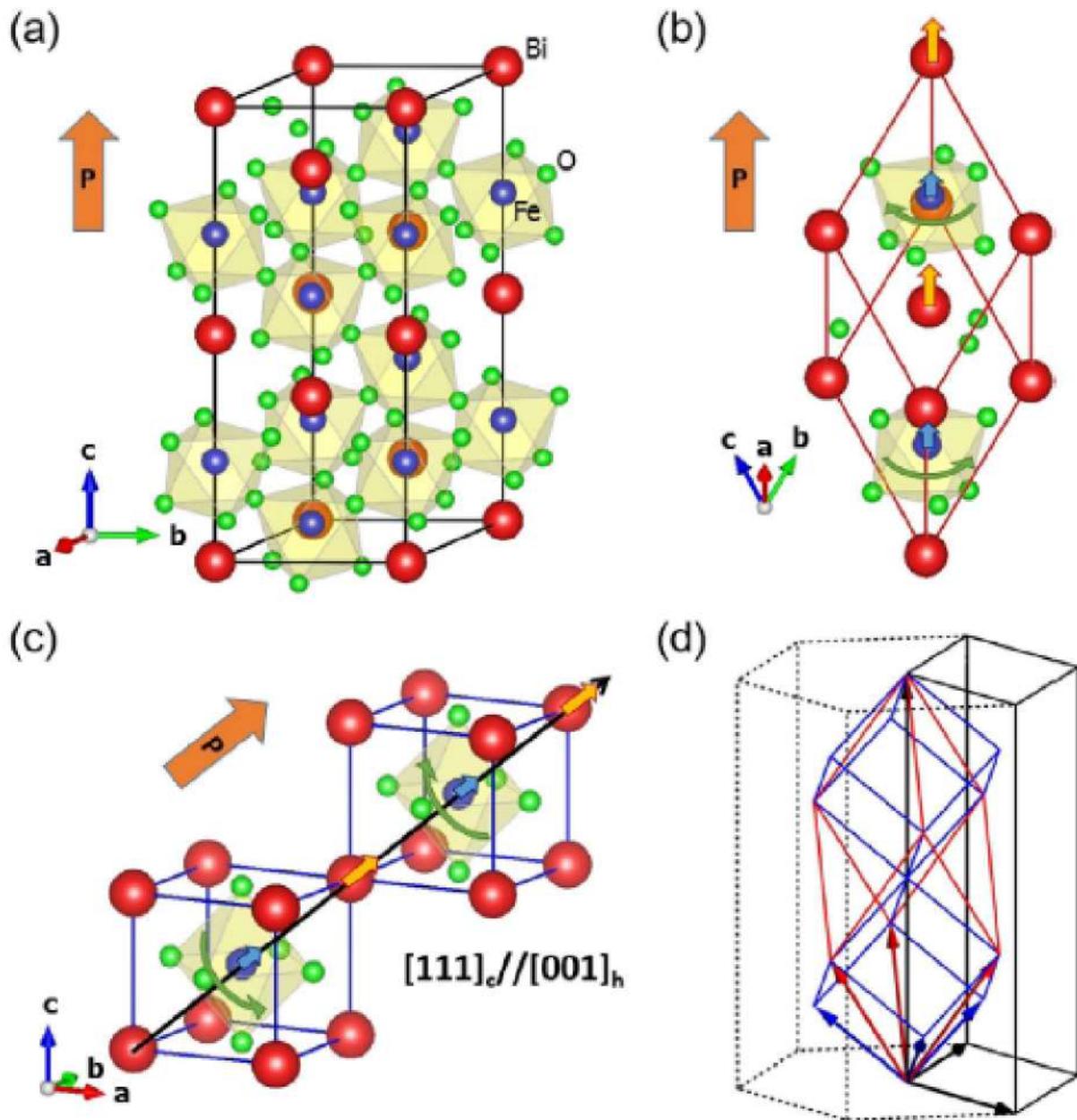


FIGURA 2.1: (a) Célula unitária hexagonal incluindo seis formulas unitárias. (b) Célula unitária romboedral incluindo duas formulas unitárias. (c) Célula unitária pseudocúbica incluindo uma formula unitária. A direção $[111]$ na notação romboedral e pseudocúbica é a mesma da direção $[001]$ na notação hexagonal. As setas amarelas (azuis) e verde representam o deslocamento dos cátions de Bi (Fe) e rotação do octaedro, respectivamente. (d) Célula unitária e vetores unitários nas notações hexagonal (preto), romboedral (vermelho) e pseudocúbico (azul), retirado de [29].

Uma rota muito utilizada para a obtenção do BFO, conhecida como síntese de estado sólido convencional, consiste em realizar uma mistura estequiométrica dos óxidos de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) e então realizar o tratamento térmico dessa mistura à uma determinada temperatura. A partir de um estudo realizado por Palai et al. [36] foi produzido um diagrama de fase do BFO (figura 2.2.). Ao observar o diagrama de fase nota-se que o BFO se forma à 825 °C e que próximo a essa temperatura (730 °C) também se encontra a formação da fase selenita ($Bi_{25}FeO_{39}$). A possibilidade de formação da fase selenita abaixo da temperatura de formação do BFO faz com que o aparecimento dessa fase ocorra com muita facilidade durante o tratamento térmico tornando a obtenção do BFO monofásico um grande desafio. Como consequência da grande concentração de Bi^{3+} presente na selenita, a formação de mulita ($Bi_2Fe_4O_9$) pode facilmente ocorrer [37], dificultando ainda mais a obtenção de materiais monofásicos. Diversas rotas de síntese foram desenvolvidas para contornar esse problema [38], foco especial será dado para as rotas envolvendo moagens em alta energia, uma vez que trata-se da rota utilizada nesse trabalho.

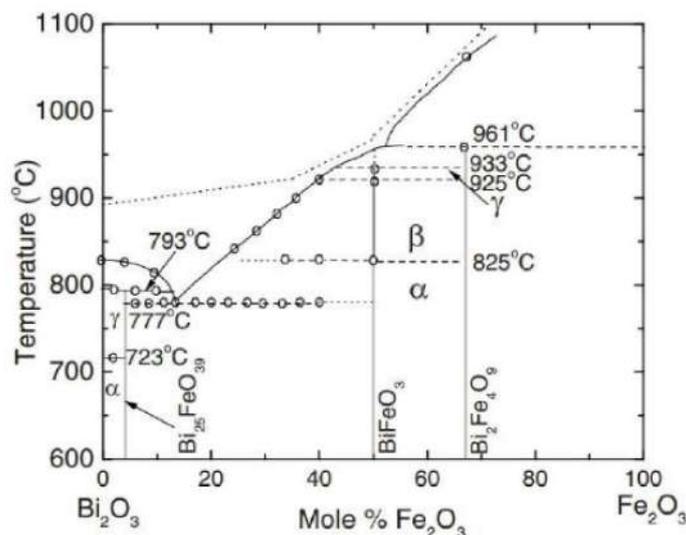


FIGURA 2.2: Diagrama de fase do $BiFeO_3$ [36].

Assim, o BFO é um dos objetos de estudo mais popular na ciência de materiais moderna se mostrando um excelente candidato para uso em memórias ferroelétricas não voláteis e eletrônica de alto desempenho [13]. Seu ordenamento magnético é do tipo antiferromagnético, tendo uma estrutura de spin modulada espacialmente com um período de 62 nm que anula a magnetização macroscópica inibindo a observação do efeito magnetoeletrico linear [39, 40]. Além disso, em geral, o BFO é caracterizado por sérios problemas de corrente de fuga devido à existência de um grande número de centros de carga causados por vacâncias de íons de oxigênio e evaporação de Bi_2O_3 durante o processo de sinterização [36], o que torna difícil alcançar alta resistividade.

Uma alternativa muito utilizada para solucionar esses problemas é utilizar terras raras para a substituição iônica no sítio do Bi, a substituição no sítio do Fe ou uma combinação (co-dopagem) nos dois sítios. Essas substituições iônicas tem como objetivo reduzir a condutividade, a corrente de fuga e melhorar suas propriedades ferroelétricas e ferro/antiferromagnéticas à temperatura

ambiente [41–43]. A seguir iremos abordar, em maiores detalhes, as propriedades estruturais, ferroelétricas e magnéticas do BFO e, em seguida, os efeitos da substituição iônica.

2.1.1 Estrutura

Em temperatura ambiente o BFO possui uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$. A estrutura do BFO pode ser representada de diversas formas, as quais são exibidas na figura 2.1. Sua estrutura romboédrica, geralmente, é descrita em uma configuração de rede hexagonal, na qual o eixo $[111]_{rh}$ é o mesmo que $[001]_{hex}$. Essa estrutura romboedral pode ser derivada de uma estrutura perovskita (ABX_3) ideal ($\text{Pm}\bar{3}m$), que consiste de um octaedro de BX_6 de bordas compartilhadas, devido à distorções do octaedro. Essas distorções costumam ocorrer devido a diferença de raio iônico entre os átomos do sítio A e B [29].

Diferentemente da perovskita ideal, a célula unitária romboedral contém duas unidades de perovskita de BFO conectadas com os octaedros, inclinados em $13,8^\circ$, ao redor do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. Devido as distorções do octaedro FeO_6 , a distância mínima de ligação entre os átomos O-O é de $2,17\text{Å}$ e máxima de $3,015\text{Å}$, com as demais distâncias estando entre esses dois valores. Nessa estrutura o íon de ferro está deslocado cerca de $0,134\text{Å}$ no eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$. Como consequência, existem duas diferentes ligações entre Fe-O, denotadas de Fe-O(1) e Fe-O(2), de $1,958\text{Å}$ e $2,11\text{Å}$ respectivamente. As ligações entre Bi-O são afetadas por um deslocamento do íon de bismuto de $0,54\text{Å}$ ao longo do eixo $[111]_{rh}$ ou $[001]_{hex}$ [44].

O deslocamento do Bi e Fe (figura 2.3) correspondem a uma distorção ferroelétrica (FE), enquanto a inclinação do octaedro corresponde a uma rotação antiferrodistorcida (AFD). A distorção FE ocorre devido à atividade estereoquímica do *lone-pair* $6s^2$ do Bi, que hibridizam com o orbital $6p$ do próprio Bi, resultando em uma função de onda assimétrica [29]. Isso faz com que as ligações entre o Bi e o O passem a ser assimétricas e estabilizam um deslocamento fora de centrosimetria dos íons Bi em relação a sub-rede de oxigênio. Por sua vez, a repulsão eletrostática causa um deslocamento cooperativo de íons Fe^{3+} , resultando em uma polarização elétrica finita [45]. O encurtamento das ligações de Bi-O também dão origem a rotação AFD, uma vez que esse encurtamento força mudanças no octaedro FeO_6 para que elas sejam acomodadas [46].

O fator de tolerância de Goldschmidt é utilizado para prever a estabilidade e a formação de estruturas perovskitas com base nos raios iônicos dos cátions e ânions envolvidos. Este fator avalia o ajuste relativo dos íons na célula unitária e é indicativo da viabilidade da formação da estrutura perovskita. Esse fator é um número adimensional calculado usando a seguinte expressão:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

na qual r_A é o raio iônico do cátion A, r_B é o raio iônico do cátion B e r_O é o raio iônico do ânion, em geral o oxigênio [47].

Para o BFO, com os valores de raio iônico de Shannon [2], com Bi na coordenação 6, o Fe^{3+} na coordenação 6 e configuração de *high-spin*, obtêm-se $t = 0,88$. Quando esse valor $t \leq 1$ o octaedro FeO_6 deve se deformar para que ele se encaixe dentro da célula. Essa configuração na qual o Bi tem coordenação 6, também é chamada de $\alpha\text{-BiFeO}_3$ (figura 2.4a), é uma configuração romboédrica a temperatura ambiente. Em condições de pressão e temperatura apropriadas a estrutura do BFO pode sofrer mudanças, é reportado que em 825°C ocorre uma transição de primeira ordem para uma fase ortorrômbica, o $\beta\text{-BiFeO}_3$, pertencente ao grupo espacial $Pnma$ (figura 2.4b). Acima de 930°C , uma fase cúbica $\gamma\text{-BiFeO}_3$ (figura 2.4c), na qual o Bi tem coordenação 12, é observada [48].

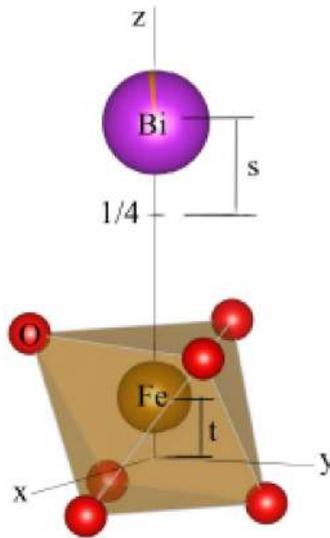


FIGURA 2.3: .

Deslocamento s e t do Bi^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente, ao longo do eixo $[001]_{hex}$, retirado de [22].

2.1.2 Ferroeletricidade

O BFO é um multiferroico do tipo I, conforme mencionado no capítulo 1.3, no qual a origem de sua ferroeletricidade é devido ao íon de Bi^{3+} . Nele, existem dois elétrons da camada $6s$ que não participam em ligações químicas, sendo chamados de *lone-pair*. Esses elétrons possuem uma alta polarizabilidade, condição exigida para ferroeletricidade na descrição clássica, gerando um dipolo elétrico, que dá origem a ordem ferroelétrica do BFO.

Mais especificamente, o estado ferroelétrico surge de um grande deslocamento dos íons Bi em relação ao octaedro FeO_6 . Devido à configuração não centrossimétrica presente na estrutura romboédrica, deslocamentos do Bi em relação ao octaedro FeO_6 ocorrem ao longo do plano (111). Os os pares de elétrons não compartilhados influenciam na interação entre os sub-níveis dos orbitais $6s^2$ dos íons de Bi^{3+} e os $2p^2$ dos íons de O^{2-} provocando essa distorção do octaedro, dando origem à uma polarização ao longo da direção [111] [13]. De acordo com cálculos de primeiros princípios essa polarização pode chegar a valores entre 90 e 100 $\mu C/cm^2$ [49], posteriormente Cheong et al. reportam uma polarização de 86 $\mu C/cm^2$ para monocristais de BFO [50].

Um grande problema nas cerâmicas de BFO é sua baixa resistividade e alta corrente de fuga, atribuídos a defeitos e à presença de fases secundárias no material. Diversas alternativas têm sido aplicadas para melhorar as propriedades ferroelétricas do BFO por meio da substituição/co-substituição iônica nos sítios A e B [51]. Ao realizar a substituição iônica uma pressão química é introduzida na estrutura perovskita (ABO_3) provocando uma variação na estrutura eletrônica e cristalina. Assim, íons de Ca, La, Sm, Tb, Gd e Nd parcialmente substituindo o sítio A (Bi) podem induzir melhorias na ferroeletricidade e aumentam a homogeneização de arranjos de spin [52–55]. A substituição iônica utilizando os íons de Mn, Sc, Cr, Ti e Nb no sítio B (Fe) podem eliminar as vacâncias de oxigênio, diminuir a corrente de fuga e alterar a estrutura de spin magnético [56–58].

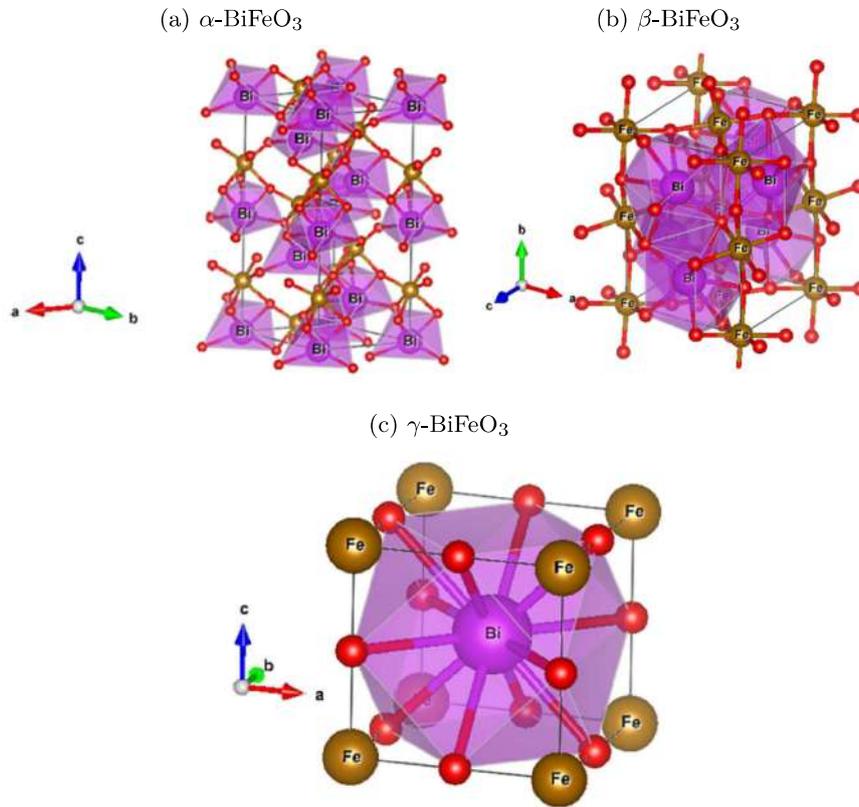


FIGURA 2.4: Estrutura do $\alpha\text{-BiFeO}_3$ (a), $\beta\text{-BiFeO}_3$ (b) e $\gamma\text{-BiFeO}_3$ (c), adaptado de [48].

2.1.3 Propriedades magnéticas do BFO

A configuração estrutural é de extrema importância para as propriedades magnéticas exibidas pelo BFO, em especial as ligações que regem as interações de troca. As ligações entre Fe-O-Fe favorecem uma interação de super-troca gerando um comportamento antiferromagnético do tipo-G, ver Figura 1.12. Por sua vez a interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM), ver Figura 1.16, estabiliza a inclinação dos *spins* dando origem a uma estrutura de spins cicloidal que se propaga ao longo do eixo $[110]_{hex}$ com um período de 62 nm que pode chegar a 78 nm em uma temperatura de 615 K [59]. Essa estrutura cicloidal rotaciona em torno de um vetor quiral $[100]_{hex}$. Uma segunda interação DM, de uma ordem de magnitude menor que a interação DM primária, causa uma inclinação, de aproximadamente 1° , perpendicular ao vetor de polarização elétrica $[001]_{hex}$ e o vetor de propagação magnética $[110]_{hex}$, induzindo uma onda de densidade de spin [29]. Na figura 2.5 podemos observar a estrutura magnética dada pela direção de polarização $[001]_{hex}$, um vetor de propagação de spin cicloidal $[110]_{hex}$, e um vetor de spin quiral $[1\bar{1}0]_{hex}$.

No BiFeO_3 , as principais interações que determinam sua estrutura antiferromagnética do tipo G e sua alta temperatura de Néel (T_N), são as interações de troca entre os primeiros vizinhos (PV) e os segundos vizinhos (SV). O ângulo de ligação entre os PV (Fe-O-Fe) favorecem um ângulo de 180° e essa ligação é fortemente antiferromagnética. Já as interações entre os SV são ferromagnéticas e ambas estão ilustradas na figura 2.6

Por sua vez a estabilização da estrutura magnética ocorre devido à presença da interação de

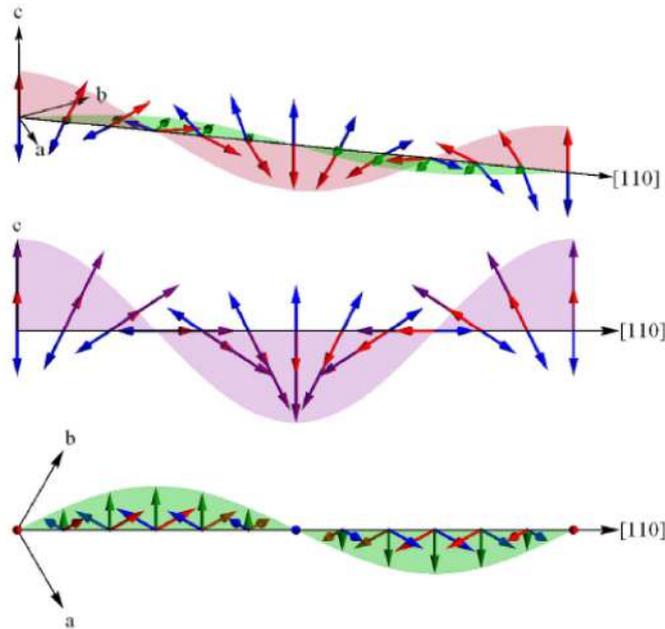


FIGURA 2.5: Estrutura magnética do BiFeO_3 . Setas vermelhas e azuis correspondem aos momentos magnéticos opostos M_i nas duas sub-redes. As setas roxas e verdes representam um vetor antiferromagnético $\mathbf{L}=\mathbf{M1}-\mathbf{M2}$ e um momento ferromagnético local $\mathbf{M}=\mathbf{M1}+\mathbf{M2}$ induzido por inclinação para fora do plano da cicloide, respectivamente. Para esclarecer isso, uma modulação de \mathbf{L} e \mathbf{M} ao longo de $[110]_{hex}$ é mostrada no plano da cicloide e no plano perpendicular, respectivamente. Figura retirada de [29].

DM. A interação DM surge do acoplamento spin-órbita que permite o *spin-flip hopping* entre íons vizinhos, que é um processo que descreve a movimentação de elétrons em um material magnético, envolvendo a mudança de spin de um elétron durante o salto de um sítio atômico para outro. A interação DM tende a fazer com que os spins vizinhos se alinhem perpendiculares entre si e, portanto, compete com a interação de troca que favorece o seu alinhamento antiparalelo, o resultado muitas vezes é uma inclinação dos spins que no caso do BiFeO_3 resulta em uma cicloide de longo alcance. A figura 2.7 ilustra os vetores de interação de troca em um octaedro distorcido e parte da cicloide de *spins*. Nesta direção, a força da interação da super-troca Fe-O-Fe depende do ângulo de ligação Fe-O-Fe e a força dessa interação de super-troca é máxima quando o ângulo de ligação é de 180° e no BiFeO_3 o ângulo de super-troca Fe-O-Fe é 155° [60].

Existem duas principais razões para o aparecimento de uma modulação cicloidal em uma estrutura antiferromagnética. O primeiro é devido à existência de interações relativísticas anisotrópicas e o segundo é devido à competição das interações magnéticas de troca em um cristal. Para que o primeiro caso ocorra é necessária uma simetria cristalina específica, que permita o aparecimento de um gradiente linear invariante, já o segundo caso não possui essa restrição estrutural e pode ocorrer na maioria das estruturas moduladas [61]. Nesse sentido, diversos trabalhos exploram estratégias para realizar a quebra da cicloide de spins com o propósito de evidenciar uma magnetização não nula nesse material. Dentre elas, podemos citar a mudança de forma e tamanho da partícula e/ou cristalito [62–65], introdução de defeitos [62] ou ainda por meio da substituição iônica [66].

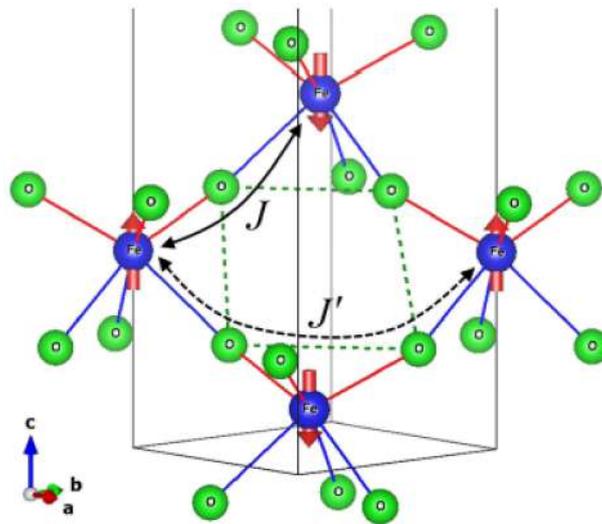


FIGURA 2.6: Caminho entre as ligações Fe-O-Fe e Fe-O-Fe-O-Fe para as interações de super-troca entre os PV e SV em um octaedro de FeO_6 distorcido. As linhas vermelhas e azuis representam as ligações Fe-O(1) e Fe-O(2) respectivamente. Figura retirada de [29].

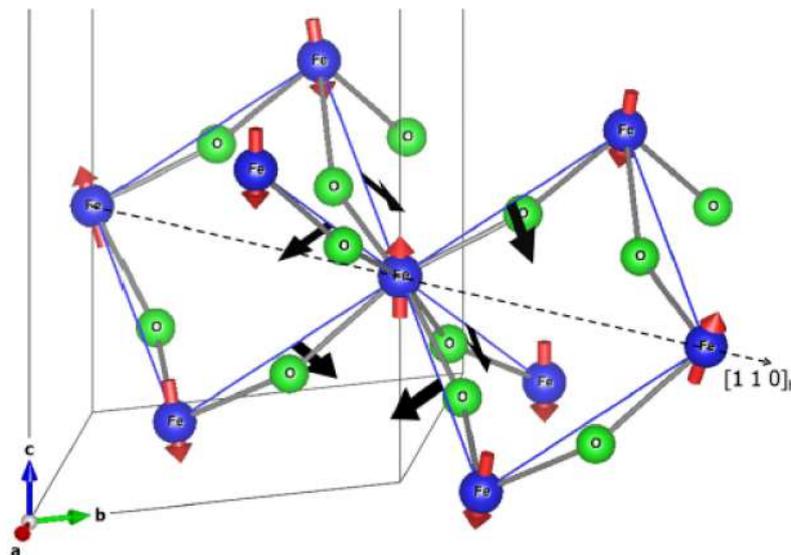


FIGURA 2.7: Os vetores DM (setas pretas) para os vizinhos mais próximos no octaedro distorcido e parte do spin cicloide (setas vermelhas). Figura retirada de [29].

A partir de cálculos de primeiros princípios da anisotropia magnetocristalina, é mostrado que o plano (111) é um plano de fácil magnetização na ausência da estrutura cicloidal [67] sendo que a orientação desse plano está acoplada à polarização ferroelétrica por meio do *strain* ferroelástico.

Zhang et al. [68] estudou a origem da anisotropia magnética e do ordenamento espiral no BFO utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) e calculando a energia da anisotropia magnetocristalina, os autores reportam que a anisotropia de íon único e o acoplamento de super-troca anisotrópico fazem com que o plano (111) seja o plano de fácil magnetização. Além disso, por análise teórica, foi demonstrado que a presença de uma ordem de rotação de espiral de longo alcance pode ser atribuída à competição entre a supertroca isotrópica e as interações anisotrópicas de DM (Dzyaloshinskii-Moriya) entre spins vizinhos, e a magnetização resultante é modulada de forma senoidal sob a estrutura de rotação de espiral. A origem da energia de anisotropia magnetocristalina (MAE) inclui interação magnética dipolo-dipolo, interação de supertroca anisotrópica e anisotropia de íon único. Devido à estrutura quase cúbica do BFO as interações magnéticas de dipolo-dipolo não contribuem para a energia anisotrópica fazendo com que apenas as contribuições de interação de supertroca e anisotropia de íon único sejam predominantes [68].

Como vimos acima a substituição iônica é uma das estratégias que podem ser utilizadas para quebrar a cicloide de spins e modificar a magnetização macroscópica do BFO. Ao estudar a literatura, observa-se que ao realizar substituição iônica no sítio B com os íons de Sc, Mn, Nb, Zr, Co e Ti nota-se um aumento da magnetização ao alterar o estado de valência do Fe devido à compensação de carga e a variação do ângulo de supertroca (Fe-O-Fe) [69–73]. Já para substituição no sítio A, os íons Yb, La, Gd, Nd, Pb, Ca, Sr também podem impactar a magnetização do BFO a partir da homogeneização espacial do arranjo de spins. A distorção da estrutura cicloidal causada por substituição no sítio A pode ser consequência da formação de íons de Fe^{2+} devido à volatilização dos íons Bi ou pela criação de vacâncias de oxigênio, variações no ângulo de inclinação da ligação de supertroca (Fe-O-Fe) devido à distorções no octaedro FeO_6 provocadas pela substituição iônica, assim como pelo aumento do *strain*, alterando o equilíbrio entre as interações antiferromagnética e ferromagnética [74–77].

2.2 Dopagem da ferrita de bismuto

Os materiais cerâmicos ganharam atenção significativa no campo da ciência dos materiais devido às suas propriedades únicas, como alta dureza, estabilidade térmica e resistência ao desgaste e à corrosão. No entanto, as limitações em sua condutividade elétrica e propriedades ferroelétricas limitaram suas aplicações em dispositivos eletrônicos e de armazenamento de energia. Para superar essas limitações, a dopagem tem sido extensivamente estudada como uma abordagem promissora para modificar as propriedades dos materiais cerâmicos.

Como mencionado anteriormente o BFO é um promissor material multiferróico com propriedades ferroelétricas e magnéticas, tornando-o adequado para aplicações em vários campos, como dispositivos de memória, spintrônica e sensores. No entanto, sua alta condutividade elétrica e corrente de fuga limitaram suas aplicações práticas. O BFO é um óxido de perovskita complexo com uma estrutura cristalina romboédrica, na qual o sítio A é ocupado por íons Bi^{3+} e o sítio B é ocupado por íons Fe^{3+} . A dopagem de BiFeO_3 nos sítios A e B é estudada a fim de adequar suas propriedades a aplicações específicas.

A dopagem no sítio B envolve a substituição parcial de íons Fe^{3+} por outros íons de metais de transição, com o objetivo de modificar as propriedades magnéticas e estruturais do BFO. Por exemplo, a dopagem com cobalto (Co) ou níquel (Ni) no sítio B altera seu comportamento ferromagnético. Além disso, a dopagem no sítio B com Mn ou Cr pode ajustar o acoplamento magnetoelétrico e reduzir a corrente de fuga.

Por outro lado, a dopagem do sítio A envolve a substituição parcial de íons Bi^{3+} por outros íons, como elementos de terras raras, elementos alcalinos terrosos e outros cátions bivalentes ou trivalentes. A dopagem no sítio A pode modificar a estrutura cristalina, a estrutura eletrônica e as propriedades dielétricas do BFO.

No entanto, existem algumas vantagens específicas da dopagem no sítio A que não são facilmente alcançáveis com a dopagem no sítio B. Uma dessas principais vantagens é a criação de vacâncias de oxigênio, que podem causar um aumento na condutividade de íons de oxigênio do BFO. Isso ocorre porque os cátions do sítio A, que são tipicamente maiores que os cátions do sítio B, podem distorcer a rede e criar vacâncias de oxigênio por meio de compensação de carga. Em contraste, a dopagem do sítio B normalmente não resulta na criação de vacâncias de oxigênio, pois os cátions menores do sítio B não distorcem a rede na mesma extensão.

Além disso, a dopagem no sítio A pode modificar a polarização ferroelétrica do BFO, que é crítica para seu uso em dispositivos de memória, spintrônica e sensores. A dopagem no sítio-A também pode melhorar o desempenho fotovoltaico e fotocatalítico do BFO, modificando sua estrutura eletrônica, o que normalmente não é possível com a dopagem no sítio-B.

O objetivo desta seção é fornecer uma abrangente revisão de literatura sobre a dopagem do sítio A no BFO, utilizando elementos de terras raras, como Nd, Sc, Er e La. Nosso foco será em seu impacto nas propriedades elétricas, magnéticas e dielétricas do material. A revisão incluirá uma análise das modificações da estrutura cristalina induzidas pelos dopantes e os efeitos da dopagem no sítio A nas propriedades eletrônicas e magnéticas. É sugerido, na literatura, que a substituição parcial do bismuto por esses íons pode ajudar a mitigar a formação de fases secundárias, como a selenita, bem como aumentar a anisotropia magnetocristalina tornando a estrutura cicloidial de *spins* energeticamente desfavorável e, assim, promover propriedades mais encorajadoras para sua aplicação [78]. Uma característica da dopagem é uma quebra/supressão da cicloide de spins fazendo com que o material passe a exibir uma componente não linear em suas curvas de magnetização, a dopagem também auxilia na redução das correntes de fuga devido as mudanças ocorridas na sua estrutura cristalina [40].

Sabe-se que as ortoferritas de terras raras, REFeO_3 , cristalizam em uma estrutura perovskita distorcida ortorrômbica pertencente ao grupo espacial não polar, $Pnma$ (isoestrutural ao grupo $Pbnm$). Sua simetria pode ser descrita por uma inclinação em fase do octaedro FeO_6 no plano a com uma inclinação fora de fase do octaedro FeO_6 nas direções b e c . Como o material original BiFeO_3 exibe uma simetria romboédrica polar ($R3c$), espera-se que a substituição do bismuto por terras raras introduza desordem que acabará por levar a uma decoerência do par de íons Bi^{3+} e uma mudança simultânea na simetria $R3c$ polar para um grupo espacial não polar. A rota das simetrias polares para as não polares, depende muito de qual elemento dopante é utilizado, tanto em relação à sua concentração quanto ao seu tamanho iônico [79, 80].

É importante citar que o ângulo de super-troca normalmente varia com o tamanho do átomo dopante e, portanto, há um papel substancial do tamanho do íon dopante nas propriedades magnéticas e, devido a seu caráter multiferroico, nas propriedades elétricas dos compostos de BFO dopados. A introdução de um átomo dopante também gera um *strain* químico na rede, podendo esse ser compressivo ou expansivo, causando distorções na rede influenciando as propriedades observadas. Como veremos a seguir, poucos estudos observam a influência do *micro-strain* nas propriedades do BFO dopado.

Neste estudo, limitaremos nossa discussão sobre a dopagem do sítio A na ferrita de bismuto a artigos que usam concentrações de dopagem de até 15%. Isso ocorre porque nosso foco está na estrutura cristalina $R3c$ do BFO, que é uma fase romboédrica com um conjunto único de

propriedades. Acima de 15% de concentração de dopagem, sua estrutura cristalina pode passar a se encontrar em uma região de fase morfotrópica, o que pode resultar em uma transição para uma estrutura ortorrômbica com diferentes propriedades. Embora amostrar em região de fase morfotrópica possa ser interessante para certas aplicações, está além do escopo de nosso estudo, portanto, excluiremos artigos que usam concentrações de substituição iônica acima de 15% em nossa discussão e apenas incluiremos aqueles nas quais as substituições são estequiométricas.

2.2.1 Érbio - Er

O Érbio (Er), um elemento de terras raras com uma configuração eletrônica $4f^{11}$, foi relatado como um dopante eficaz para modificar as propriedades do BFO, que pode ser sintetizado usando várias técnicas, como reação em estado sólido, método sol-gel e síntese hidrotérmica. A dopagem de Er causa modificações na estrutura cristalina, podendo aumentar a polarização ferroelétrica e melhora a condutividade elétrica do BFO [81]. A dopagem de Er também pode ser utilizada para melhorar as propriedades magnéticas do BFO [82], que é importante para suas aplicações em spintrônica e dispositivos de memória magnética.

Esta seção tem como foco a dopagem de Er no sítio A do BFO e seu impacto nas propriedades do material. Faremos uma revisão literária dos efeitos de dopagem do Er no BFO nas suas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas.

Propriedades Estruturais

A literatura reporta amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ($x \leq 0,15$), conforme observado na tabela 2.1, preparadas principalmente por sol-gel e reação de estado sólido. Em geral, para valores de $x < 0,08$, as amostras obtidas são indexadas como pertencentes ao grupo espacial $R\bar{3}c$. Entretanto, a partir de $x = 0,08$ as amostras entram em uma região de transição estrutural, sendo que alguns autores reportam uma transição para uma simetria ortorrômbica ($Pbnm$ e $Pn\bar{2}_1a$) [81, 82] e tetragonal [83], um forte indício dessa transição de fase é apresentado por Sharma et al., os autores observaram que o duplete do BFO, planos (104) e (110), tendem a se fundir com o aumento da concentração de Er, conforme pode ser visto na figura 2.8.

TABELA 2.1: Propriedades estruturais de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$	Método	Grupo Espacial	Fase secundária	<i>Strain</i>	Tamanho de cristalito	Referência
$x=0,10$	Sol-gel	$R\bar{3}c$	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	6×10^{-4}	55 nm	Acharya et al. [60]
$x=0,04$	Sol-gel	$R\bar{3}c$	-	-	-	Sharma et al. [81]
$x=0,08$		$R\bar{3}c$	-	-	-	
$x=0,12$		$R\bar{3}c+$ $Pn\bar{2}_1a$	-	-	-	
$x=0,05$	Sol-gel	$R\bar{3}c$	-	-	-	Zhou et al. [82]
$x=0,10$		$R\bar{3}c+$ $Pbnm$	-	-	-	
$x=0,15$		$R\bar{3}c+$ $Pbnm$	-	-	-	
$x=0,10$	Reação de estado sólido	Romboédrico para Tetragonal	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	-	-	Trivedi et al. [83]

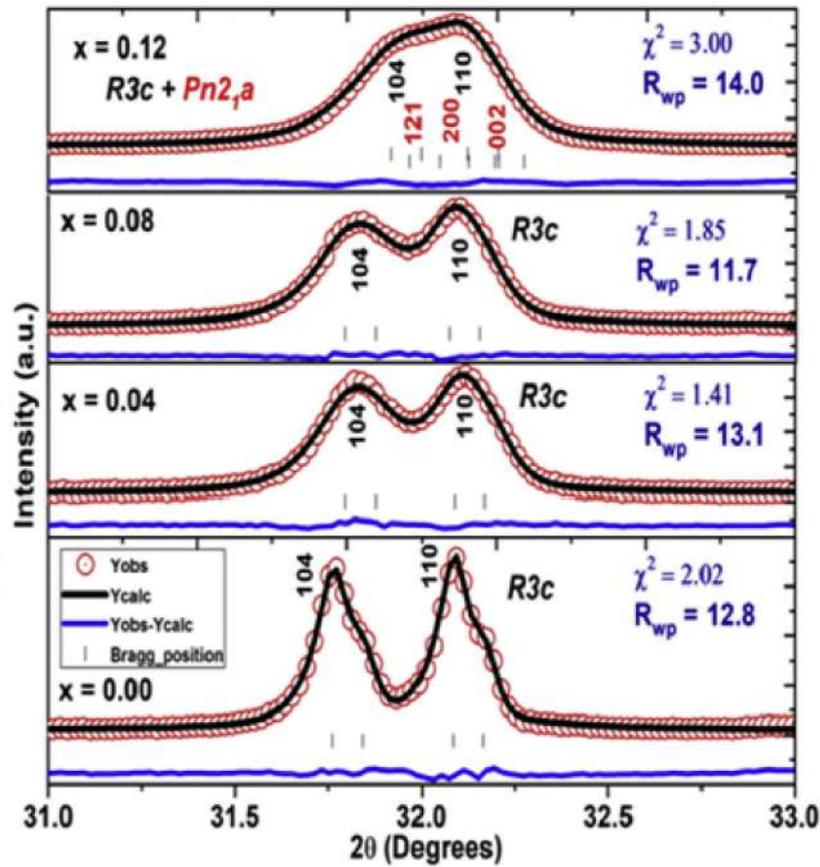


FIGURA 2.8: Refinamento Rietveld no intervalo de 31° - 33° de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$, figura retirada de [81].

A substituição iônica dos íons de Bi^{3+} por Er^{3+} é realizada com o intuito de que ele ocupe o sítio A, uma vez que seu raio iônico é próximo ao do bismuto $1,76 \text{ \AA}$ e $1,7 \text{ \AA}$ na coordenação 12, respectivamente [84]). Alguns indícios que suportam essa hipótese são encontrados nos resultados apresentados por Zhou et al. [82] nos quais se observa um deslocamento dos picos principais nos difratogramas de raios X e a magnitude desse deslocamento aumenta conforme a concentração de Er aumenta, o que pode ser um indicativo de um aumento no volume da célula unitária, confirmando que a rede aceitou os íons de Er^{3+} .

O *micro-strain*, assim como o tamanho do cristalito, são dois parâmetros importantes que podem fornecer informações sobre as propriedades estruturais do material estudado. O *micro-strain* é uma medida da distorção ou imperfeição na rede cristalina, enquanto o tamanho do cristalito se refere ao tamanho dos domínios cristalinos individuais no material. Alguns estudos relataram os efeitos da dopagem de Er nos valores de *micro-strain* e tamanho de cristalito no BFO. Em geral, à medida que a concentração de dopagem Er aumenta, os valores de *micro-strain* tendem a aumentar, enquanto os valores de tamanho de cristalitos tendem a diminuir [60].

Uma possível explicação para o aumento nos valores de *micro-strain* com o aumento da concentração de dopagem é que como o íon de Er^{3+} é maior do que o íon de Bi^{3+} e essa diferença de tamanho pode causar distorções de rede na estrutura cristalina do BFO, levando ao

aumento do *micro-strain* [2]. Por outro lado, a diminuição nos valores de tamanho de cristalito com o aumento da concentração de dopagem Er pode ser atribuída à incorporação de íons Er^{3+} na rede do BFO, o que pode inibir o crescimento dos domínios cristalinos e levar a tamanhos menores de cristalitos [60].

As amostras obtidas por Archaya et al. [60] mostram um fator interessante, mas não muito explorado na literatura, que é um aumento significativo do *micro-strain* ao realizar a substituição atômica. Os valores de *micro-strain* obtidos pelos autores, tanto nas amostras de BFO puro quanto nas dopadas com Er tem uma diferença de duas ordens de grandeza, aumentando de $5,4 \times 10^{-6}$ para 6×10^{-4} , no entanto esses valores são baixos devido a uma combinação de fatores, envolvendo a rota de síntese, sol-gel, que não favorece a indução de *micro-strain*, e o fato do átomo dopante (Er) ter uma raio iônico muito próximo do bismuto 1,76 Å a 1,70 Å (coordenação 12, respectivamente). Também se observa que ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito, de 70 nm para 55 nm, que pode também estar relacionada com o aumento do *micro-strain*.

Propriedades magnéticas

Acharya et al. [60] e Zhou et al. [82] reportam dados referentes às propriedades magnéticas de amostras de BFO dopadas com Er [60,82]. Ambos reportaram uma significativa melhora na máxima magnetização das amostras dopadas em comparação com as amostras de BFO puro. Além do aumento considerável na magnetização máxima, uma componente não linear foi observada nas curvas de magnetização, deixando de exibir um comportamento puramente antiferromagnético e passando a exibir um comportamento característico de um material ferromagnético fraco. As propriedades reportadas pelos autores estão listadas na tabela 2.2.

A principal vantagem observada decorrente da introdução do Er por Acharya et al. foi um drástico aumento em sua magnetização máxima, aumentando de 0.16 emu/g ($BiFeO_3$) para 2.05 emu/g a 20 kOe ($Bi_{0,85}Er_{0,15}FeO_3$). Essa mudança foi atribuída a possíveis mudanças nas ligações de super-troca (Fe-O-Fe) causadas pela diferença entre o raio iônico do Bi e do Er, entretanto essas mudanças não foram quantizadas pelos autores. Tanto a supressão da cicloide de spins quanto o aumento na magnetização podem também ser explicados pelas características magnéticas dos íons de Er^{3+} , principalmente devido às interações de troca entre os elétrons da camada 4f do Er e dos elétrons da camada 3d do Fe [82].

As amostras preparadas por Zhou et al. [82] apresentam um aumento na magnetização de aproximadamente 0,68 emu/g para 2,03 emu/g à 20 kOe, para as amostras com 0,05% e 0,15% de Er, respectivamente. Além do momento magnético do íon trivalente dopante (Er^{3+}), o aumento da magnetização nas amostras dopadas pode ser explicado a partir do rearranjo da orientação relativa dos momentos magnéticos na rede antiferromagnética causando a supressão da cicloide de spins.

Propriedades elétricas

A tabela 2.3 traz uma compilação dos valores referentes às propriedades elétricas reportados na literatura para amostras de BFO dopadas com Er. As curvas de polarização obtidas por Acharya et al. [60] e Sharma et al. [81] apresentam um aumento na magnetização máxima quando comparado com as amostras de BFO puro preparada pelos próprios autores. Além desse aumento na polarização máxima, uma mudança no aspecto das curvas de polarização obtidas por Sharma et al. foi observada, Figura 2.9. Essas curvas deixam de ter um aspecto arredondado,

TABELA 2.2: Propriedades magnéticas de amostras de $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$.

$Bi_{1-x}Er_xFeO_3$	Método	Magnetização máxima	Campo coercitivo	Magnetização remanescente	Referência
x=0,10	Sol-gel	1,32 emu/g em 50 kOe*	128 Oe	-	Acharya et al. [60]
x=0,05	Sol-gel	0,68 emu/g em 20 kOe*	190 Oe*	0,032 emu/g	Zhou et al. [82]
x=0,10		0,71 emu/g em 20 kOe*	167 Oe*	0,076 emu/g	
x=0,15		2,03 emu/g em 20 kOe*	119 Oe*	0,428 emu/g	

* Valor aproximado, informações extraídas dos gráficos apresentados em seu respectivo artigo.

indicando um aumento da resistividade das amostras dopadas com Er. Essa melhoria na sua polarização foi associada a um aumento na atividade estereoquímica do *lone-pair* do Bi devido a hibridização entre o par de elétrons $6s^2$ e o orbital vazio $6p$ dos íons de Bi^{3+} , induzindo uma distorção da nuvem eletrônica resultando em uma polarização elétrica aprimorada.

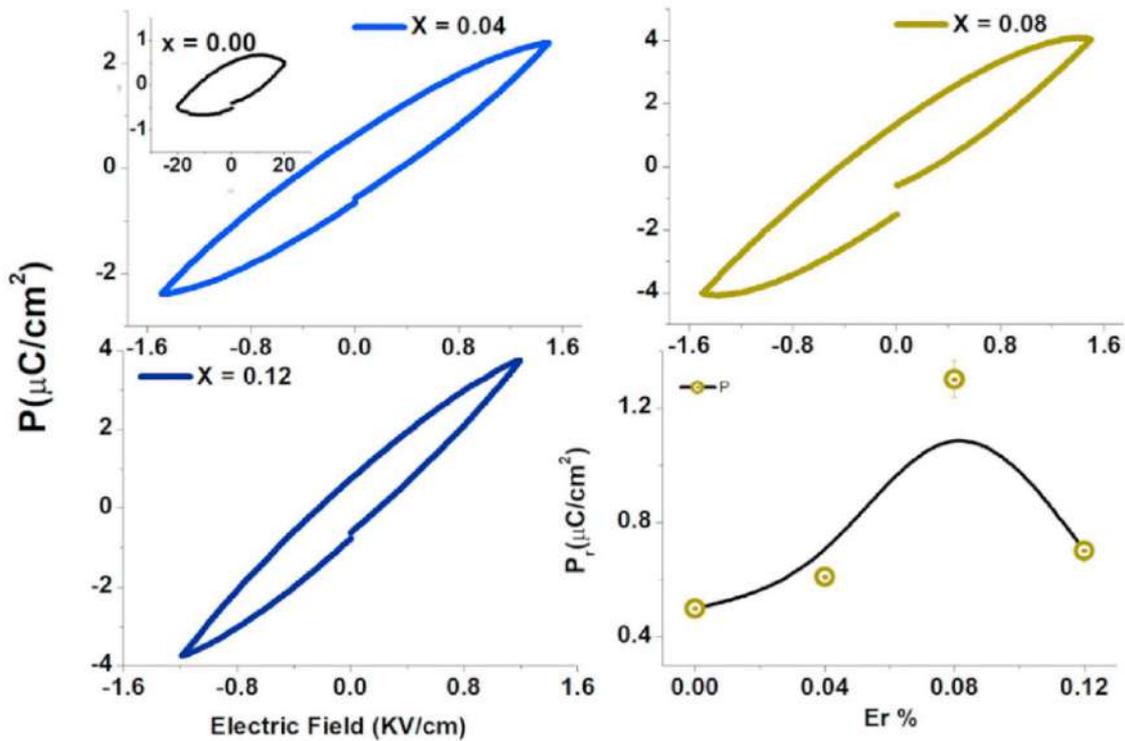


FIGURA 2.9: Curvas de histerese de polarização ferroelétrica versus campo elétrico (P vs.E) medidos à temperatura ambiente a 50 Hz para todas as amostras de $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$ com $0,04 > x > 0,12$, figura retirada de [81]

TABELA 2.3: Propriedades elétricas de amostras de $Bi_{1-x}Er_xFeO_3$.

$Bi_{1-x}Er_xFeO_3$	Polarização máxima	Campo coercitivo	Polarização remanescente	Constante dielétrica	Tangente de perda	Referência
x=0,10	1,39 $\mu C/cm^2$ em 32 kV/cm	19,89 kV/cm	1,04 $\mu C/cm^2$	345 em 1 kHz*	0,15 em 1 kHz*	Acharya et al. [60]
x=0,15	-	-	-	14 em 10 GHz*	0,044 em 10 GHz*	Zhou et al. [82]
x=0,04	2,4 $\mu C/cm^2$ em 1,5 kV/cm*	0,39 kV/cm*	0,61 $\mu C/cm^2$	25 em 1 kHz	0,13 em 1 kHz	Sharma et al. [81]
x=0,08	3,9 $\mu C/cm^2$ em 1,5 kV/cm*	0,43 kV/cm*	0,30 $\mu C/cm^2$	35 em 1 kHz	0,05 em 1 kHz	
x=0,12	3,7 $\mu C/cm^2$ em 1,5 kV/cm*	0,23 kV/cm*	0,65 $\mu C/cm^2$	41 em 1 kHz	0,64 em 1 kHz	

* Valor aproximado, informações retiradas dos gráficos apresentados em seu respectivo artigo.

A partir dos resultados de espectroscopia de impedância de Zhou et al. [82] e Acharya et al. [60] observa-se, no caso Acharya et al., que acima da frequência de ~ 110 Hz, as amostras dopadas com Er apresentam uma constante dielétrica maior juntamente com uma tangente de perda menor que as amostras não dopadas. Lembrando que os valores de tangente de perda são fortemente influenciados pela corrente de fuga, a diminuição observada na perda dielétrica indica que a corrente de fuga diminui como resultado da substituição parcial dos átomos de Bi por Er. Devido ao fato de a corrente de fuga no BFO ser originada por vacâncias de oxigênio, que podem ser produzidas pela flutuação de valência dos íons Fe, uma diminuição na corrente de fuga pode indicar uma diminuição da quantidade de Fe^{2+} que pode ocorrer devido à substituição de Bi por Er. Zhou et al. observou, por meio da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), uma redução na quantidade de Fe^{2+} com o aumento da concentração de Er e essa diminuição como principal causa da diminuição na corrente de fuga, também observada em função do aumento da concentração de Er [82].

Sharma et al. [81] também confirmou um comportamento relaxor em todas as amostras ao observar um deslocamento dos picos da tangente de perda dielétrica em função da frequência. Ainda, pela análise da condutividade AC revelou-se um comportamento tipo Arrhenius composto por diferentes processos ativados termicamente. Mecanismos de separação/recombinação de elétron-buraco são predominantes na região de baixa temperatura enquanto *polaron-hopping* localizados e de longo alcance são predominantes nas regiões de baixa e média temperatura. Já o mecanismo de vacâncias de oxigênio simples e duplas são predominantes nas regiões de alta temperatura.

2.2.2 Escândio - Sc

De acordo com Dutta et al. [85] o dopante Sc^{3+} tem uma configuração eletrônica estável, que deve melhorar as propriedades ferroelétricas e minimizar os problemas de corrente de fuga no BFO. O papel da dopagem de Sc^{3+} no BFO ainda não foi extensivamente estudado e, de acordo com nossas pesquisas bibliográficas, poucos artigos explorando a dopagem de Sc^{3+} foram encontrados [73, 85].

Propriedades Estruturais

Dutta et al. [85] prepararam nanocubos de BFO dopado com Sc^{3+} (BFSO) usando o método sono-químico enquanto Shannigrahi et al. [73] prepararam filmes finos de BFO dopado com Sc^{3+} por sol-gel. Ambos autores afirmam que o íon de Sc^{3+} substituiu o ferro (sítio B). Shannigrahi et al. [73] reporta um aumento no volume da célula unitária de 368 \AA^3 (BFO) para 373 \AA^3 (BFSO-3% Sc), enquanto Dutta et al. reporta um aumento de $373,969 \text{ \AA}^3$ (BFO) para $374,111 \text{ \AA}^3$ (BFSO-2% Sc) e $374,187 \text{ \AA}^3$ (BFSO-5% Sc) [85]. Esse aumento no volume da célula unitária pode ser um indício de que o íon de Sc^{3+} está realmente entrando no sítio B, uma vez que seu raio iônico na coordenação 6 ($0,745 \text{ \AA}$) é maior de que o raio iônico do Fe^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$). Caso esse átomo entrasse no sítio A, esperar-se-ia uma redução no volume da célula unitária, uma vez que o raio iônico do Sc^{3+} ($1,64 \text{ \AA}$) é menor que o raio iônico do Bi^{3+} ($1,70 \text{ \AA}$) [2, 84].

Ambos os autores reportam o aparecimento de fase secundária ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) para concentrações de Sc acima de 5%, Duttra et al. também reporta que o tamanho médio de cristalito para as amostras dopadas com 2% e 5% são de 25 e 30 nm, respectivamente.

Propriedades magnéticas

Medidas de *Field cooling* (FC) e *Zero field cooling* (ZFC) foram realizadas por Dutta *et al.* que observaram a separação das curvas de magnetização por FC e ZFC na temperatura de bloqueio (118 K). Como verificado pelos autores, as amostras apresentam apenas íons de Fe^{3+} , logo a dupla interação de troca entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} não podem ser responsáveis pela magnetização observada. Tanto a presença de um momento magnético resultante para todas as amostras quanto a observação do desdobramento das curvas de magnetização podem ser atribuídos a não compensação de spins de superfície. À medida que os tamanhos das partículas são reduzidos, nesse caso atingindo valores muito menores que a cicloide típica do BFO, a proporção superfície-volume aumenta e, portanto, o papel da superfície no comportamento magnético se torna relevante. A curva de histerese magnética à temperatura ambiente revela que as amostras dopadas possuem um comportamento típico de um material ferromagnético fraco. Um aumento na magnetização máxima, ao comparar as amostras dopadas e não dopadas também é reportado (aumentando de 0,09 emu/g para 0,206 emu/g em 10 kOe para o BFO puro e com 5% de Sc [85]). O aumento relatado da magnetização pode ser resultado da inclinação da estrutura de spin antiferromagnética devido à distorção estrutural e/ou da perturbação da ordenação magnética antiparalela por substituição parcial em locais de Fe com íons de Sc, os quais tem um tamanho maior e uma natureza não magnética.

Já a magnetização dos filmes finos preparados por Shannigrahi et al. não variam muito com o aumento da dopagem de Sc. Conforme mostrado pelos autores, as amostras apresentam a coexistência de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo assim, a provável causa da diferença entre as magnetizações observadas pode ser a dupla interação de troca existente entre esses íons.

Propriedades elétricas

Os loops de histerese de polarização dos nano cubos de BiFeO_3 não dopados, preparados por Dutta et al. indicam sua natureza ferroelétrica, mas com características de perdas severas. No entanto, todas as nanoestruturas dopadas com Sc^{3+} exibiram melhor saturação de polarização em comparação com as análises realizadas em filmes finos de BiFeO_3 dopados com Sc^{3+} sintetizados via sol-gel por Shannigrahi et al. Com o aumento da dopagem de Sc^{3+} ambos os autores observam uma redução na corrente de fuga. No caso de Dutta et al., como não há íons de Fe^{2+} ,

sua presença não pode ser a causadora de uma diminuição na condutividade. Aqui, a distorção estrutural desempenha um papel importante na melhoria da ferroeletricidade das amostras de BiFeO_3 dopadas com Sc^{3+} . Os íons Sc^{3+} ocupam o sítio B e se localizam no octaedro de oxigênio para formar a hibridização $\text{Sc } 3d\text{-O } 2p$. Isso leva a uma melhoria nas propriedades ferroelétricas devido à maior estabilização da distorção ferroelétrica [85].

Shannigrahi et al., por sua vez, não discutem os motivos por trás das melhorias nas curvas de polarização elétrica e na redução da corrente de fuga. Os autores também observaram um aumento na constante dielétrica com o aumento da concentração de Sc^{3+} e atribuíram a melhoria da constante dielétrica à uma maior densificação do sistema devido ao dopante Sc [73].

2.2.3 Lantânio - La

A substituição parcial dos íons Bi^{3+} por íons de La^{3+} na formação do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ evita o aparecimento de fases indesejáveis durante sua síntese e proporciona alterações nas propriedades ferroelétricas e magnéticas [86], como alterações no momento ferromagnético e redução da corrente de fuga [87].

Propriedades Estruturais

Consoante à concentração de Lantânio (La), pode-se observar uma sequência de transformações estruturais. Contudo, persiste a ausência de consenso acerca das concentrações exatas em que tais transformações se manifestam [39, 86]. Diversas investigações científicas indicam que, para valores de substituição inferiores ou iguais a 12,5%, o grupo espacial mantém-se como $R3c$ [88–97].

Alguns autores reportam a permanência da fase romboédrica $R3c$ em maiores concentrações de La, como: $x=0,15$ [98–100], $x=0,2$ [101–103], $x=0,25$ [104] e $x=0,3$ [105–108]. Um diagrama de fase estrutural confeccionado por Karpinsky et al. é apresentado na figura 2.10 [109]. Os autores investigaram a evolução da estrutura cristalina de cerâmicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ em função da concentração do dopante e da temperatura. Para concentrações até $x = 0,15$ foi reportado que a única fase presente é a fase polar $R3c$. No entanto, para concentrações entre $x = 0,16$ e $x = 0,18$ verificou-se a coexistência das fases polar $R3c$ e da fase ortorrômbica anti-polar $Pnam$, sendo que a proporção de fase ortorrômbica aumenta gradualmente até $x = 0,20$, concentração na qual somente a fase ortorrômbica é identificada. Observa-se também que em diversos trabalhos há a presença de uma fase ortorrômbica para $x \geq 0,1$, mas não há um consenso quanto a qual grupo estrutural essa fase pertence e, em geral, são reportados as fases $Pnam$ e $Pbam$. Vale lembrar que o arranjo atômico dessas duas fases é muito semelhantes e portanto sua diferenciação por meio do difratograma se torna muito difícil [79].

Enquanto o material se encontra em uma estrutura romboédrica ($R3c$) os autores, em geral, reportam uma diminuição no volume da célula unitária em função do aumento de concentração de La [100, 109–111]. Já, no caso em que as concentrações de La causam uma coexistência entre as fases, Reddy et al. reporta um aumento no volume da célula unitária ortorrômbica ($Pnma$) e uma diminuição do volume da célula romboédrica ($R3c$) [111].

Propriedades magnéticas

Na tabela 2.4 apresentam-se os resultados magnéticos de diversas amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ encontrados na literatura. Em todas as amostras observa-se que a substituição do bismuto por lantânio aumenta o valor de magnetização máxima e remanescente. Esse aumento se deve,

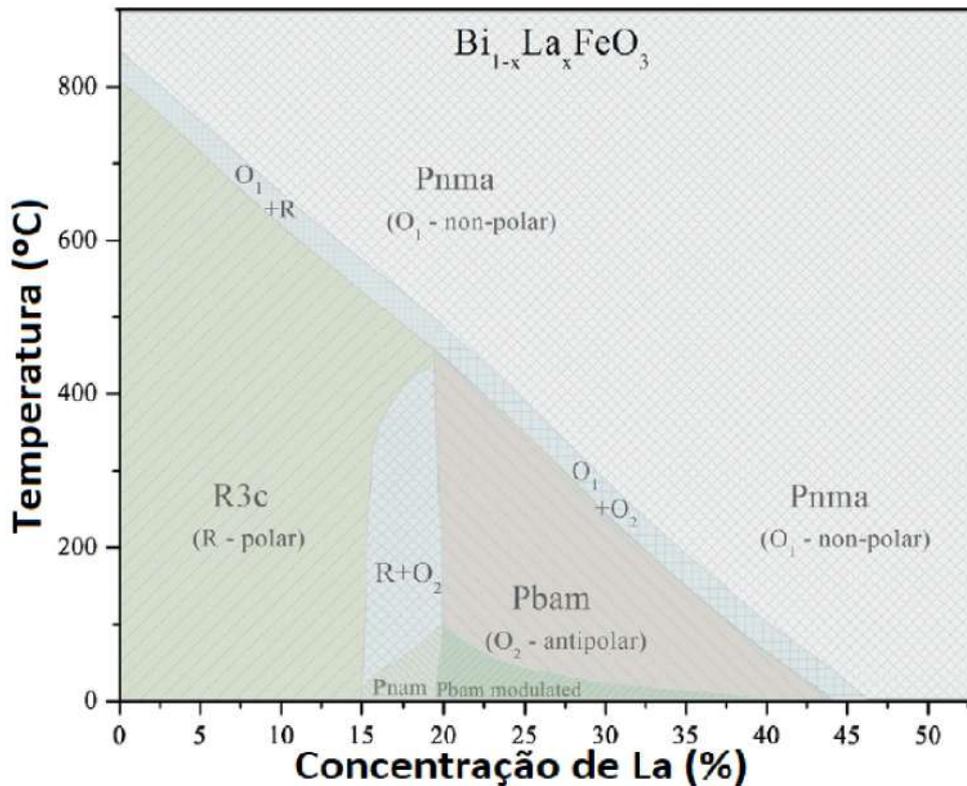


FIGURA 2.10: Diagrama de fase estrutural do composto $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ em que R é uma fase romboédrica polar, O1 é uma fase ortorrômbica não polar e O2 é uma fase ortorrômbica anti-polar, adaptado de [109]

principalmente, a supressão da estrutura magnética de spin do BFO, por meio da pressão química, introduzida pela substituição atômica, fazendo com que o material passe a apresentar um comportamento ferromagnético fraco.

De acordo com Karpinsky et al. [109] a evolução da magnetização na região de transição de fase romboédrica-ortorrômbica é acompanhada por um aumento distinto da magnetização remanescente e um aumento do campo coercitivo quando a fase ortorrômbica se torna dominante. Uma vez que ambas as fases permitem o aparecimento de ferromagnetismo fraco por meio da inclinação dos momentos magnéticos, o aumento observado da magnetização espontânea, para compostos com maior quantidade de fase ortorrômbica, é bastante ambíguo uma vez que a estrutura magnética colinear do tipo G utilizada pelos autores para a análise dos dados de NPD (*Neutron Powder Diffraction*) pode ser bem ajustada com base nas fases estruturais romboédrica ou ortorrômbica e, portanto, é possível atribuir as reflexões magnéticas a uma fase específica [109]. Um importante detalhe discutido pelos autores é uma distinta diminuição no ângulo das ligações Fe-O-Fe da fase romboédrica na vizinhança da transição magnética. Nota-se que, de acordo com os dados de difração, a fase anti-polar ortorrômbica desaparece próximo à temperatura de transição magnética e os parâmetros estruturais calculados para a fase ortorrômbica comprovam uma forte distorção do octaedro de oxigênio próximo a T_N .

A falta de uma magnetização de saturação é observada em todas as amostras observadas,

como esperado devido à dificuldade em realizar a saturação das curvas de magnetização de BFO. Ting et al. atribui essa falta de saturação à grande quantidade de fase antiferromagnética ou paramagnéticas que podem existir na amostra, uma vez que a fase antiferromagnética é presente nas amostras de BFO devido à estrutura cicloidal de *spins*, a qual é suprimida pela substituição iônica [112]. Já a presença de uma fase paramagnética foi observada por Sen et al. por espectroscopia Mössbauer e foi atribuída à presença da fase secundária $Bi_2Fe_4O_9$ [113].

TABELA 2.4: Propriedades magnéticas de amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

$Bi_{1-x}La_xFeO_3$	Método	Magnetização máxima	Campo coercitivo	Magnetização remanescente	Referência
x=0,05	Pechini modificado	0,07 emu/g em 10 kOe*	-	-	Jiang et al. [114]
x=0,10		0,08 emu/g em 10 kOe*	-	-	
x=0,15		0,12 emu/g em 10 kOe*	-	-	
x=0,20		0,10 emu/g em 10 kOe*	-	-	
x=0,16	Reação de estado sólido	0,76 emu/g em 50 kOe*	2980 Oe*	0,03 emu/g*	Karpinsky et al. [109]
x=0,175		0,73 emu/g em 50 kOe*	4468 Oe*	0,16 emu/g*	
x=0,185		0,79 emu/g em 50 kOe*	3617 Oe*	0,23 emu/g*	
x=0,25		0,81 emu/g em 50 kOe*	8617 Oe*	0,22 emu/g*	
x=0,10	Pechini modificado	0,62 emu/g em 60 kOe*	-	-	Lin et al. [115]
x=0,15		0,45 emu/g em 60 kOe*	-	0,05 emu/g	
x=0,05	Sol-foam-gel	0,23 emu/g em 20 kOe*	-	0,0158 emu/g	Ting et al. [112]
x=0,10		0,26 emu/g em 20 kOe*	-	0,0053 emu/g	
x=0,15		0,38 emu/g em 20 kOe*	-	0,0335 emu/g	
x=0,20		0,67 emu/g em 20 kOe*	7421 Oe	0,3167 emu/g	
x=0,02	Sol-gel	0,57 emu/g em 17 kOe	105 Oe	-	Reddy et al. [111]
x=0,04		0,55 emu/g em 17 kOe	108 Oe	-	
x=0,06		0,70 emu/g em 17 kOe	125 Oe	-	
x=0,08		0,75 emu/g em 17 kOe	201 Oe	-	
x=0,10		0,83 emu/g em 17 kOe	315 Oe	-	
x=0,20	Solução de combustão	0,042 emu/g em 6 kOe	-	0,002 emu/g	Sen et al. [113]
x=0,25		0,115 emu/g em 6 kOe	-	0,005 emu/g	
x=0,05	Sol-gel	0,59 emu/g em 70 kOe*	591 Oe	0,034 emu/g	Suresh et al. [116]
x=0,20		0,76 emu/g em 70 kOe*	9500 Oe*	0,21 emu/g	
x=0,40		0,81 emu/g em 70 kOe*	19000 Oe	0,274 emu/g	
x=0,05	Pechini	0,40 emu/g em 40 kOe*	-	-	Zaleta et al. [100]
x=0,10		0,82 emu/g em 40 kOe*	-	-	

Propriedades elétricas

Na tabela 2.5 trazemos os resultados elétricos de diversas amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ encontrados na literatura. Alguns dados, como os reportados por Zaleta et al. [100] apresentam altíssimos valores para constante dielétrica (≥ 5000) contudo acompanhados de altos valores de tangente de perda (≥ 1), esses resultados, assim como os resultados de curvas de polarização extremamente arredondados, foram omitidos da tabela 2.5.

Em geral observa-se que as curvas de polarização de amostras com baixas concentrações ($\leq 10\%$) de lantânio apresentam sérios problemas de correntes de fuga, que são parcialmente corrigidos ao aumentar a concentração do dopante. Essas curvas, Figura 2.11, apresentam um formato arredondado e, ao aumentar a concentração, elas passam a exibir um aspecto mais alongado devido à um aumento na resistividade das amostras com o aumento da concentração de lantânio [90, 114].

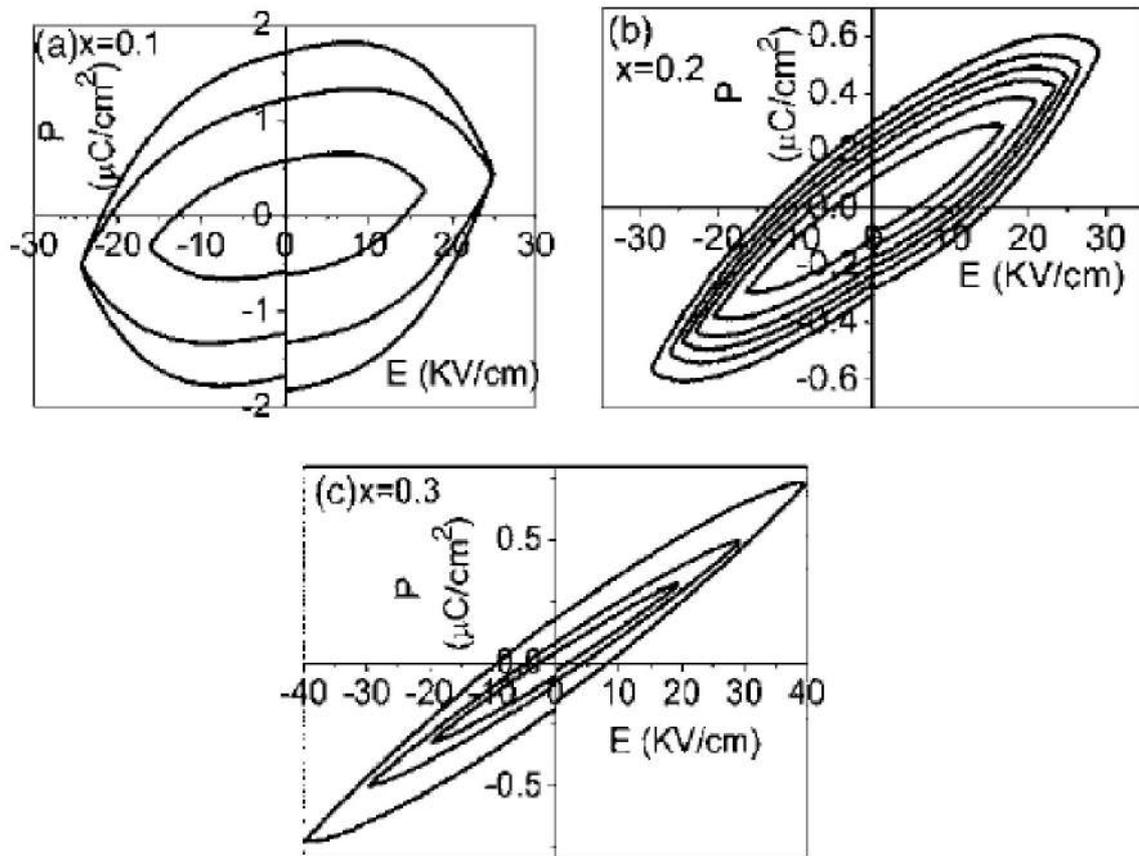


FIGURA 2.11: Curvas de polarização de cerâmicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ medidas a temperatura ambiente à 20 Hz, figura retirada de [90].

Lee *et al.* [99] realizou um estudo detalhado sobre as variações das distorção ferroelétrica e concluiu que a aparente melhora relatada nos trabalhos da curva P-E promovida pela dopagem de La não é causada pela polarização ferroelétrica não centrossimétrica, mas origina-se de alguns outros efeitos extrínsecos, como a redução da corrente de fuga devido ao aumento da

TABELA 2.5: Propriedades elétricas de amostras de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$.

$Bi_{1-x}La_xFeO_3$	Polarização máxima	Campo coercitivo	Polarização remanescente	Constante dielétrica	Tangente de perda	Referência
x=0,10	-	-	-	157 em 10 kHz	-	Cheng et al [90]
x=0,20	$\sim 0,5 \mu C/cm^2$ em 40 kV/cm*	-	-	128 em 10 kHz	-	
x=0,30	$\sim 0,5 \mu C/cm^2$ em 40 kV/cm*	-	-	81 em 10 kHz	-	
x=0,05	$\sim 0,13 \mu C/cm^2$ em 15 kV/cm*	-	$0,06 \mu C/cm^2$ *	127 em 10 kHz*	$\sim 0,4$ em 10 kHz*	Jiang et al [114]
x=0,10	$\sim 0,11 \mu C/cm^2$ em 15 kV/cm*	-	$0,01 \mu C/cm^2$ *	139 em 10 kHz*	$\sim 0,01$ em 10 kHz*	
x=0,15	$\sim 0,18 \mu C/cm^2$ em 15 kV/cm*	6,8 kV/cm	$0,12 \mu C/cm^2$	185 em 10 kHz*	$\sim 0,06$ em 10 kHz*	
x=0,20	$\sim 0,19 \mu C/cm^2$ em 15 kV/cm*	-	$0,04 \mu C/cm^2$ *	198 em 10 kHz*	$\sim 0,1$ em 10 kHz*	
x=0,05	$\sim 2 \mu C/cm^2$ em 15 kV/cm*	14,01 kV/cm	$3,42 \mu C/cm^2$	-	-	Ting et al [112]
x=0,10	$\sim 7 \mu C/cm^2$ em 10 kV/cm*	8,95 kV/cm	$6,95 \mu C/cm^2$	-	-	
x=0,15	$\sim 2 \mu C/cm^2$ em 20 kV/cm*	17,33 kV/cm	$3,32 \mu C/cm^2$	-	-	
x=0,20	$\sim 1,5 \mu C/cm^2$ em 30 kV/cm*	28,67 kV/cm	$2,97 \mu C/cm^2$	-	-	
x=0,08	$6,3 \mu C/cm^2$ em 400 kV/cm*	$63,9 kV/cm$ *	$2 \mu C/cm^2$ *	-	-	Simões et al [110]
x=0,15	$11,9 \mu C/cm^2$ em 150 kV/cm*	$41,6 kV/cm$ *	$6,1 \mu C/cm^2$ *	-	-	
x=0,30	$35,3 \mu C/cm^2$ em 300 kV/cm*	$43,0 kV/cm$ *	$10,7 \mu C/cm^2$ *	-	-	

* Valor aproximado, informações retiradas dos gráficos apresentados em seu respectivo artigo.

resistividade do material. Apesar de a gaiola do octaedro FeO_6 , estruturalmente anisotrópica, mostrar uma tendência da ligação Fe-O homogeneizar-se com a dopagem de La, sua distorção não centrossimétrica é desprezível [99]. Como a atividade estereoquímica do *lone-pair* 6s do Bi é o principal responsável pela distorção ferroelétrica não centrossimétrica ao longo do eixo c da célula hexagonal, esse deslocamento é severamente reduzido com a dopagem de La.

O aparente aumento da resistividade, com o aumento da concentração de La, observado em diversos trabalhos é justificado pela supressão da criação de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, a supressão da formação de íons de Fe^{2+} conforme verificado por Ting et al. [112].

2.2.4 Neodímio - Nd

A inclusão de íons de Nd no $BiFeO_3$ dificulta a formação de fases secundárias e pode apresentar um aumento da magnetização remanente devido às distorções causadas entre as ligações iônicas. Assim como nos demais dopantes, diversos autores reportam a ocorrência de transições

de fase com o aumento da concentração de Nd, a seguir iremos observar os diversos resultados encontrados na literatura explorando o BFO dopado com Nd, tentando correlacionar sua estrutura com suas propriedades elétricas e magnéticas.

Propriedades Estruturais

A tabela 2.6 traz dados estruturais de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ encontrados durante nossa pesquisa bibliográfica. Em geral, observa-se que as amostras, próximos a $x=0,10$ apresentam uma coexistência de dois grupos espaciais, um grupo romboédrico ($R3c$) juntamente com um grupo ortorrômbico ($Pbam$ [76, 117, 118]), tetragonal (grupo espacial não reportado [119]) ou triclínico ($P1$ [120, 121]).

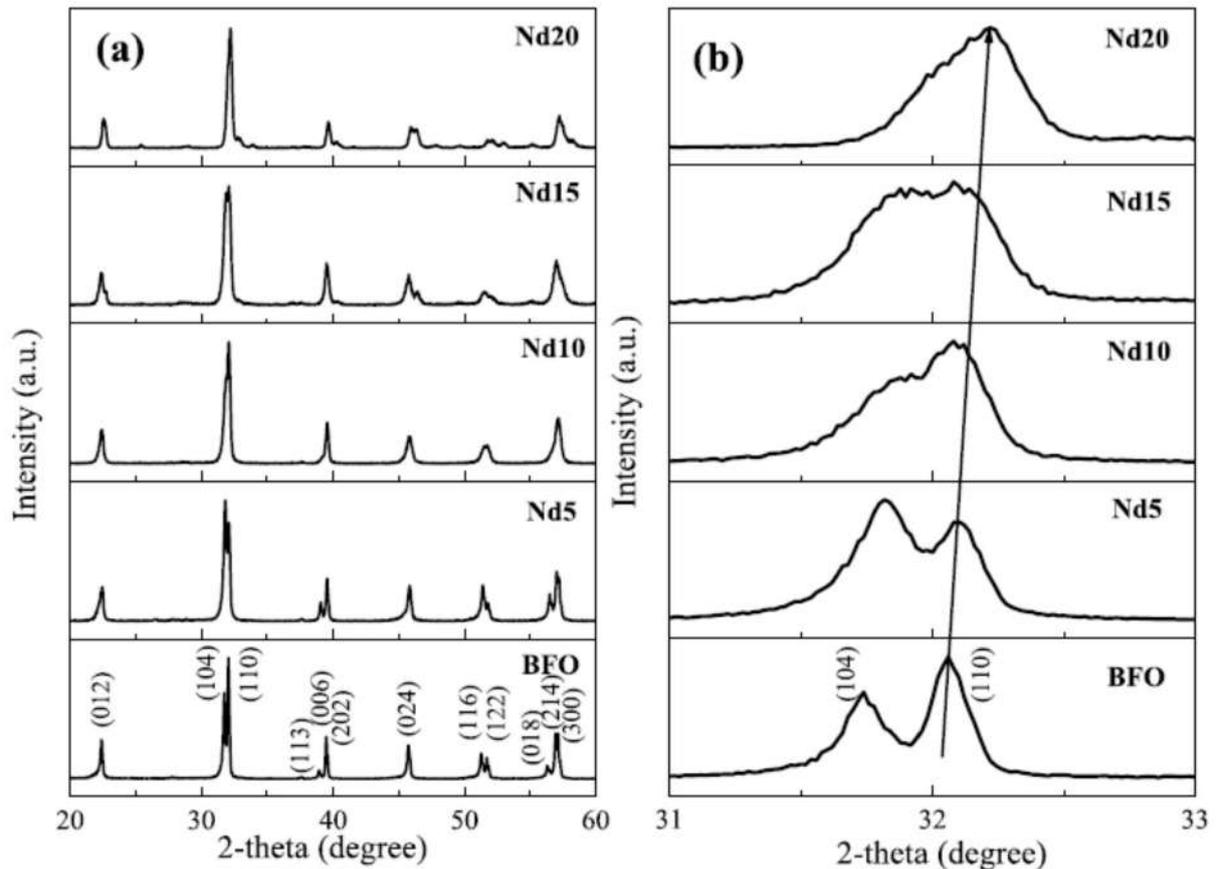


FIGURA 2.12: Padrão de raio-X (a) e magnificação em torno de 32° (b) de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, figura retirada de [117].

A figura 2.12 apresenta os resultados de difração de Raios X de Wang et al. [117], esses resultados apresentam um deslocamento dos picos para mais alto ângulo juntamente com uma fusão do dubleto perto de 32° , planos (104) e (110). Essas características são um forte indicativo de que um aumento no volume da célula unitária e uma transição de fase estrutural estão ocorrendo, respectivamente.

TABELA 2.6: Propriedades estruturais de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	Método	Grupo Espacial	Parâmetros de rede	Fase secundária	Tamanho de cristalito	Referência
x=0,05	Sol-gel	$R3c$	-		-	Wang et al. [117]
x=0,10		$R3c$	-			
x=0,15		$R3c+$ $Pbam$	-			
x=0,20		$R3c+$ $Pbam$	-			
x=0,03	Reação de estado sólido	$R3c+$ $Pbam$	-	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	-	Chang et al. [118]
x=0,05			a=5,572 Å c=13,832 Å			
x=0,07			-			
x=0,10			a=5,567 Å c=13,793 Å			
x=0,05	Solução de combustão	$R3c$	a=5,5785 Å c=13,8458 Å	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	50 nm	Gautam et al. [120]
x=0,10		$R3c$	a=5,5739 Å c=13,8102 Å		33 nm	
x=0,15		$P1$	a=5,1835 Å b=5,4504 Å c=12,6618 Å		26 nm	
x=0,05	Reação de estado sólido	$R3c$	-	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	-	Karimi et al [76]
x=0,10		$R3c$	-			
x=0,15		$R3c+$ $Pbam$	-			
x=0,20		$Pbam$	-			
x=0,05	Solução de íon metálico complexo	Romboédrico	a=5,5023 Å c=13,7338 Å	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	25 nm	Mishra et al. [119]
x=0,10		Tetragonal	a=5,5434 Å c=11,8172 Å		24 nm	
x=0,15		Tetragonal	a=3,9354 Å c=8,3733 Å		19 nm	
x=0,05	Sinterização rápida em fase líquida	$P1$	-	-	-	Yuan et al. [121]
x=0,10			-	-	-	
x=0,15			-	-	-	
x=0,175			-	-	-	
x=0,20			-	-	-	

Chang et al. [118] e Mishra et al. [119] reportam uma diminuição nos parâmetros de rede (a , b e c) em função do aumento da concentração de Nd, resultando em uma diminuição do volume da célula unitária. Chang et al. também reporta que a adição de Nd auxilia na supressão de vacâncias de oxigênio e bismuto, sendo que a redução de vacâncias de oxigênio sugerem que ocorre uma supressão na formação de Fe^{2+} [118]. Essa supressão foi confirmada por Gautam et al. que, ao realizar espectroscopia Mössbauer, observou que o deslocamento isomérico aponta apenas para a presença de íons de Fe^{3+} [120].

Gautam *et al.* [120] também observou, por espectroscopia Raman, uma mudança na ligação covalente Bi-O em função do aumento da concentração de Nd, que indica uma diminuição na atividade estereoquímica do *lone-pair* do Bi. Espera-se que essa mudança na atividade estereoquímica reflita em mudanças nas propriedades ferroelétricas do material, porém o autor

não reporta resultados das propriedades elétricas em seu estudo. Chang *et al.* também reporta dados sobre valores das distâncias de ligações Fe-O(1), Fe-O(2), Bi/Nd-O(1) e Bi/Nd-O(2). As mudanças das distâncias das ligações Fe-O(1), Fe-O(2) em função da concentração de Nd apontam para uma perda gradual do deslocamento do Fe no octaedro FeO_6 . O aumento da anisotropia nas ligações de Bi/Nd-O(1) e Bi/Nd-O(2) em função da concentração de Nd pode ser associada a mudança do grupo espacial para uma simetria anti-polar ortorrômbica [118].

Propriedades magnéticas

A tabela 2.7 apresenta os resultados magnéticos apresentados nos artigos apresentados na tabela 2.6. As curvas de histerese magnética em todos os trabalhos estudados foram medidas até um campo aplicado de 60 kOe mas não se observou uma saturação em nenhuma delas. Em todos os trabalhos observa-se um aumento da magnetização máxima em função da concentração de Nd, porém no trabalho de Chang *et al.* o aspecto da curva permanece o mesmo da amostra não dopada (antiferromagnético) [118]. Outros autores como Wang *et al.* [117] e Yuan *et al.* [121] apresentam uma mudança no aspecto das curvas, começando a apresentar uma componente não linear, tendo um comportamento típico de um material ferromagnético fraco que aumenta em função da concentração de Nd. Mishra *et al.* [119], por sua vez, explorou amostras não dopadas e dopadas observando o mesmo comportamento ferromagnético fraco, este correlacionado com o fato de o tamanho médio de cristalito (~ 24 nm) ser muito menor que o tamanho da cicloide de spins do BFO (62 nm).

A figura 2.13 apresenta o comportamento magnético das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ obtidas por Yuan *et al.* [121]. Esse é um comportamento representativo de boa parte das amostras encontradas na literatura. As amostras apresentam, abaixo de 10% de Nd, um comportamento antiferromagnético, análogo aos resultados obtidos para o do BFO puro, no entanto, elas apresentam um aumento na magnetização máxima. Acima de 10% de Nd, as amostras passam a apresentar um componente não-linear, passando a apresentar um comportamento tipicamente ferromagnético fraco. Essa mudança de comportamento pode ser explicada pela supressão/destruição da estrutura cicloidal, que pode ocorrer por diversos motivos, como a transição de fase estrutural que ocorre em concentrações mais altas de Nd, ou ao pequeno tamanho de cristalito obtido pela rota de síntese utilizada.

Além disso, com a dopagem, os comprimentos das ligações Fe-O e os ângulos das ligações Fe-O-Fe mudam, conforme reportado por Chang *et al.* [118], resultando em uma mudança no comportamento antiferromagnético, resultando na supressão da estrutura cicloidal de spin e do efeito de super-troca entre os íons Fe. A redução das vacâncias de oxigênio pode levar ao aumento do número de Fe^{3+} , que está associado a estados desocupados nos orbitais d e resulta no aumento da magnetização [117].

Propriedades elétricas

A tabela 2.8 apresenta as propriedades elétricas observadas nos artigos estudados, listados na tabela 2.6. Todos os trabalhos apresentam valores de constante dielétrica maiores para amostras dopadas quando comparadas com amostras de BFO puro. Wang *et al.* [71] e Mishra *et al.* [119] mostram amostras mais resistivas e com baixa perda dielétrica. Esses valores estão mais relacionados à eficácia do método de síntese do que à dopagem de Nd, uma vez que a rota selecionada

TABELA 2.7: Propriedades magnéticas de amostras de $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

$Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$	Método	Magnetização máxima	Campo coercitivo	Magnetização remanescente	Referência
x=0,05	Sol-gel	0,38 emu/g em 50 kOe*	685 Oe	0,01 emu/g	Wang et al. [117]
x=0,10		0,66 emu/g em 50 kOe*	6721 Oe	0,101 emu/g	
x=0,15		0,50 emu/g em 50 kOe*	9497 Oe	0,181 emu/g	
x=0,20		0,79 emu/g em 50 kOe*	15291 Oe	0,263 emu/g	
x=0,03	Reação de estado sólido	0,079 emu/g em 50 kOe*	-	-	Chang et al. [118]
x=0,05		0,089 emu/g em 12 kOe*	-	-	
x=0,07		0,094 emu/g em 12 kOe*	-	-	
x=0,10		0,113 emu/g em 12 kOe*	-	-	
x=0,05	Solução de combustão	0,069 emu/g em 5 kOe*	71 Oe*	0,0059 emu/g	Gautam et al. [120]
x=0,10		0,099 emu/g em 5 kOe*	154 Oe*	0,0153 emu/g	
x=0,15		0,204 emu/g em 5 kOe*	224 Oe*	0,044 emu/g	
x=0,05	Solução de íon metálico complexo	0,71 emu/g em 60 kOe*	4521 Oe*	0,06 emu/g*	Mishra et al. [119]
x=0,10		0,88 emu/g em 60 kOe*	3173 Oe*	0,07 emu/g*	
x=0,15		0,88 emu/g em 60 kOe*	8354 Oe*	0,17 emu/g*	
x=0,10	Sinterização rápida em fase líquida	0,52 emu/g em 60 kOe*	2678 Oe*	0,017 emu/g*	Yuan et al. [121]
x=0,15		0,75 emu/g em 60 kOe*	5611 Oe*	0,074 emu/g*	
x=0,175		0,91 emu/g em 60 kOe*	6374 Oe*	0,197 emu/g*	
x=0,20		0,85 emu/g em 60 kOe*	6116 Oe*	0,225 emu/g*	

* Valor aproximado, informações retiradas dos gráficos apresentados em seu respectivo artigo.

para criar os corpos cerâmicos pode influenciar fortemente suas propriedades elétricas, principalmente devido à possível volatilização do bismuto, criação de vacâncias de oxigênio e variação da valência dos íons de Fe.

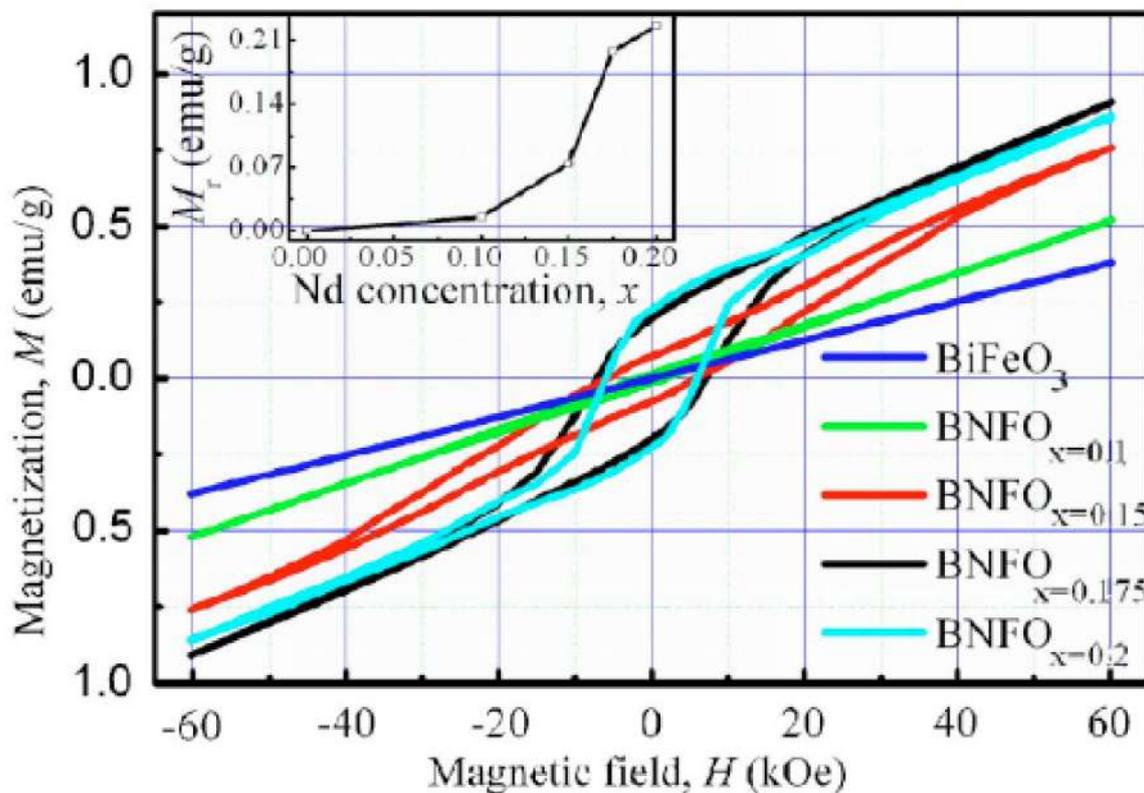


FIGURA 2.13: Curvas de histerese magnética para amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, figura retirada de [121].

As curvas de polarização das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ apresentam um aumento da polarização em função da concentração de Nd até um certo limite, $x \leq 0,15$ [117, 121], a partir da qual ocorre uma transição de fase estrutural. Para concentrações de $x=0,20$ de Yuan et al., observa-se um comportamento típico de material paraelétrico devido a uma diminuição na atividade estereoquímica do *lone pair* do Bi [121]. Devido à dopagem com Nd, o aspecto das curvas de polarização perde boa parte de sua forma arredondada, indicando um aumento na resistividade dessas amostras.

2.2.5 Considerações Gerais

Uma das principais características observada em todas as dopagens estudadas acima é que quando o dopante atinge uma certa concentração, sendo essa diferente para cada dopante, uma transição de fase estrutural ocorre. Essa transição ocorre devido às deformações causadas na rede, principalmente devido à diferença entre os raios iônicos dos átomos dopantes e do bismuto. No entanto, até recentemente, não havia nenhum estudo sobre a influência da diferença entre os raios iônicos na estrutura do material, o melhor que podíamos encontrar eram trabalhos, de grupos distintos, seguindo uma mesma rota de síntese.

TABELA 2.8: Propriedades elétricas de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$	Polarização máxima	Campo coercitivo	Polarização remanescente	Constante dielétrica	Tangente de perda	Referência
x=0,05	2,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 40 kV/cm*	8,2 kV/cm	0,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	223 em 1 MHz*	~ 0,1 em 1 MHz*	Wang et al. [117]
x=0,10	5,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 40 kV/cm*	7,6 kV/cm	1,4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	237 em 1 MHz*		
x=0,15	4,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 40 kV/cm*	9,1 kV/cm	1,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	270 em 1 MHz*		
x=0,20	1,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 40 kV/cm*	1,8 kV/cm	0,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	265 em 1 MHz*		
x=0,05	-	-	-	~ 375 em 100 kHz*	-	Karimi et al [76]
x=0,10	-	-	-	~ 165 em 100 kHz*	-	
x=0,15	-	-	-	~ 130 em 100 kHz*	-	
x=0,20	-	-	-	~ 322 em 100 kHz*	-	
x=0,05	-	-	-	119 em 1 kHz*	~ 0.009 em 1 kHz*	Mishra et al. [119]
x=0,10	-	-	-	76 em 1 kHz*	~ 0.017 em 1 kHz*	
x=0,15	-	-	-	116 em 1 kHz*	~ 0.03 em 1 kHz*	
x=0,10	17,1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 135 kV/cm*	60 kV/cm*	10,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ *	-	-	Yuan et al. [121]
x=0,175	18,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 135 kV/cm*	-	8,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ *	~ 800 em 10 kHz*	~ 1,7 em 10 kHz*	
x=0,20	1,9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em 135 kV/cm*	56 kV/cm*	-	~ 1100 em 10 kHz*	~ 2 em 10 kHz*	

* Valor aproximado, informações retiradas dos gráficos apresentados em seu respectivo artigo.

Sabendo da importância da rota de síntese para as características dos materiais é importante seguir uma mesma rota para esse tipo de estudo, sendo assim, Mumtaz *et al.* [122] preparam amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$ (Re = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Er), em diferentes concentrações, seguindo uma rota convencional de estado sólido. A partir desse estudo, os autores construíram um gráfico, Figura 2.14, correlacionando concentração de dopantes com suas respectivas transições de fase em função da pressão química induzida pela diferença entre o raio iônico do átomo dopante e do bismuto.

Outra importante característica observada nos trabalhos, é que mesmo quando há a presença de fases secundárias, o aumento da concentração de dopante auxilia em sua redução, ou até mesmo, total supressão. Diversos trabalhos afirmam que a substituição iônica, principalmente por íons de terras raras, ajuda a evitar a criação de vacâncias de oxigênio. Isso pode ser explicado em função das forças de ligação entre Bi/Re-O, uma vez que quanto maior for essa força, mais energia será necessária para quebrar essa ligação e, portanto, formar as vacâncias de oxigênio. A força de ligação entre átomos depende principalmente da diferença entre a eletronegatividade dos dois átomos ligados, e para os íons de terras raras estudadas por Mumtaz *et al.* (La, Pr,

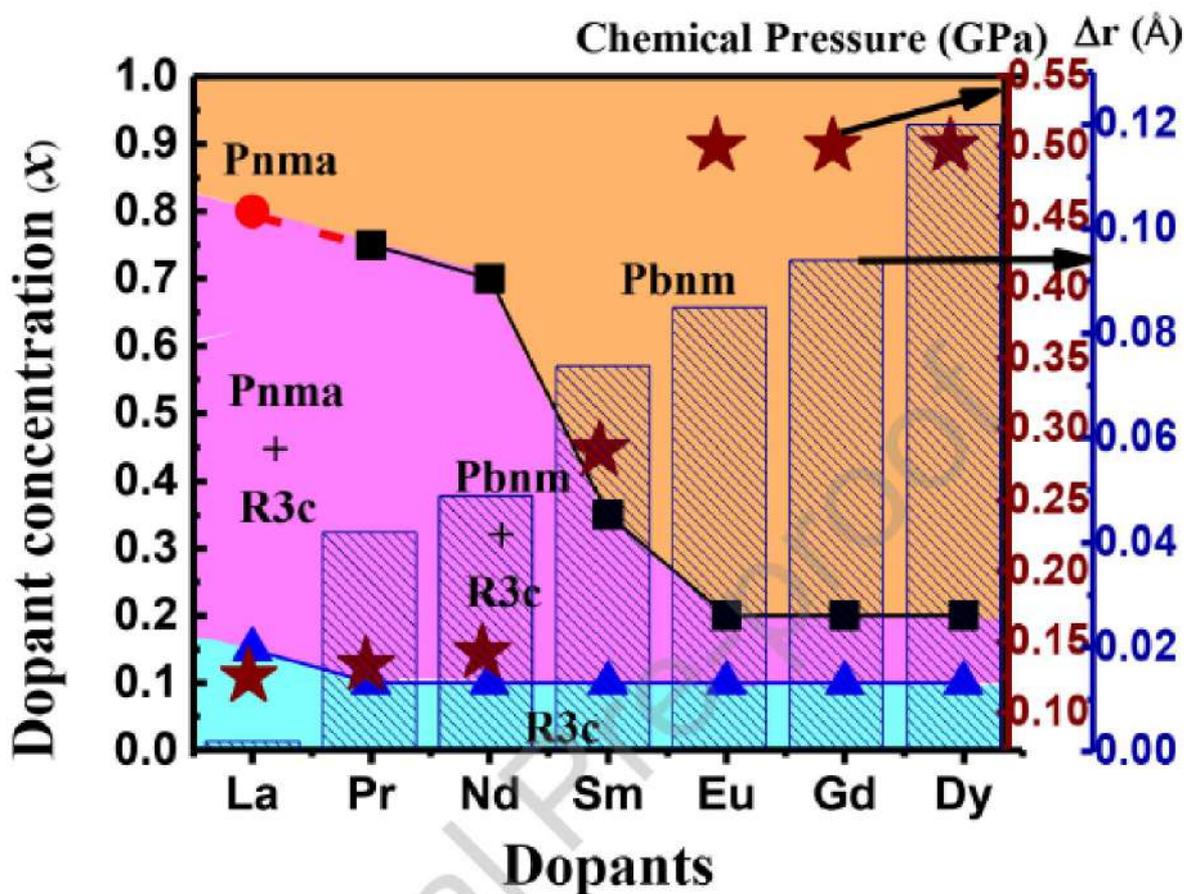


FIGURA 2.14: Correlação entre a pressão química (estrelas), concentração de dopante (relacionado com as transições de fase, representado por círculos, triângulos e quadrados) e diferença entre o raio iônico (histograma) de amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Re}_x\text{FeO}_3$, figura retirada de [122].

Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Er), essa diferença é maior do que a apresentada pela ligação de Bi-O [122], dessa forma fica mais fácil de entender como a substituição iônica pode reduzir a formação de vacâncias de oxigênio.

Apesar de diversos autores comentarem sobre essa redução na criação de vacâncias, ele é um efeito difícil de ser quantizado. A forma mais fácil de observá-lo é olhando para as propriedades elétricas das amostras, nas quais um comum efeito, é o aumento de sua resistividade com o aumento da concentração do átomo dopante. Poucos autores trazem o resultado direto de medidas de condutividade ou resistividade, mas esse efeito pode ser observado nas curvas de polarização, como uma mudança no aspecto da curva, que perdem seu aspecto arredondado, como no trabalho de Cheng et al. [90], figura 2.11. Uma das possíveis explicações para a diminuição da polarização máxima que ocorre com o aumento da concentração de dopante é redução da atividade estereoquímica dos íons de Bi^{3+} [122].

Como visto anteriormente, as propriedades magnéticas do BFO são fortemente influenciadas pelas interações de troca, super-troca e DM. Quando a substituição iônica é realizada, pressão química é inserida na rede, causando distorções no octaedro de FeO_6 e também afetando os

ângulos da ligação de super-troca (Fe-O-Fe). Conforme a concentração de dopante aumenta e transições de fase passam a ocorrer, a ocorrência de centrossimetria leva a uma diminuição da intensidade da interação de DM [122]. Esses fatores, juntamente com o momento magnético dos átomos dopantes, influenciam fortemente as propriedades magnéticas observadas, podendo chegar a destruir a estrutura cicloidal de spins causando a liberação da magnetização latente, transformando o comportamento magnético de um antiferromagnético para um ferromagnético fraco.

Sen et al. [113] trazem resultados de magnetização que ilustram bem esse comportamento, figura 2.15a, mostrando que com altas concentrações de dopante, que causam uma transformação estrutural, a magnetização latente é liberada pela quebra da cicloide, passando a apresentar um comportamento ferromagnético fraco. No entanto, alguns fatores externos à dopagem, como a rota de síntese, colaboram fortemente para as propriedades do material, em especial o tamanho de cristalito e *micro-strain* contribuem significativamente para as propriedades magnéticas, e quando aliados à pressão química, oriunda da substituição iônica, comportamentos atípicos, como o de dupla histerese, pode aparecer conforme reportado por Zaleta et al [100]., figura 2.15b. A origem desse comportamento ainda é pouco estudada, mas ele pode ser atribuído a uma combinação de alto *micro-strain*, tamanho de cristalito menor que a cicloide de spins (62 nm) e transformação de fase causada pela dopagem [123].

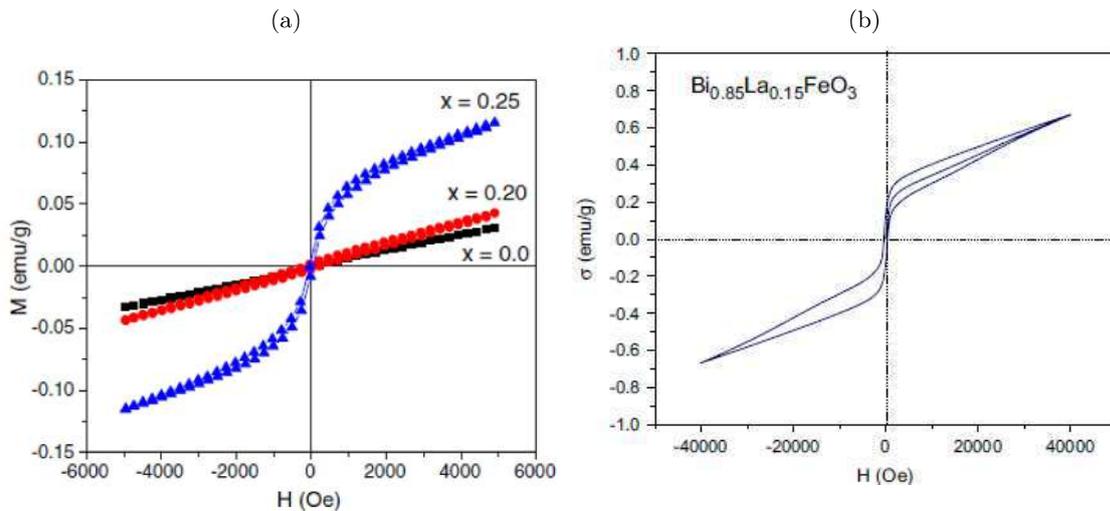


FIGURA 2.15: Curvas de magnetização de pós cerâmicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ de (A) Sen et al. [113] e (B) Zaleta et al. [100], medidos a temperatura ambiente.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Nos capítulos anteriores estudamos a origem das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas do BFO, em seguida observamos como a substituição iônica afeta essas propriedades. Sabe-se que a rota de síntese afeta as propriedades que o material apresenta, sendo assim a escolha de uma rota apropriada, compatível com as melhorias desejadas, é de extrema importância.

Neste capítulo será detalhado os conceitos fundamentais das técnicas utilizadas para a preparação das amostras assim como para suas caracterizações (estruturais, magnéticas e elétricas). Na primeira seção serão tratadas as técnicas envolvidas na preparação das amostras e na segunda seção as técnicas envolvidas na caracterização das amostras.

3.1 Técnicas experimentais utilizadas na preparação das amostras

3.1.1 Moagem em altas energias - MAE

Nesse contexto, começaremos pela técnica de moagem em altas energias (MAE), que é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de pós altamente homogêneos a partir da mistura de pós precursores. Tal técnica foi desenvolvida por volta de 1966 pelo laboratório da *International Nickel Company*, oriunda do estudo realizado para a produção de superligas à base de níquel [124]. Trata-se de um processo de mecanossíntese no qual a transferência de energia mecânica para o sistema pode promover transformações químicas e físico-químicas no mesmo. Durante essa revisão iremos descrever os mecanismos e processos físicos que ocorrem durante a moagem para em seguida introduzir a criomoagem.

A MAE nada mais é que um processo mecanoquímico (PMQ), que utiliza energia mecânica para ativar reações químicas e causar mudanças estruturais, como a redução do tamanho das partículas. Estes processos produzem pós em um estado de não-equilíbrio com tempos de relaxações próximos de $10^{-7} - 10^{-3}$ s, além disso alguns defeitos de longa duração (discordâncias), com uma vida útil de $10^{-3} - 10^6$ s, podem ser gerados por causa das imperfeições geradas e tais defeitos se mantêm presentes mesmo quando o material é relaxado [125]. O mecanismo de geração de defeitos muda com o tamanho da partícula e a estrutura das partículas submetidas à moagem.

Sendo assim, uma mudança na energia de relaxação acumulada pelas fraturas e deformações plásticas provocam um drástico aumento no *strain* seguido por um alto fluxo de deslocamento. Consequentemente, a energia de *strain* elástico pode se transformar em energia elástica nos defeitos de rede, em desordem estrutural, ou ainda pode ser relaxada por fraturas de material quebradiço ou ainda rearranjar a rede cristalográfica por uma transformação polimórfica. Devido as colisões que ocorrem durante a MAE, o relaxamento por moagem mecânica, a decomposição

ou a síntese de um novo composto químico podem ocorrer, uma vez que o *stress*, a deformação e a fratura iniciam mudanças nos sólidos. O tipo e as características das mudanças envolvidas são dadas em função das propriedades do material (ligações de rede, estrutura cristalina, módulo de elasticidade e propriedades da superfície da partícula) e condições de *stress* no dispositivo de moagem (a magnitude e direção das forças atuantes, taxa de *stress* e frequência de choque). Então, conclui-se que o aumento da energia do pó moído, causado pelo aumento da fração de volume dos contornos dos grãos e desordem da rede, eleva a energia livre do sistema acima do nível do estado amorfo.

Uma característica única de uma mistura de pós mecanicamente ativada é a formação de numerosos pares de reação que aumentam com a diminuição do tamanho das partículas e se regeneram por meio de repetidas fraturas e soldagem das partículas. Ainda mais importante é que diferentemente de uma reação química comum a fase produto de reação não separa os reagentes, uma vez que a remoção contínua da fase produto ocorre durante as colisões de partículas com esfera/pó. A falta de uma barreira de difusão nos pares de reação, bem como a formação de vários defeitos atuando como os caminhos de difusão rápida, supera o problema da difusão como o processo de controle de taxa. Conseqüentemente, a reação pode prosseguir com uma cinética aceitável sem a necessidade de aumentar a temperatura da reação. Portanto, várias reações químicas podem vir a ocorrer à temperatura ambiente durante o PMQ ou poderiam facilmente ocorrer durante um tratamento térmico subsequente, se necessário.

De forma geral, algumas das principais vantagens em se utilizar a técnica de MAE se resume em:

- a homogeneidade do pó resultante é independente do pó inicial;
- alta reatividade do pó cristalino resultante;
- diminuição significativa no tamanho dos grãos cristalinos, atingindo níveis nanométricos;
- a moagem mecânica representa um processo de moagem a frio, permitindo assim até mesmo a moagem de materiais inflamáveis, desde que tomadas as devidas precauções;
- o tempo de moagem é altamente reduzido quando comparado com técnicas de moagem convencionais.

Tendo essa breve introdução sobre os PMQ, especialmente a MAE, no decorrer desse capítulo iremos entrar em maiores detalhes sobre o funcionamento da técnica, assim como os fenômenos físicos envolvidos e seus efeitos no material processado.

O processo de moagem

O processo de MAE começa pela mistura dos pós precursores na proporção desejada, seguido pela inserção dessa mistura de pó em um vaso de moagem juntamente com o meio de moagem (geralmente esferas de aço), esse vaso é então introduzido no moinho para sua subsequente moagem. Esta mistura é então moída por um determinado tempo até que um estado estacionário desejado seja alcançado. Em geral, este estado estacionário é atingido quando a composição de cada partícula do pó resultante seja a mesma que a proporção dos elementos na mistura de pó inicial. O pó moído pode então ser consolidado, se desejado, e tratado termicamente para obter a microestrutura e propriedades desejadas.

A MAE pode ser conduzida em diferentes tipos de moinhos sendo que cada um traz vantagens e desvantagens em seu uso. Os mais comumente usados são os moinhos *Attritors*, os

moinhos *shakers* e os moinhos de bolas planetário, existem alguns outros moinhos para usos mais específicos como os moinhos de barras, moinhos de estrutura vibratória e alguns modelos com controle de temperatura. Nesse trabalho o foco maior será no moinho de bolas planetários que foi utilizado para a preparação das amostras, assim como uma adaptação realizada no vaso de moagem para permitir moagens em temperaturas criogênicas, o processo de moagem é ilustrado na Figura 3.1.

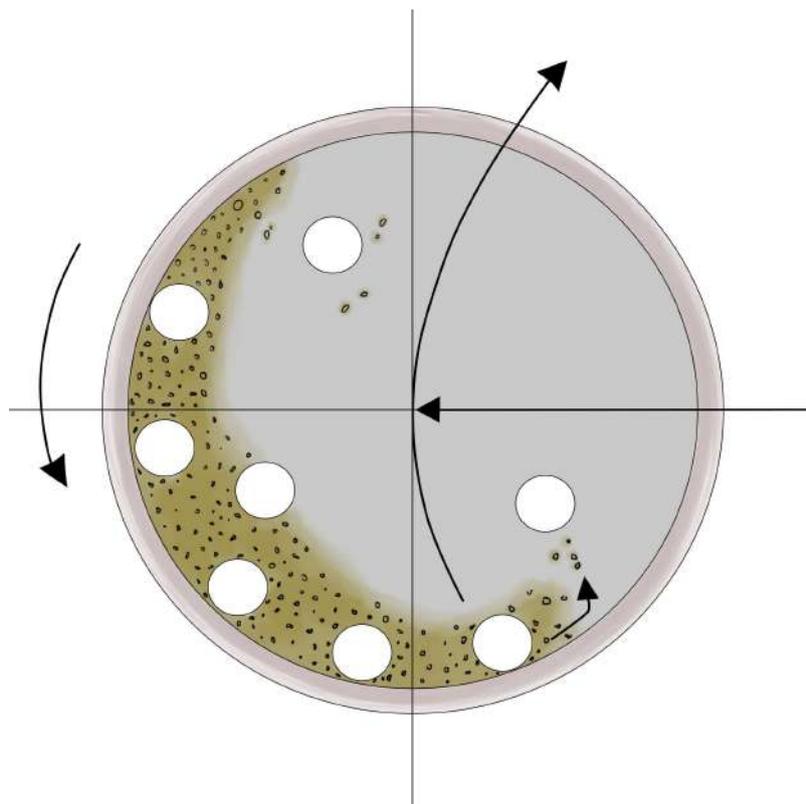


FIGURA 3.1: Representação esquemática do movimento das esferas e do vaso de moagem em um moinho de bolas planetário.

Moinho Planetário

O moinho de bolas planetário deve seu nome ao movimento planetário de seu vaso de moagem, sendo que alguns modelos podem possuir mais de um vaso de moagem. Estes são dispostos em um disco giratório nos quais um mecanismo de acionamento faz com que eles girem em torno de seus próprios eixos. A força centrífuga produzida pelos vasos girando em torno de seus próprios eixos e aquela produzida pelo disco giratório atuam sobre o conteúdo do vaso fazendo com que o material em seu interior seja moído pelas esferas de moagem. Como a rotação do vaso de moagem e do disco giratório se dão em direções opostas, as forças centrífugas agem alternadamente em direções iguais e opostas. Isso faz com que as bolas de moagem corram pela parede interna do vaso de moagem (efeito de fricção), causando a trituração do material e o levantamento das bolas de moagem permitindo que elas se desloquem livremente através da câmara interna do vaso de moagem, colidindo contra a parede interna oposta (efeito de impacto, Figura 3.1). Em geral as

esferas utilizadas são feitas do mesmo material do vaso de moagem, sendo os mais comumente utilizados são: ágata, silício, nitreto, corundum sinterizado, zircônio, aço-cromo, aço Cr-Ni, aço endurecido, carboneto de tungstênio e poliamida plástica.

Parâmetros de Moagem

Uma vez que o resultado final da MAE é altamente influenciado por diversos parâmetros de moagem (tempo, temperatura, massa da esfera de moagem, velocidade, etc.), se torna necessário entender a influência de cada parâmetro utilizado para que uma escolha adequada deles possa ser realizada. Cada parâmetro tem sua característica e em geral eles estão interligados entre si, dessa forma não é apenas a escolha de um parâmetro em específico, mas sim a escolha de um conjunto de parâmetros que proporcionará uma moagem efetiva.

Vaso e esferas de moagem

Uma vez que devido ao impacto que ocorre entre as esferas com a parede do vaso, certa quantidade de material pode se soltar e ser incorporado ao pó sendo moído, sendo assim uma escolha apropriada do material do vaso e das esferas deve ser feita. Como dito anteriormente, um dos materiais mais comumente utilizados para a fabricação do vaso e esferas de moagem é o aço endurecido, sua utilização dificulta a liberação de fragmentos durante a moagem devido a abrasão.

Uma observação importante quanto ao tamanho do vaso de moagem não pode deixar de ser feita, a quantidade de esferas utilizadas somada a quantidade de amostra não deve ultrapassar um certo volume que impossibilite sua movimentação. Informação quanto a essa quantidade de volume a ser deixado livre poder ser encontrado no manual do moinho utilizado. O moinho utilizado nesse trabalho é um moinho de movimento planetário Restch PM-100. A fabricante informa em seu *web-site* que: "Para obter os melhores resultados de moagem, o tamanho do frasco deve ser adaptado à quantidade de amostra a ser processada. As esferas de moagem são idealmente dimensionadas 3 vezes maiores que a maior peça de amostra. Seguindo esta regra, o número de bolas de moagem para cada tamanho de bola e volume do frasco é indicado na tabela 3.1".

TABELA 3.1: Parâmetros recomendados para a utilização de diferentes vasos de moagem e quantidade de esferas.

Volume do vaso de Moagem	Quantidade de Amostra	Maior fragmento da amostra	Quantidade de Esferas Recomendado						
			5 mm	7 mm	10 mm	15 mm	20 mm	30 mm	40 mm
12 ml	até 5ml	<1 mm	50	15	5	-	-	-	-
25 ml	até 10ml	<1 mm	100	25	8	-	-	-	-
50 ml	5-20 ml	<3 mm	200	45	10	7	3	-	-
80 ml	10-35 ml	<4 mm	250	70	25	10	5	-	-
125 ml	15-50 ml	<4 mm	500	110	30	18	7	-	-
250 ml	25-120 ml	<6 mm	1200	220	50	45	15	6	-
500 ml	75-220 ml	<10 mm	2000	440	100	70	25	8	4

Tamanho da esfera de moagem

Uma vez que a moagem de alta energia é um processo utilizado para reduzir as partículas de um material para tamanhos cada vez menores, essa redução de tamanho ocorre por meio de uma

série de impactos de alta energia entre o material e as esferas de moagem. Logo o tamanho das esferas de moagem utilizados são de fundamental importância para a eficiência desse processo.

Quando se trata da morfologia do pó produzido, esferas menores tendem a proporcionar uma granulação mais refinada do material. Isso ocorre porque as esferas menores podem entrar em contato com uma maior proporção da superfície do material, permitindo uma maior área de interação. Por outro lado, esferas maiores podem ter um impacto mais substancial, quebrando o material de partículas maiores. Portanto, o tamanho das esferas pode afetar diretamente o tamanho e a forma das partículas do pó resultante [126].

A temperatura de recristalização do material também pode ser influenciada pelo tamanho das esferas de moagem. Durante a moagem, as esferas transferem energia para o material na forma de calor e trabalho mecânico. Esferas maiores, por terem uma massa maior, podem adquirir e transferir mais energia, que é absorvida pelo material e pode aumentar sua temperatura. Isso pode afetar a temperatura na qual o material recristaliza, que é o ponto em que o material muda sua estrutura cristalina para liberar a tensão interna.

Além disso, a entalpia, que é uma medida da energia total de um sistema, também é influenciada pelo tamanho das esferas de moagem. Quanto maior a esfera, mais energia ela pode transferir para o material, aumentando sua entalpia. Isso pode afetar as propriedades térmicas do material e, portanto, as condições sob as quais ele passa por transições de fase ou reações químicas.

Finalmente, o uso de uma mistura de tamanhos de esferas pode melhorar os eventos de soldagem e fratura no processo de moagem. Soldagem e fratura são dois eventos chave que ocorrem durante a moagem: a soldagem ocorre quando duas partículas se unem sob pressão e calor, e a fratura ocorre quando uma partícula é quebrada em pedaços menores. Esferas maiores podem ser mais eficazes na soldagem, pois podem gerar mais pressão e calor. Por outro lado, esferas menores podem ser mais eficazes na fratura, pois podem concentrar a energia em uma área menor. Portanto, ao usar uma mistura de tamanhos de esferas, é possível otimizar tanto a soldagem quanto a fratura, potencialmente melhorando a eficiência do processo de moagem e a qualidade do produto final.

Velocidade de rotação

A velocidade de rotação é um parâmetro de grande importância para que um pó resultante homogêneo e livre de impurezas possa ser obtido. É fácil imaginar que quanto maior a velocidade de rotação maior será a energia transmitida durante o impacto entre as esferas e o pó. Cuidado deve ser tomado ao escolher a velocidade de rotação, uma vez que quanto maior a velocidade maior será a velocidade com que as esferas irão se movimentar dentro do vaso de moagem, mas há uma velocidade crítica da qual as esferas ficarão fixadas na parede do vaso.

Outro importante detalhe a se levar em consideração na escolha da velocidade é que quanto maior a velocidade maior será o aumento da temperatura do vaso de moagem. Esse aumento da temperatura pode ser um efeito desejado nos casos que um aumento na difusão é necessário para promover uma melhor homogeneização do pó. Também há casos nos quais esse efeito é indesejado [127], principalmente pela elevada temperatura poder acelerar processos de transformação ou auxiliar na criação de fases meta estáveis podendo trazer contaminações indesejadas.

Tempo de moagem

O tempo de moagem pode ser considerado o parâmetro mais importante, em geral se escolhe um tempo que permita que um estado de equilíbrio entre fraturas e soldas a frio possa ser alcançado. Apesar de ser o mais importante parâmetro ele não é facilmente determinado uma vez que ele depende do tipo de moinho utilizado assim como dos demais parâmetros escolhidos, como velocidade de rotação, temperatura de moagem e razão entre massa de esfera e massa de amostra. Deve-se lembrar que quanto maior o tempo de moagem maiores são as chances de que contaminações possam ocorrer, dessa forma é desejável que o tempo de moagem seja o menor possível para alcançar as propriedades desejadas.

Razão massa esfera-amostra

A razão entre a massa de amostra e a massa das esferas também é conhecida como razão de carga, e é um parâmetro de grande importância e está diretamente ligado com o tempo necessário para uma moagem efetiva. Geralmente razões de 10:1 são utilizadas, mas em alguns casos razões de 1:1 [128] até 220:1 [129] foram reportadas. A razão de carga tem um efeito significativo no tempo necessário para se alcançar uma fase particular desejada, uma vez que essa razão está diretamente ligada com a quantidade de esferas presente no vaso de moagem e conseqüentemente com a frequência em que as colisões ocorrem, logo quanto maior essa razão menor o tempo necessário para se atingir o estado desejado. Assim como a velocidade de rotação, essa razão não pode exceder um valor crítico, no qual a partir dele uma energia muito alta é transferida para o sistema acarretando na formação de fases indesejadas. Também deve se levar em conta que quanto maior a frequência das colisões mais rapidamente o vaso de moagem se aquecerá, caso esse efeito seja indesejado pausas durante a moagem podem ser feitas de forma a permitir o resfriamento do sistema.

Temperatura de moagem

Independentemente se o produto final desejado for uma solução sólida, um intermetálico, um material amorfo ou uma nanoestrutura, processos de difusão estão envolvidos em sua formação. Uma vez que esses processos são altamente dependentes da temperatura em que o material se encontra, o limite ou controle da temperatura de moagem se torna um fator importante de se levar em consideração.

Em geral dois tipos de investigações de moagem com temperatura controlada são realizados, uma na qual o sistema é resfriado, principalmente com o uso de nitrogênio líquido e outra na qual o sistema é eletricamente aquecido. Investigações mostram que durante a formação de nano cristais o valor médio de *strain* diminui e o tamanho de cristalito aumenta em altas temperaturas [130]. Apesar de baixas temperaturas de moagem parecerem favorecer a formação de fases amorfas, tanto o aumento quanto a diminuição da cinética foram relatados [124].

3.1.2 O mecanismo de moagem

Diversas colisões ocorrem durante a moagem decorrente do movimento do moinho, em cada colisão uma fração do pó presente no vaso de moagem fica preso entre duas esferas ou entre a esfera e a parede do vaso de moagem, esse pó é então submetido à uma carga mecânica de tensão relativamente alta. Esta carga gera um estresse mecânico não-hidroestático local em cada ponto de contato entre qualquer par de partículas do pó [125]. As características específicas

dos processos de deformação induzidos por essas tensões dependem da intensidade das próprias tensões mecânicas, dos detalhes do arranjo das partículas do pó, ou seja, da topologia da rede de contato, e das propriedades físicas e químicas dos pós. Após qualquer colisão o pó preso é então misturado com o pó restante no vaso de moagem, dessa forma toda a carga de pó inclui frações de pó que sofreram um número diferente de colisões.

Durante esse processo de repetidas colisões as partículas de pó são repetidamente achatadas, soldadas à frio, fraturadas e ressoldadas. A força do impacto das esferas deforma plasticamente as partículas atingidas causando seu endurecimento e fratura [124]. A criação de novas superfícies permite que diferentes partículas se soldem, gerando assim um aumento no tamanho das partículas. Nos estágios iniciais da moagem, essa tendência do aumento do tamanho das partículas é alta e em geral elas são formadas por uma estrutura em camadas constituída de combinações dos pós iniciais. Devido a contínua deformação, as partículas tendem a endurecer e fraturar por um mecanismo de falha por fadiga e/ou pela fragmentação de flocos frágeis, os fragmentos gerados por esse mecanismo podem continuar reduzindo de tamanho ou se juntar em aglomerados. Nesse estágio da moagem a tendência de fraturar é maior que a de soldagem a frio. Devido ao impacto das esferas de moagem, a estrutura das partículas é continuamente refinada, mas o tamanho das partículas continua o mesmo, conseqüentemente, o espaçamento entre as camadas diminui e o número de camadas de uma partícula aumenta [124].

Após um certo tempo de moagem, um equilíbrio entre a taxa de soldagem (que aumenta o tamanho da partícula) e a taxa de fraturas (que diminui o tamanho da partícula) é atingido. Sendo assim, independentemente de as partículas do pó precursor serem grandes ou pequenas, o tamanho das partículas atinge um tamanho intermediário. Nesse estágio de moagem, cada partícula contém substancialmente todos os ingredientes precursores na proporção em que foram misturados e as partículas atingem a dureza de saturação devido ao acúmulo de energia de deformação [124].

É evidente que altas deformações ocorrem durante a MAE. Essas deformações se manifestam pela presença de uma variedade de defeitos cristalinos, como discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento e aumento do contorno de grão. A MAE pode ser conduzida em três diferentes combinações de materiais: dúctil-dúctil, dúctil-quebradiço e quebradiço-quebradiço. É importante entrar em maiores detalhes sobre esses três sistemas para uma melhor compreensão de suas características.

Dúctil-Dúctil

Os mecanismos que ocorrem em um sistema envolvendo dois componentes dúcteis foi primeiro descrito por Benjamin e Volin [131]. A moagem ocorre em cinco estágios, ilustrados na figura 3.2. Primeiramente, quando as partículas começam a se fragmentar, os componentes maleáveis são deformados em longas lamelas pelo impacto das esferas, enquanto os componentes mais friáveis são fragmentados. Uma pequena quantidade de pó acaba por revestir a superfície das esferas, esse revestimento é vantajoso, uma vez que ele ajuda a reduzir o desgaste das esferas de forma a diminuir a contaminação que ocorre pela abrasão das mesmas. Em seguida um aumento no número de lamelas ocorre devido à soldagem a frio, essas lamelas tem uma estrutura de placas, ou seja, elas são compostas por partículas mais grossas orientadas em várias camadas, durante esse estágio um aumento no tamanho de partícula também ocorre. Com o decorrer da moagem, no próximo estágio ocorre uma fragmentação das partículas causando uma mudança no aspecto das lamelas sendo que elas tendem a se tornar equiaxiais. No quarto estágio, a orientação de soldagem nas partículas torna-se aleatória e complexa. Por fim, uma estreita distribuição do

tamanho das partículas e a uniformização da composição é alcançada e devido ao longo tempo de moagem um nível de saturação da dureza da partícula é atingido.

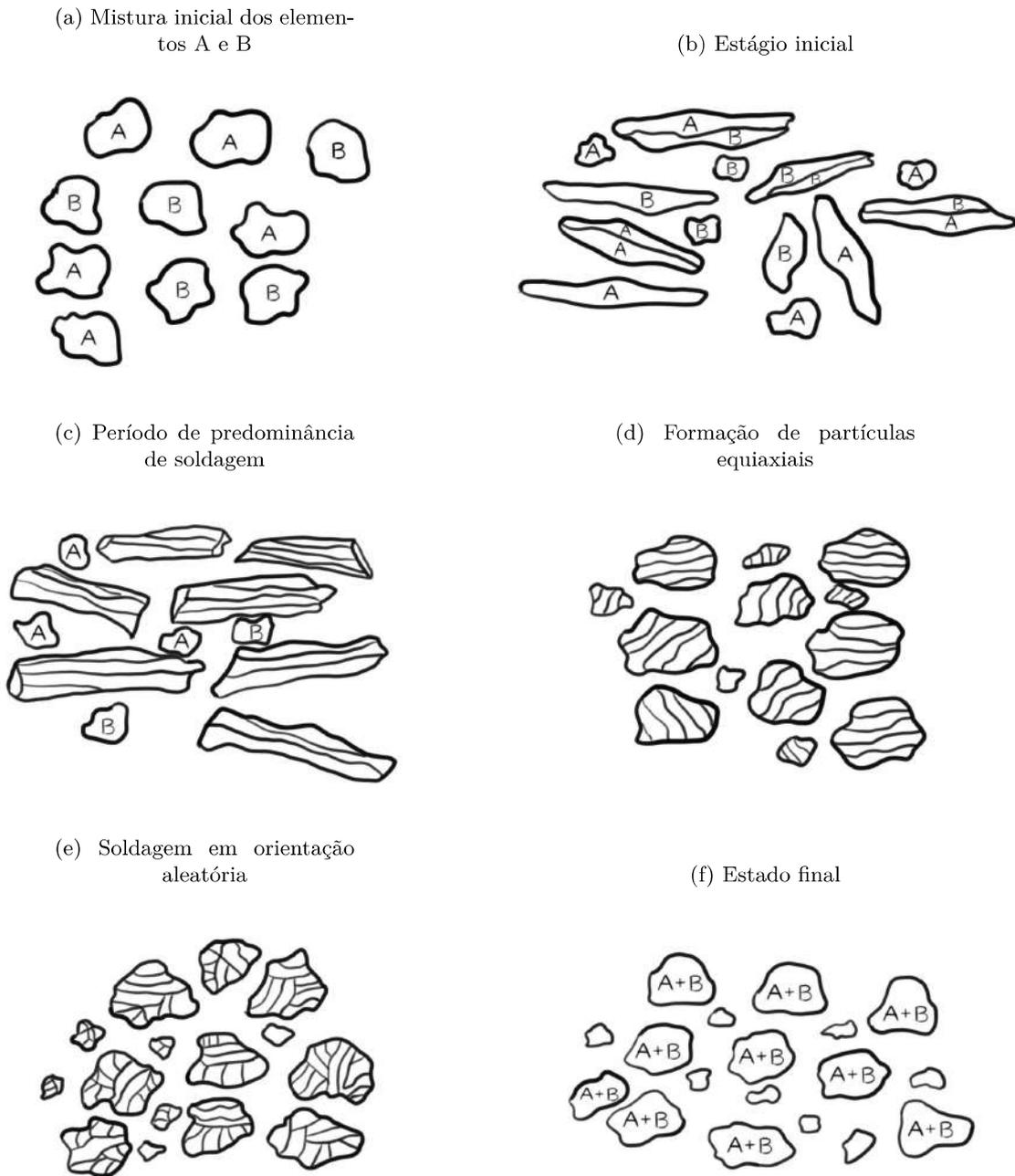


FIGURA 3.2: Estágios da moagem em alta energia.

Dúctil-Quebradiço

Em um sistema dúctil-quebradiço ocorre uma dispersão homogênea do material quebradiço na matriz dúctil. Os mesmos cinco estágios de moagem que ocorrem no sistema dúctil-dúctil

também ocorrem no sistema dúctil-quebradiço. No estágio inicial o material dúctil é achatado pelas colisões entre pó e esferas enquanto o material quebradiço é fragmentado e triturado [124]. Essas partículas quebradiças fragmentadas tendem a ficar obstruídas pelos constituintes dúcteis e são aprisionadas nas partículas dúcteis e a composição das partículas individuais tendem convergir para a composição estequiométrica da mistura de pó.

Quando o constituinte quebradiço compõe aproximadamente metade do volume de material a típica característica de camadas das partículas não é formada e em seu lugar ambos os constituintes são reduzidos a tamanhos nanométricos e distribuídos igualmente no pó [126].

Quebradiço-Quebradiço

De um ponto de vista intuitivo, parece improvável que a formação de liga ocorra em um sistema que consiste em dois ou mais componentes quebradiços. Como dito anteriormente, durante a moagem os componentes quebradiços são fragmentados e tem seu tamanho reduzido continuamente, ao atingir tamanhos muito pequenos essas partículas começam a se comportar como um material dúctil e sua contínua redução de tamanho é interrompida, esse limite de tamanho é denominado limite de cominuição [124].

Durante a moagem de dois componentes quebradiços o componente mais quebradiço é fragmentado e incorporado no componente menos quebradiço. O fenômeno de formação de pescoço pode ser observado nesses sistemas, indicando que difusão pode ocorrer ao aumento de temperatura causado pelas colisões das esferas [126]. Aparentemente a formação de ligantes não ocorre nesses sistemas em baixas temperaturas. Isso pode ser devido as distâncias de difusão mais longas que ocorrem no sistema quebradiço-quebradiço [124].

Os possíveis mecanismos que podem contribuir para a transferência de matéria durante a moagem de componentes quebradiços podem incluir: deformação plástica, possibilitada por um aumento de temperatura local, micro deformações em volumes livres de defeitos, deformações de superfície e/ou estresse hidrostático nos pós durante a moagem [124].

3.1.3 Criomogaem

A moagem em alta energia realizadas em temperaturas criogênicas é chamada de criomoagem. Ela pode ser considerada uma extensão da moagem em altas energias, para o resfriamento do sistema dois tipos de líquidos são mais comumente utilizados, o nitrogênio líquido (LN_2) e o argônio líquido (LAr). Conforme já discutido, a redução do tamanho de partículas do BFO, para tamanhos menores que o de correlação da sua cicloide de spins, causa uma grande mudança em suas propriedades magnéticas, sendo assim a nanoestruturação do BFO é uma propriedade altamente desejada. A princípio a criomoagem foi idealizada para a produção de grandes quantidades de nanopartículas metálicas, Kumar et al obtiveram nanopartículas de prata entre 2 e 15 nm a partir de partículas micrométricas após 400 min de criomoagem [132].

Um extenso artigo de revisão sobre os mais diversos usos da criomoagem escrito por Katiyar et al. foi recentemente publicado [133]. A utilização da criomoagem foi verificada nos mais diversos usos, como: produção de nanomateriais, metais, cerâmicas, polímeros, compósitos, medicamentos e comida. Quanto a produção de pós cerâmicos de BFO, Dias et al. e Volnistem *et al.* foram bem sucedidos em produzir nanopartículas de BFO utilizando a criomoagem, obtendo amostras com uma grande melhora nas suas propriedades magnéticas [62, 63].

Nos processos de criomoagem duas abordagens são comumente utilizadas para o seu resfriamento, uma na qual o líquido é adicionado dentro do vaso de moagem, em contato direto

com o material, e outra na qual ele é adicionado externamente, sem contato com o material. A primeira abordagem tem um potencial maior para causar contaminações, uma vez que muitos materiais, como Ti, Zr e Al, podem sofrer nitretação na presença de nitrogênio líquido [133]. Na segunda abordagem, uma vez que o líquido resfriador não está em contato direto com o material, é reduzido significativamente as chances de contaminação. Entretanto, dependendo do material do vaso de moagem, a eficiência do resfriamento é reduzida devido à má transferência de calor através da espessa camada do vaso de moagem. Em geral o uso de esferas e vaso de moagem confeccionados de aço inoxidável minimizam esse problema, uma vez que ele é um bom condutor de calor.

O resfriamento de materiais antes da moagem é um método considerado efetivo em fazê-los quebradiços e friáveis. Sendo assim, o resfriamento se prova um método útil para acelerar o fraturamento, reduzir a soldagem a frio ou aglomeração do pó durante a moagem, suprimir os processos de recristalização e aumentar as microdeformações da rede cristalina. A técnica da criomoagem é frequentemente usada para aprimorar e dispersar partículas em escala nanométrica, sobretudo em materiais metálicos. Essa técnica transforma discordâncias geradas por deformações em contornos de grãos com elevados ângulos, devido à refrigeração, otimizando a diminuição do tamanho das partículas [134].

Portanto, a criomoagem é eficaz na produção de materiais com nanoestrutura em períodos mais curtos quando comparado a outros métodos. Inicialmente focada em metais, essa técnica tem sido usada em óxidos cerâmicos, como ferrita de cobalto [135], observando-se mudanças nas características magnéticas e um aumento no *micro-strain*.

Ao comparar as nanoestruturas formadas por MAE e criomoagem, as principais diferenças notadas são a supressão dos fenômenos de soldagem a frio, predominância de fraturamento em relação à deformação plástica, supressão do processo de recuperação e recristalização, assim como extremamente baixa ou nenhuma oxidação. Mohamed et al. observaram que com a redução da temperatura de moagem menores tamanhos de cristalitos podem ser alcançados em alguns casos [136]. Em geral o refinamento do grão ocorre por três fatores: a localização de alta densidade de discordâncias nas bandas de cisalhamento; a aniquilação e recombinação de discordâncias, formando células e subgrãos; a transformação de limites secundários em limites de grão de alto ângulo [136].

De forma geral, a criomoagem pode sustentar mais defeitos no cristal devido à supressão da recuperação dinâmica, sendo assim o tamanho de partícula pode ser ainda mais reduzido quando comparado a moagem em alta energia convencional. Em contraste, a maior acumulação de defeitos nos cristais também pode reduzir o tamanho do grão por poligonização, na qual os limites de grão de alto ângulo¹ se desintegram em subgrãos de limite de baixo ângulo² (rearranjos das discordâncias). Uma vez que o rearranjo das discordâncias é limitado à temperatura criogênica, a combinação da criomoagem e da MAE convencional podem ser utilizadas para armazenar mais defeitos e, subsequentemente, a poligonização levaria a um rápido refinamento do grão [133].

3.1.4 Sinterização por *Fast Firing* - FF

O tratamento térmico por *fast firing* (FF) é um processo de fabricação de cerâmica que envolve o rápido aquecimento e resfriamento de materiais para criar cerâmicas de alta densidade

¹Refere-se aos limites entre grãos em um material policristalino que possuem uma diferença significativa na orientação cristalina, geralmente superior a 15°

²Descreve áreas em um material policristalino onde há uma pequena diferença de orientação, geralmente inferior a 15°, entre áreas cristalinas adjacentes, frequentemente associadas ao acúmulo de discordâncias.

e alta resistência com propriedades únicas. Ao contrário dos métodos tradicionais de processamento de cerâmicas, que requerem longos tempos de queima e altas temperaturas, o FF pode produzir materiais cerâmicos em questão de minutos. Durante o processo de FF, um compacto cerâmico à verde (um objeto formado, mas ainda não queimado) é rapidamente aquecido a uma temperatura abaixo de seu ponto de fusão, no caso da síntese do BFO realizada neste trabalho, esta ocorre a $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, e é mantido nessa temperatura por um curto período de tempo. O compacto é então resfriado rapidamente à temperatura ambiente, resultando em um material cerâmico totalmente sinterizado.

A densificação durante a sinterização por *fast firing* (FF) ocorre por meio de uma combinação de difusão, fluxo viscoso e mecanismos de deformação plástica. As temperaturas atingidas durante o FF promovem a difusão de átomos ou moléculas dentro do material. A difusão é o movimento de átomos ou moléculas de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração, o que resulta na remoção de poros e na densificação do material. À medida que a temperatura do compacto de cerâmica verde aumenta rapidamente, o material pode se tornar viscoso e fluir como um líquido. Isso permite a eliminação de poros e a criação de um material mais homogêneo. Em altas temperaturas, o material cerâmico pode tornar-se dúctil e sofrer deformação plástica, o que também pode levar à remoção de poros e maior densificação do material.

A combinação desses mecanismos permite uma rápida densificação do compacto de cerâmica verde, resultando em um material cerâmico totalmente sinterizado em questão de minutos. No entanto, a extensão da densificação e as propriedades resultantes do material dependem de vários fatores, como a composição química do material, a taxa de aquecimento, o tempo de retenção e a taxa de resfriamento. Portanto, a otimização cuidadosa dos parâmetros do processo FF é necessária para alcançar as propriedades de material desejadas para aplicações específicas. A sinterização por queima rápida (FF) tem sido investigada como um método potencial para produzir cerâmicas BiFeO_3 de alta qualidade. Estudos têm mostrado que FF do composto BiFeO_3 pode resultar em cerâmicas com alta densidade e microestruturas melhoradas em comparação com os métodos tradicionais de sinterização [137–139]. As cerâmicas resultantes também exibiram propriedades magnéticas e ferroelétricas aprimoradas. O processo FF tem o potencial de reduzir significativamente o tempo de produção e a energia necessária para produzir cerâmicas BiFeO_3 de alta qualidade, tornando-o uma opção atraente para aplicações industriais.

3.1.5 Spark Plasma Sintering - SPS

Os métodos convencionais de sinterização de amostras como *Hot Pressing* (HP), *Hot Isostatic Pressing* (HIP) ou *slip-casting* apresentam diversas desvantagens, como uma baixa taxa de aquecimento e longo tempo de sinterização, o que, em geral, ocasiona um crescimento significativo de grãos [140, 141]. Para superar essas desvantagens, na década de 60, começou o desenvolvimento da técnica de SPS [142], mas somente na década de 90 que o primeiro SPS comercial, desenvolvido pela *Sumitomo Heavy Industries Ltd.*, se tornou disponível. O SPS traz várias vantagens em relação as técnicas convencionais de sinterização, como altas taxas de aquecimento, sendo possível alcançar valores próximos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [143], baixa temperatura de síntese, curto tempo de síntese e não há necessidade de pré compactação dos pós. A combinação dessas vantagens possibilita a sinterização de pós nanométricos à valores de densidade próximos a sua densidade teórica [144].

O SPS consiste no uso de altas correntes elétricas DC pulsadas para ativar o processo de sinterização. O aquecimento da amostra, diferentemente dos métodos convencionais de sinterização, ocorre pelo efeito Joule durante a passagem da corrente pela amostra. Simultaneamente ocorre a aplicação de pressão durante todo o processo de sinterização. Um esquemático típico de um aparato utilizado para o SPS é ilustrado na Figura 3.3.

Sinterização por Spark Plasma (SPS)

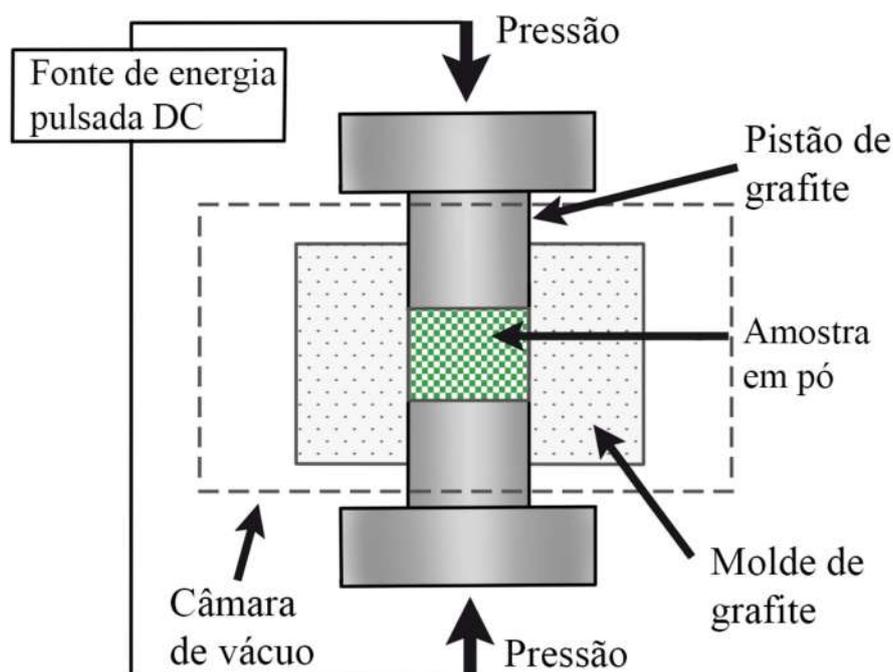


FIGURA 3.3: Representação esquemática do aparato utilizado para a Sinterização por *Spark Plasma*.

Os principais fatores que influenciam o resultado final do SPS são a aplicação da pressão, a taxa de aquecimento e a aplicação da corrente DC. Nas seções a seguir a influência desses fatores será brevemente discutida.

Influência da taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento é um parâmetro importante no *Spark Plasma Sintering*, pois pode afetar significativamente a microestrutura e as propriedades do material sinterizado. A taxa de aquecimento determina a rapidez com que a temperatura é elevada até o patamar de sinterização e pode afetar a cinética do processo de sinterização, crescimento de grão e transformações de fase.

As taxas de aquecimento durante o SPS podem variar tipicamente entre 10 a 300 °C/min. Taxas de aquecimento rápidas podem resultar em tamanhos de grão de tamanho reduzido, quando comparado a técnicas de sinterização convencionais, e reduzida porosidade devido ao limitado tempo de difusão, diminuindo o transporte atômico. A densificação refere-se ao grau de consolidação das partículas, que é um fator crítico na obtenção de um material sinterizado de alta qualidade com microestrutura e propriedades desejáveis. Em geral, taxas de aquecimento mais rápidas resultam em maior densificação como discutido acima. O aquecimento rápido pode promover a densificação ao facilitar a nucleação e o crescimento de novos grãos, reduzindo a porosidade e promovendo a coalescência das partículas. Isso pode ser particularmente vantajoso em materiais com altos pontos de fusão, para os quais taxas de aquecimento mais lentas podem resultar em densificação incompleta ou mesmo fusão de partículas.

No entanto, taxas de aquecimento excessivamente altas também podem levar a gradientes térmicos e tensões, que podem resultar em trincas e densificação incompleta. Em alguns materiais, como metais com pontos de fusão baixos ou cerâmicas altamente porosas, taxas de aquecimento mais lentas podem ser mais adequadas para evitar esses problemas e obter maior densificação [145].

Por outro lado, taxas de aquecimento mais lentas podem permitir maior controle sobre o processo de sinterização, particularmente em materiais com transformações de fase complexas. Ao mesmo tempo, taxas de aquecimento mais lentas também podem reduzir gradientes térmicos e tensões durante o processo de sinterização, levando a uma microestrutura mais homogênea e fissuras reduzidas [145].

Além de afetar a microestrutura, a taxa de aquecimento também pode influenciar as propriedades do material sinterizado. Por exemplo, em certos materiais como a cerâmica, a taxa de aquecimento pode afetar a estrutura do cristal, que por sua vez pode afetar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do material. [146].

Influência da pressão

A pressão aplicada é um parâmetro fundamental no SPS, que afeta significativamente a consolidação do material, a microestrutura resultante e as propriedades do material sinterizado. Sua principal função é facilitar o rearranjo e a densificação das partículas. A pressão é aplicada durante o processo de aquecimento, permitindo que o material seja sinterizado a uma temperatura mais baixa do que seria necessário na ausência de pressão [146]. Essa pressão, em geral, é uniaxial, isto é, a pressão é aplicada em uma direção, ou isostática, isto é, a pressão é aplicada uniformemente em todas as direções.

Altas pressões aplicadas geralmente resultam em maior densificação devido ao aumento do contato e deformação das partículas ao promover o rearranjo e a coalescência das partículas, permitindo a eliminação de vazios e a formação de uma microestrutura mais homogênea e densa. A pressão aplicada também pode afetar o tamanho da partícula e o crescimento do grão do material, com pressões mais altas resultando em tamanhos de grão mais finos e porosidade reduzida.

No entanto, pressões excessivamente altas também podem levar a rachaduras ou outros defeitos no material sinterizado, principalmente se o material tiver uma ductilidade baixa ou se o gradiente de temperatura for muito alto. Além disso, certos materiais podem exigir regimes de pressão específicos para otimizar a densificação, pois a pressão pode afetar a difusão de átomos, a formação de discordâncias e os mecanismos de deformação do material [145].

Influência da corrente DC

Uma vez que o SPS é uma técnica resistiva, a corrente DC desempenha um papel crítico no processo, seu papel principal é aquecer a amostra por efeito Joule. Caso a amostra seja condutiva, tanto o molde (usualmente de grafite, que possui alta condutividade elétrica e térmica) quanto a amostra, convertem energia em calor quando os elétrons livres transferem energia para os átomos do material por meio de colisões que causam um aumento na vibração dos átomos e consequentemente um aumento em sua temperatura. Por outro lado, caso a amostra não seja condutiva, acredita-se que o aquecimento provém da condução térmica do molde. No entanto durante o processo de transporte de massa a influência da corrente DC é observada tanto para amostras condutivas quanto para amostras não condutivas [147].

Alguns autores acreditam que a corrente DC cria um arco elétrico entre os pó e os eletrodos no dispositivo SPS, gerando assim um plasma de alta temperatura que funde os pó e promove o fluxo de material, mas não há consenso sobre o papel da corrente em mecanismos de sinterização como a formação de plasma, eletromigração ou geração e mobilidade de defeitos pontuais [147].

A direção da corrente aplicada não interfere no resultado final da sinterização o que indica que o transporte de massa não é causado pelo movimento gradual de íons do material (eletromigração), entretanto o mesmo não pode ser dito sobre o fluxo de corrente [148]. Apenas uma pequena parte da corrente aplicada total passa pela amostra, o que indica que a descarga deve ser resultado do campo elétrico criado pela corrente pulsada e a intensidade da descarga depende da intensidade do pulso aplicado assim como de fatores como tamanho de poros, densidade e tamanho de partícula. O processo de descarga auxilia no processo de densificação no estágio inicial de sinterização e a taxa de sinterização e densificação dependem da reatividade do pó utilizado, como observado por Shen et al. ao estudar 20 marcas diferentes de pó de Al_2O_3 onde os autores observaram que ao sinterizar pó com grandes áreas superficiais a produção de microestruturas homogêneas ocorre mais facilmente do que ao sinterizar pó de granulação mais grossa [146].

Em uma amostra muito porosa a maior parte da sua resistência está localizada no contato entre os grãos e ao aplicar uma voltagem em tal material ocorrerá um aquecimento local em nível microestrutural por efeito Joule que favorece a soldagem dos grãos. O contato entre os grãos podem ser descritos por capacitâncias elétricas que ao serem atravessados por uma corrente AC (ou pulsos de corrente DC) promovem uma descarga iônica, auxiliando o processo de transporte de massa. Os pulsos de corrente DC são aplicados periodicamente o que garante uma descarga iônica na região de contorno de grão para diferentes materiais, o que ajuda na melhora do processo de transporte de massa [148].

3.1.6 *Annealing* em atmosfera positiva de oxigênio

O *annealing* em atmosfera positiva de oxigênio é um processo de tratamento térmico normalmente usado para remover impurezas de metais, principalmente aço. Esse processo também pode ser usado para materiais cerâmicos como uma etapa pós-sinterização para otimizar ainda mais a microestrutura e as propriedades do material cerâmico. O *annealing* envolve o aquecimento do material a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de sinterização, normalmente por um período de tempo mais longo, para promover a difusão atômica e o relaxamento das tensões residuais.

O *annealing* em atmosfera positiva de oxigênio pode ser usado para remover vacâncias de oxigênio em materiais cerâmicos. Vacâncias de oxigênio, por sua vez, são defeitos na rede cristalina de um material que podem afetar significativamente suas propriedades, como condutividade elétrica, atividade catalítica e propriedades ópticas. Durante o processo de *annealing*, o material cerâmico fica na presença de uma atmosfera rica em oxigênio e as moléculas de oxigênio dessa atmosfera podem reagir com as vacâncias de oxigênio presentes na rede cristalina, preenchendo-as e restaurando a estequiometria do material.

O processo de *annealing* é tipicamente conduzido por um longo período, de várias horas à alguns dias, para permitir tempo suficiente para que as vacâncias de oxigênio sejam preenchidas. O tempo e a temperatura específicos do *annealing* dependem do tipo de material cerâmico e do nível desejado de remoção de vacância de oxigênio.

Os relaxamentos de defeitos também podem ocorrer durante o processo de *annealing*. Relaxações de defeitos referem-se à redução ou eliminação de defeitos na estrutura cristalina de um material, como vacâncias, discordâncias e limites de grão, devido à aplicação de calor. A energia térmica faz com que os átomos do material se movam, e defeitos como vacâncias, deslocamentos e limites de grão podem migrar ou sair para fora do material. Isso acarreta em uma redução no número e no tamanho dos defeitos, o que pode ter um impacto significativo nas propriedades do material.

A extensão do relaxamento de defeitos durante o *annealing* depende de fatores como a temperatura de *annealing*, duração do processo e o tipo e concentração de defeitos presente no material. Em geral, temperaturas mais altas, pressões mais altas e tempos longos levam a um de relaxamento de defeito mais significativo.

A relaxação de defeitos pode ter efeitos positivos e negativos nas propriedades de um material. Por exemplo, em metais, o relaxamento de defeitos pode levar ao aumento da ductilidade e tenacidade, enquanto em semicondutores pode melhorar a condutividade elétrica. No entanto, em alguns casos, o relaxamento excessivo de defeitos pode levar a alterações na microestrutura ou nas propriedades do material, indesejáveis para uma aplicação específica. No geral, o *annealing* é um processo importante que, quando feito com a escolha de parâmetros adequados, pode ter um impacto significativo nas propriedades de um material. O controle cuidadoso das condições de *annealing* é necessário para otimizar a extensão e os tipos de alterações nas propriedades, para garantir que o material resultante apresente os resultados desejados.

3.2 Técnicas utilizadas para a caracterização das amostras

3.2.1 Difração de Raios X - DRX

Por meio de análises da posição, intensidade e o perfil das reflexões de Bragg pode-se obter informações importantes acerca das propriedades estruturais de um material. Uma técnica experimental que permite a investigação dessas informações é a difração de raios X (DRX).

A difração de raios X é uma técnica usada para analisar a estrutura cristalina de um material. Baseia-se no princípio de que quando os raios X são direcionados para um cristal, eles são espalhados pelos átomos na rede cristalina, produzindo um padrão de difração que pode ser usado para determinar a estrutura e a orientação do material estudado.

O DRX normalmente envolve direcionar um feixe de raios X monocromáticos para uma amostra e, em seguida, medir a intensidade e o ângulo dos raios X espalhados. O ângulo de espalhamento está relacionado ao espaçamento interatômico da rede cristalina, ilustrado na

Figura 3.4. Esse espalhamento pode ser matematicamente descrito com a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

na qual n é um número inteiro (a ordem do pico de difração), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é o espaçamento interatômico e θ é o ângulo de espalhamento.

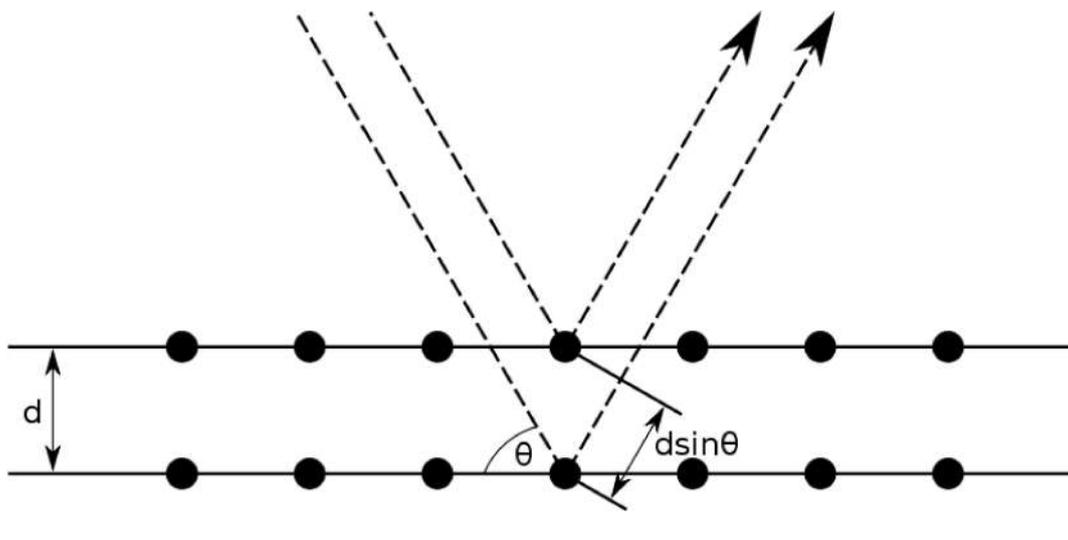


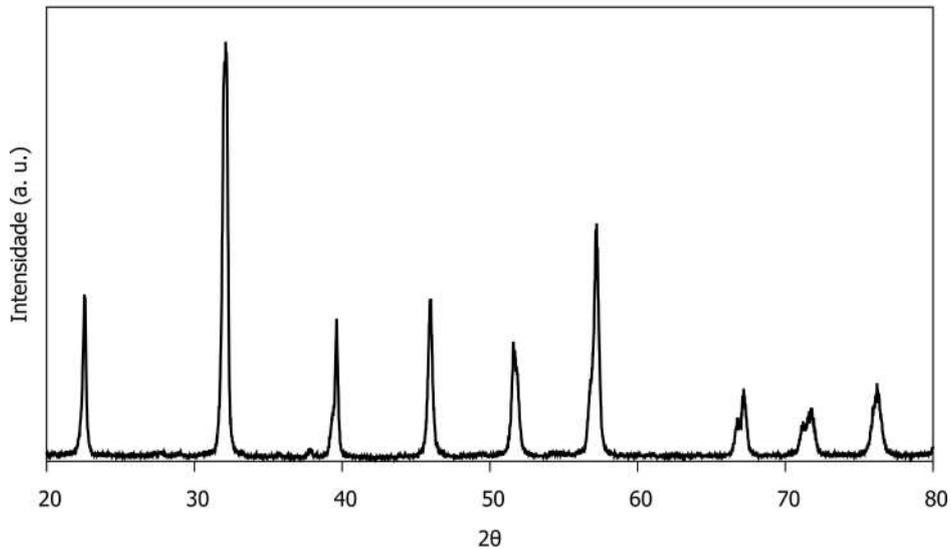
FIGURA 3.4: Feixe de raios X monocromático incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos de distância interplanar d , com um ângulo de incidência θ .

Ao medir o ângulo de espalhamento e a intensidade dos raios X espalhados, o DRX irá produzir um padrão de difração que contém informações sobre a estrutura cristalina do material. O padrão de difração é normalmente representado como um gráfico de intensidade versus ângulo, na qual os picos ocorrem em posições angulares que satisfazem a lei de Bragg Eq.3.1, ilustrado na Figura 3.5.

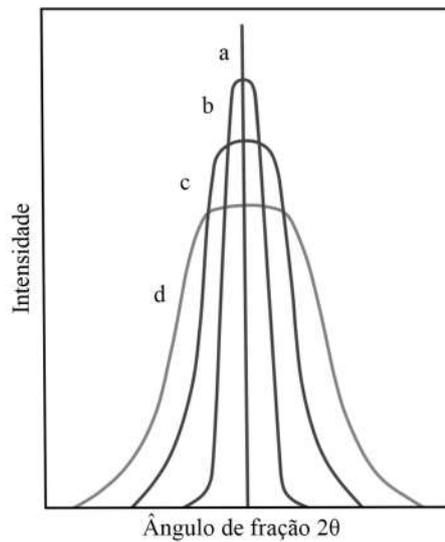
O padrão de difração pode ser usado para determinar a estrutura cristalina e a orientação do material, bem como seus parâmetros de rede, volume da célula unitária e outras propriedades. Também pode ser usado para identificar a presença de fases ou impurezas específicas no material. Dessa forma o DRX é uma técnica amplamente utilizada na ciência de materiais para estudar uma ampla gama de materiais, incluindo metais, cerâmicas, polímeros e materiais biológicos. É uma técnica não destrutiva e pode ser usada para analisar materiais em uma variedade de formas, incluindo pós, filmes finos e monocristais.

Análise Scherrer

O alargamento de picos presentes nos padrões de difração de raios X surgem principalmente por três fatores: efeitos instrumentais, tamanho de cristalito e tensões na rede [124, 149]. Os efeitos instrumentais podem incluir a presença de picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ não resolvidos, que são linhas características da radiação de raios X produzida quando os elétrons transitam entre os diferentes níveis de energia em um átomo, ou ainda um foco imperfeito fazendo com que um pico sem largura aparente, Figura 3.6(a), apresente um perfil semelhante ao representado na Figura 3.6(b). Além dos problemas instrumentais a largura do pico também aumentará em

FIGURA 3.5: Difratograma de raios X do pó cerâmico de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$.

função do tamanho de cristalito, representado na Figura 3.6(c), e a presença da tensão na rede, *micro-strain*, causará um aumento ainda maior, representado na Figura 3.6(d).

FIGURA 3.6: Larguras de picos de difração de raio X para as diferentes contribuições: (a) Pura, (b) Instrumental, (c) Tamanho de cristalito e (d) *Micro-strain*.

A análise Scherrer é um método amplamente utilizado para determinar o tamanho médio de cristalito e o *micro-strain* de um material policristalino a partir de seu padrão de difração de raios X. O método baseia-se no princípio de que a largura dos picos de DRX é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos e diretamente proporcional ao *micro-strain*.

A equação de Scherrer é dada por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

na qual D é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, β é a largura à meia altura (FWHM) do pico, θ é o ângulo de Bragg do pico e K é uma constante que depende da forma dos cristalitos e é normalmente considerado como 0,9.

O micro-strain, ϵ , pode ser calculado a partir da equação de Scherrer:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4\pi \sin \theta} \quad (3.3)$$

O *micro-strain* representa o desvio médio dos planos da rede de sua posição ideal devido a vários defeitos estruturais, como deslocamentos, falhas de empilhamento e impurezas.

O método Scherrer fornece uma estimativa rápida das propriedades estruturais do material e é relativamente simples de ser executado em um laboratório de análises de DRX padrão. Além disso, como o método Scherrer usa resultados obtidos por DRX, ele é um método não destrutivo, permitindo a análise de materiais sem alterar ou danificar a amostra.

A ampla aplicabilidade do método de Scherrer permite que ele seja usado para analisar uma ampla gama de materiais, incluindo metais, cerâmicas, polímeros e materiais biológicos. No entanto, a precisão da análise de Scherrer é altamente dependente da qualidade da preparação da amostra. A preparação inadequada da amostra, como tamanho de partícula, morfologia e homogeneidade, pode levar a erros na análise.

Uma das principais limitações do método de Scherrer é que ele assume condições ideais, como cristais orientados aleatoriamente e uma distribuição gaussiana de tamanhos. Na realidade, muitos materiais podem ter distribuições cristalinas mais complexas, levando a imprecisões na análise de Scherrer. Além disso, a resolução dos picos de DRX pode ser limitada, principalmente para cristalitos maiores, o que também pode levar a erros na análise de Scherrer [124].

Outra limitação do método de Scherrer é que ele fornece apenas uma estimativa média do tamanho do cristalito e *micro-strain* em um material e não fornece informações sobre a distribuição de tamanhos ou deformações. Portanto, o método de Scherrer é mais útil para fornecer uma indicação geral do tamanho médio do cristalito e *micro-strain* em um material.

3.2.2 Densidade Relativa

O princípio de Arquimedes é um princípio fundamental da física que explica a relação entre o peso de um objeto e a quantidade de fluido que ele desloca quando submerso nesse fluido. Este princípio é frequentemente usado para determinar a densidade relativa de um material sólido.

A teoria por trás do princípio de Arquimedes é baseada no fato de que qualquer objeto submerso em um fluido experimenta uma força de empuxo igual ao peso do fluido deslocado pelo objeto. A força de empuxo surge porque a pressão do fluido na parte inferior do objeto é maior que a pressão na parte superior, resultando em uma força resultante para cima.

Para determinar a densidade relativa de um material sólido usando o princípio de Arquimedes, o primeiro passo é pesar o material no ar. Em seguida, o material é totalmente imerso em um fluido de densidade conhecida, como a água, e mede-se o peso do fluido deslocado pelo material. A diferença entre o peso do material no ar e o peso do fluido deslocado pelo material é a força de empuxo que atua sobre o material.

A densidade relativa ρ_r é definida como a razão entre a densidade teórica ρ_t e a densidade aparente ρ_a de um material [150], ou seja:

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_t} \quad (3.4)$$

A densidade relativa nos informa quão próxima da densidade teórica o material estudado se encontra. Por sua vez a densidade teórica é a densidade máxima que um material pode atingir e pode ser obtida por meio da difratometria de raios X. Ela pode ser definida como a razão entre a massa da célula unitária m_c e o volume da célula unitária V , ou seja:

$$\rho_t = \frac{m_c}{V} \quad (3.5)$$

Enquanto o volume da célula unitária pode ser obtido a partir dos resultados de um refinamento estrutural, podemos calcular a massa da célula unitária como:

$$m_c = \frac{N \cdot M}{N_a} \quad (3.6)$$

na qual N é o número de átomos presentes na célula unitária, M é a massa atômica total e N_a é o número de Avogadro.

A densidade aparente pode ser obtida utilizando o método de Arquimedes, descrito acima, e ela representa a razão entre a massa total de amostra e seu volume, e isso inclui os poros presentes. Ela pode ser escrita como [151]:

$$\rho_a = \rho_l \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (3.7)$$

na qual m_s é a massa da amostra em atmosfera livre, m_i é a massa da amostra imersa em um líquido de densidade ρ_l .

3.2.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica nomeada em homenagem ao seu inventor, o físico alemão Rudolf Mössbauer, que observou o efeito pela primeira vez em 1957 enquanto trabalhava em sua tese de doutorado na Universidade Técnica de Munique. A descoberta de Mössbauer foi o resultado de suas investigações sobre a emissão de raios gama de isótopos radioativos, que ele conduziu usando um sistema de detecção especializado projetado por ele.

A descoberta de Mössbauer ocorreu quando ele observou que os raios gama emitidos por uma fonte radioativa, que normalmente eram ampliados por desvios Doppler, conforme explorado no capítulo 1, poderiam ser nitidamente resolvidos se a fonte estivesse embutida em uma rede cristalina. Esse efeito, que ficou conhecido como efeito Mössbauer, permitiu a Mössbauer medir a energia e a largura dos picos de raios gama com precisão sem precedentes e levou ao desenvolvimento da espectroscopia Mössbauer como uma ferramenta poderosa para estudar as propriedades dos átomos em sólidos [7].

A descoberta de Mössbauer foi rapidamente reconhecida como um grande avanço na física nuclear e lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1961. Desde então, a espectroscopia Mössbauer tornou-se uma técnica amplamente utilizada na ciência dos materiais, permitindo que os pesquisadores estudem as propriedades dos materiais com precisão sem precedentes e fornecendo

percepções sobre física fundamental, como o comportamento de núcleos atômicos em campos magnéticos.

A espectroscopia Mössbauer é usada para estudar as propriedades dos átomos em um material medindo a absorção ou emissão de raios gama. Na espectroscopia Mössbauer, uma amostra é colocada em uma pequena câmara e bombardeada com raios gama emitidos por uma fonte radioativa, tipicamente ^{57}Co ou ^{119}Sn [5–7]. Os raios gama emitidos pela fonte radioativa passam pelo cristal e são absorvidos pelos átomos na rede que são do mesmo tipo que os da fonte emissora. Os raios gama são detectados e suas energias são medidas usando um espectrômetro de alta resolução.

Se um núcleo na rede sofre uma transição nuclear que emite ou absorve um raio gama com uma energia específica, o raio gama pode ser ressonantemente absorvido ou espalhado por outros átomos na rede que têm o mesmo nível de energia. Isso resulta em um pico agudo no espectro de raios gama, ilustrado na figura 3.7, que é característico do núcleo absorvedor ou espalhador.

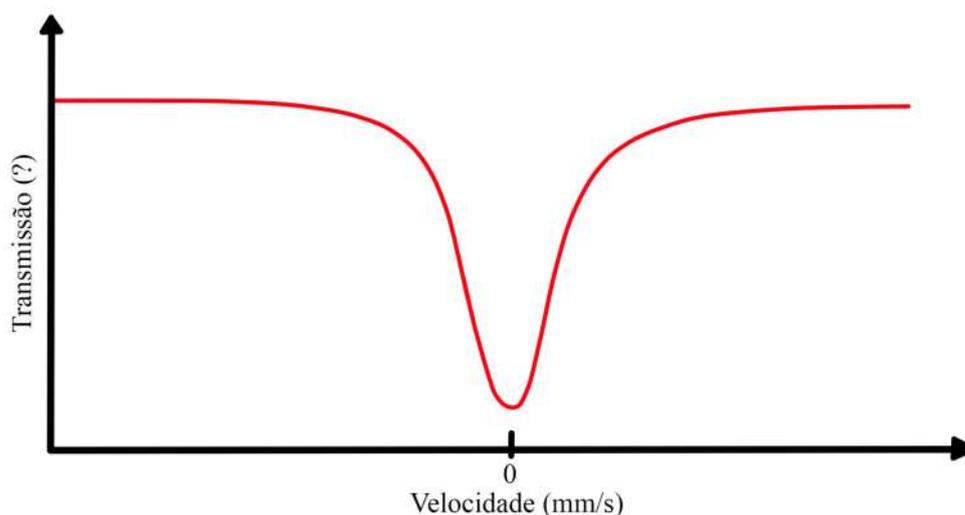


FIGURA 3.7: Pico no espectro de raios gama causado pela absorção ressonante.

A espectroscopia Mössbauer é particularmente útil para estudar as propriedades dos átomos em sólidos, pois fornece informações sobre o ambiente local do núcleo, incluindo as ligações químicas, estrutura cristalina e propriedades magnéticas do átomo. A espectroscopia Mössbauer tem uma ampla gama de aplicações na ciência dos materiais, incluindo o estudo de minerais, catalisadores e materiais magnéticos, principalmente os que contêm ferro [7].

Por meio da espectroscopia Mössbauer é possível obter informações acerca das interações hiperfinas magnéticas presentes no material. O termo interações hiperfinas magnéticas referem-se às interações entre o momento nuclear de um átomo e o campo magnético proveniente dos elétrons e núcleos vizinhos em seu ambiente imediato. Essas interações desempenham um papel importante na determinação das propriedades dos átomos nos sólidos.

A interação hiperfina magnéticas pode ser entendida considerando os momentos magnéticos associados ao núcleo e aos elétrons em um átomo. Como visto na Seção 1.2, o momento magnético nuclear surge do momento angular intrínseco do núcleo, enquanto o momento magnético do elétron surge do momento angular intrínseco do elétron e do movimento orbital. Esses momentos

magnéticos interagem entre si e com o campo magnético gerado pelos núcleos vizinhos, levando a uma variedade de efeitos [6].

As interações hiperfinas que dão origem ao efeito Mössbauer incluem a interação entre o momento magnético nuclear e o campo magnético de elétrons e núcleos vizinhos, bem como a interação entre o momento quadrupolo elétrico nuclear e o gradiente de campo elétrico na rede. Essas interações causam uma divisão dos níveis de energia nuclear, dando origem ao espectro Mössbauer característico. A seguir iremos abordar as interações hiperfinas presentes na espectroscopia Mössbauer, ressaltando seus efeitos no espectro observado.

Deslocamento Isomérico

Uma característica do espectro Mössbauer é o deslocamento isomérico, que fornece informações valiosas sobre o ambiente químico e eletrônico do nuclídeo Mössbauer. O deslocamento isomérico se refere a interação Coulombiana que ocorre entre o núcleo e a densidade de carga dos elétrons, próximos da região nuclear, que altera de maneira diferente os níveis de energia nuclear do estado excitado e do estado fundamental. Ela é definida como a diferença entre a energia do raio gama emitida por um nuclídeo de Mössbauer excitado e a energia que seria emitida pelo mesmo nuclídeo se estivesse em repouso. Essa diferença de energia é tipicamente medida em unidades de velocidade, pois corresponde à diferença de velocidade entre o núcleo excitado e o núcleo estacionário [5–7].

O deslocamento surge da interação entre a distribuição de carga nuclear e o gradiente do campo elétrico na rede que envolve o nuclídeo de Mössbauer. O gradiente do campo elétrico surge da distribuição não uniforme da carga elétrica na rede, o que cria uma variação no campo elétrico experimentado pelo núcleo. O gradiente do campo elétrico pode ser descrito por um tensor, que possui três valores principais que correspondem aos três eixos principais da rede.

A magnitude e o sinal do deslocamento isomérico dependem do nuclídeo Mössbauer específico e do ambiente local ao redor do núcleo. Em geral, seu valor é proporcional ao gradiente do campo elétrico e inversamente proporcional à carga nuclear, podendo ser positivo ou negativo, dependendo do sinal do gradiente do campo elétrico em relação à carga nuclear. Núcleos emissores e absorvedores, localizados em sistemas distintos, apresentam uma pequena diferença, δ , na alteração da separação dos níveis de energia do emissor e do absorvedor, ou seja:

$$\delta = \Delta\epsilon_{\text{absorvedor}} - \Delta\epsilon_{\text{emissor}} \quad (3.8)$$

A Equação 3.8 é melhor compreendida ao se observar a representação gráfica dos níveis de energia nuclear dos núcleos absorvedores e emissores, ilustrado na Figura 3.8.

Um deslocamento isomérico positivo corresponde a uma diminuição na energia do raio gama, enquanto um deslocamento negativo corresponde a um aumento na energia do raio gama. A magnitude do deslocamento pode ser usada para estimar a força do gradiente do campo elétrico e, portanto, o ambiente eletrônico local ao redor do núcleo. A Figura 3.9 representa o efeito observado no espectro Mössbauer devido ao deslocamento isomérico, o eixo horizontal mostra a velocidade da fonte em milímetros por segundo (mm/s), que é usada para variar a energia dos fótons gama emitidos pela fonte em relação ao absorvedor, enquanto o eixo vertical representa a transmissão relativa, indicando a probabilidade de absorção ressonante dos fótons. A linha central vertical marca a posição de energia de ressonância sem deslocamento ($0 mm/s$), e o deslocamento para a direita indica que a energia de ressonância é menor do que a do núcleo livre, característica de um deslocamento isomérico positivo.

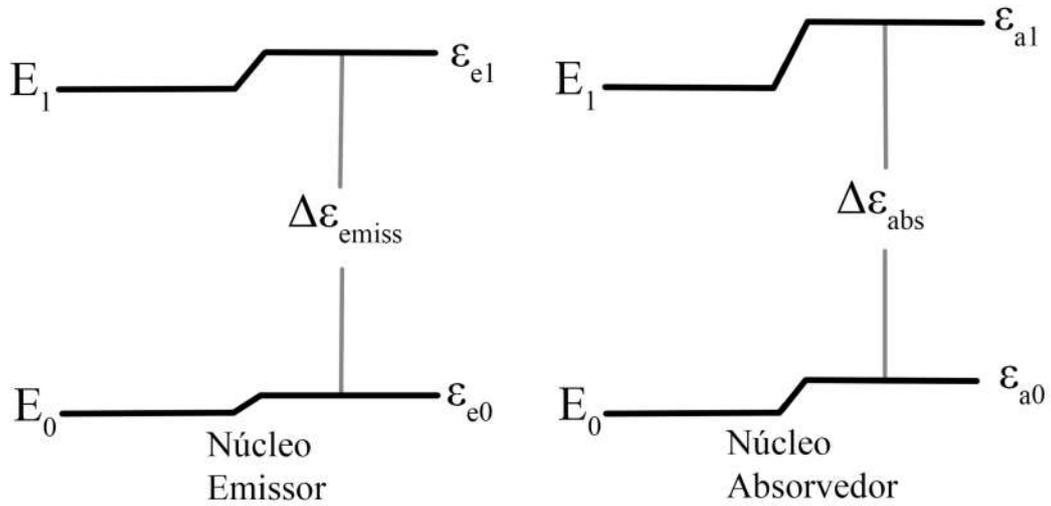


FIGURA 3.8: Representação ilustrativa dos níveis de energia nuclear e suas alterações.

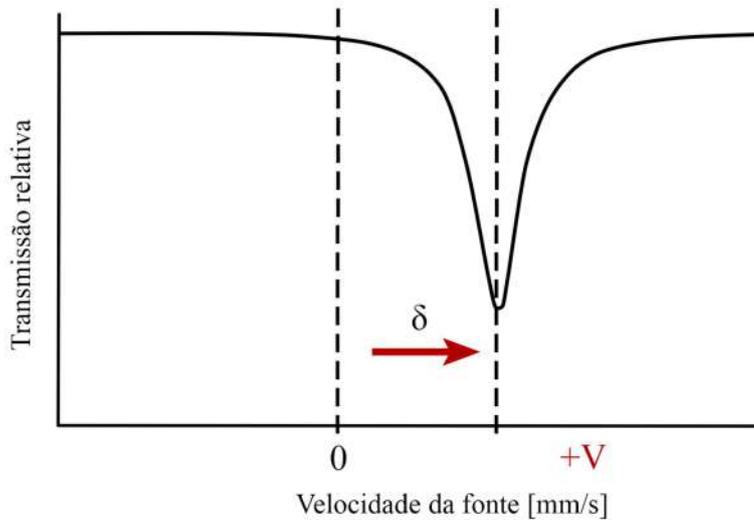


FIGURA 3.9: Espectro Mössbauer destacando o deslocamento isomérico δ , que indica a mudança na energia de ressonância devido ao ambiente eletrônico do núcleo. O eixo vertical mostra a transmissão relativa e o eixo horizontal a velocidade da fonte, com o deslocamento positivo δ para a direita do centro.

A variação nos níveis de energia alterada (em situação não relativística), é dada por:

$$\epsilon = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.9)$$

na qual Z é o número atômico, e é a carga eletrônica, $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo e r a variável que “localiza” a carga.

A Equação 3.9 é obtida por meio da expansão em série de Taylor, do potencial elétrico, que é dado por:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.10)$$

Uma vez que a energia é dada por $\int \rho(r)V(r)dv$, podemos escrever que:

$$E = V_0 \int \rho(r)dv + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(r)x_i dv + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(r)x_i x_j dv + \dots \quad (3.11)$$

No entanto, tanto para a emissão, quanto para a absorção, o primeiro termo dessa expressão é igual, conseqüentemente, pode-se desconsiderar esse termo, uma vez que ele não ocasionará diferença na variação de energia. O segundo termo é nulo, uma vez que o núcleo não apresenta momento de dipolo, ou seja, $\int \rho(r)x_i dv = 0$. Logo nos resta:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(r)x_i x_j dv + \dots \quad (3.12)$$

O termo $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ é o elemento do tensor mencionado anteriormente, o gradiente de campo elétrico, que em um sistema de coordenada adequado, pode ser especificado apenas em três componentes (V_{xx} , V_{yy} e V_{zz}), ou seja:

$$V = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Ou seja:

$$\sum_{i=1}^3 V_{ii} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2} \right) = 4\pi\rho(0) = 4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (3.13)$$

Utilizando-se das seguintes identidades:

$$x_i^2 = x_i^2 + \frac{r^2}{3} - \frac{r^2}{3}$$

na qual $r^2 = x_i^2 + x_j^2 + x_k^2$ e

$$\int \rho(r)r^2 dv = \langle r^2 \rangle Ze$$

Obtém-se:

$$E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \dots \quad (3.14)$$

O primeiro termo desta equação, refere-se à equação da variação no nível de energia dado anteriormente. Os termos seguintes são as variações nos níveis de energia causados pela interação quadrupolar e multipolares. Dessa forma a ressonância só ocorrerá com uma pequena variação na energia do fóton gama, que se dá variando a velocidade da fonte. Esse é o efeito representado graficamente na Figura 3.9. Podemos expressar o valor do deslocamento isomérico matematicamente supondo um núcleo esfericamente simétrico e com distribuição de carga homogênea, logo:

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left(|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_e^2 \right) \quad (3.15)$$

na qual, R é o raio do núcleo e $\Delta R = R_1 - R_0$ no qual os índices 1 e 0 referem-se ao estado de energia fundamental (R_0) e excitado (R_1), os índices a e e referem-se aos núcleos emissores e absorvedores, respectivamente.

O deslocamento isomérico está diretamente relacionado com os elétrons na região nuclear, em especial com os elétrons da camada “s” que apresenta maior densidade eletrônica próxima ao núcleo. A mudança de isômero é uma ferramenta valiosa para estudar a estrutura eletrônica e a ligação em materiais. Por exemplo, em estudos de minerais contendo ferro, o deslocamento isomérico pode ser usado para determinar o estado de oxidação do ferro. Além disso, também pode ser usado para estudar o efeito da pressão e da temperatura na estrutura eletrônica dos materiais, bem como para investigar as propriedades de defeitos e impurezas nos materiais.

Desdobramento Quadrupolar

Na espectroscopia Mössbauer, o desdobramento quadrupolar é um fenômeno que surge devido à interação do momento de quadrupolo elétrico com o gradiente de campo elétrico (*Electric Field Gradient* - EFG), ∇E , ao redor do núcleo. O EFG surge devido à presença dos átomos e elétrons circundantes, que podem criar uma distribuição não uniforme de cargas nas proximidades do núcleo.

Quando o núcleo passa por uma transição entre dois estados de energia, ele emite ou absorve um fóton com uma energia específica. Na presença de um EFG, os níveis de energia dos estados nucleares se dividem em vários subníveis, o que resulta em uma divisão da linha espectral. Essa divisão é conhecida como desdobramento quadrupolar.

A magnitude e o sinal do desdobramento quadrupolar dependem da força e orientação do EFG em relação ao momento do quadrupolo elétrico nuclear. Ele geralmente é expresso em termos de sua magnitude e sinal. Sua magnitude é proporcional à magnitude do EFG e do momento do quadrupolo elétrico nuclear e é normalmente medida em unidades de milímetros por segundo [5–7].

A interação de quadrupolo somente poderá ocorrer quando há um núcleo com número quântico de spin $I \geq \frac{1}{2}$ e ao mesmo tempo há um gradiente de campo elétrico não nulo na região nuclear. A presença desses núcleos produz uma distribuição de carga não esférica. O núcleo, então, apresenta um momento de quadrupolo elétrico, Q , dado por:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dv \quad (3.16)$$

na qual ρ é a densidade de carga em um elemento de volume dv com distância r do núcleo e ângulo θ em relação a um eixo de simetria.

Além disso, se a distribuição de cargas ao redor do núcleo for assimétrica, então, haverá um campo elétrico também assimétrico, que produzirá um gradiente de campo elétrico. A interação entre o momento de quadrupolo elétrico e o EFG é dada pela seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_E Q = \frac{1}{6} e Q \nabla E \quad (3.17)$$

e o gradiente de campo elétrico é dado por:

$$\nabla E = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = -V_{ij} \quad (3.18)$$

Uma vez que o gradiente de campo elétrico é descrito pelo tensor V_{ij} descrito acima, para que a equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$) seja satisfeita, temos que:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3.19)$$

Sendo assim, apenas dois parâmetros, independentes, são necessários para especificar o gradiente de campo elétrico, sendo eles o V_{zz} e o η , sendo η um parâmetro de assimetria em torno do eixo z, e é escrito como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.20)$$

por convenção adota-se que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, ou seja, $0 \leq \eta \leq 1$

A principal fonte do gradiente de campo elétrico são as contribuições da rede vindas de íons próximos e as contribuições de valência devido a camada eletrônica não completada. No entanto o cálculo dessas contribuições, em um cristal real, é muito complexo, do ponto de vista prático. Para resolver esse problema faz-se a introdução de dois parâmetros, o γ_∞ (Fator Antiblindante de Sternheimer) e σ (Fator Blindante). Em função destes parâmetros, a contribuição para o gradiente de campo elétrico é dada por:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{ions} + (1 - \sigma) V_{zz}^{el\u00e9tron} \quad (3.21)$$

na qual V_{zz}^{ions} é o gradiente de campo elétrico nuclear gerado pelos íons vizinhos, e $V_{zz}^{el\u00e9tron}$ é o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons de valência.

Por fim a variação de energia causada pela interação quadrupolar é dada por:

$$E = \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{i,j} V_{i,j} \quad (3.22)$$

A partir das considerações feita nota-se que para que exista uma variação na energia é necessário que exista um momento de quadrupolo nuclear juntamente com um gradiente de campo elétrico. Por sua vez, esse gradiente de campo elétrico interage com o momento de quadrupolo elétrico nuclear, e faz com que os níveis de energia nuclear, com $I > \frac{1}{2}$, se tornem degenerados. A diferença de energia entre os níveis degenerados é conhecida por desdobramento quadrupolar [5–7].

Uma vez que o momento de quadrupolo elétrico nuclear é fixo para cada isótopo, assim, pode-se usar o valor do desdobramento quadrupolar, para sondar a configuração eletrônica e os íons vizinhos do átomo estudado. Dessa forma a espectroscopia Mössbauer pode fornecer informações sobre a simetria local e o ambiente eletrônico do núcleo. Por exemplo, em uma rede cristalina, o gradiente de campo elétrico sofrido por um núcleo pode depender de sua posição na

rede e da configuração eletrônica dos átomos circundantes. Como resultado, o desdobramento quadrupolar pode ser usado para estudar a estrutura cristalina local e o ambiente de ligação da amostra.

Para o caso particular com um absorvedor que contenha ^{57}Fe a energia do estado fundamental do núcleo (*spin* 1/2 não é afetado, mas a energia do primeiro estado excitado (*spin* 3/2) desdobra-se em dois subníveis de energia, como ilustrado na Figura 3.10. A separação entre as duas linhas de absorção é conhecida como desdobramento quadrupolar, Δ , e é dada por [5–7]:

$$\Delta = \frac{e^2qQ}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

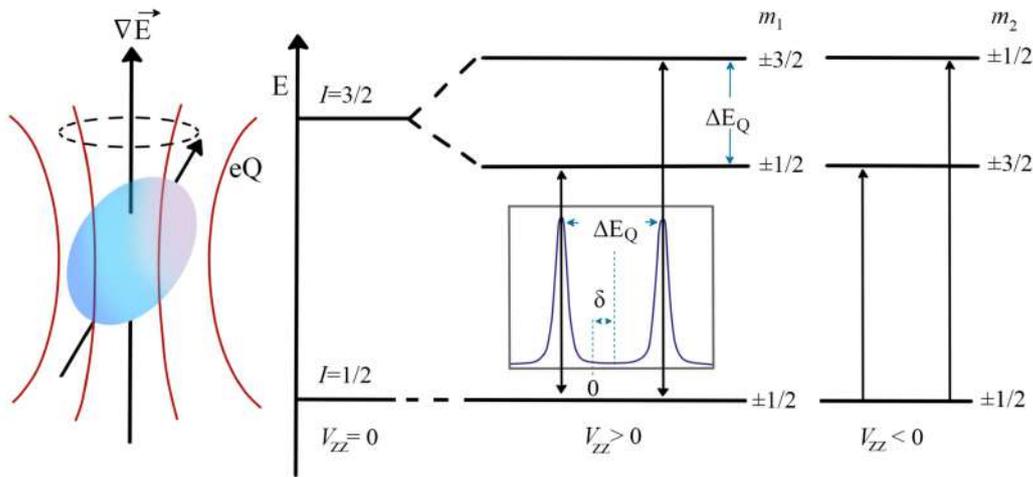


FIGURA 3.10: Diagrama ilustrando o efeito da interação quadrupolar elétrica sobre os níveis de energia nuclear e a resultante divisão do espectro Mössbauer. O campo elétrico gradiente ΔE interage com o momento quadrupolar elétrico do núcleo (eQ), levando a uma separação dos níveis de energia para estados nucleares com momento angular $I = 3/2$ e $I = 1/2$. A inserção mostra o perfil do espectro Mössbauer com a divisão de energia ΔE_Q entre os subníveis, correspondente a diferentes orientações do gradiente de campo elétrico V_{zz} .

Nesse caso, em que ocorre o desdobramento quadrupolar, o deslocamento isomérico poderá ser determinado pelo centroide do dubleto, que corresponde à energia do fóton gama transmitido, sem considerar a interação quadrupolar. Enquanto as posições das linhas estão relacionadas com o desdobramento nos níveis de energia, suas intensidades estão associadas com a probabilidade de transição entre o estado fundamental e o estado excitado.

Vale a pena notar que o desdobramento quadrupolar é geralmente muito menor em magnitude do que o deslocamento isomérico. O desdobramento quadrupolar típico varia de alguns décimos a alguns milímetros por segundo, enquanto os deslocamentos isoméricos típicos são da ordem de dezenas de milímetros por segundo. Além disso, o desdobramento quadrupolar pode ser de

difícil medição devido à sua pequena magnitude e à necessidade de levar em conta outros efeitos de alargamento espectral.

Interação magnética

Na espectroscopia Mössbauer, a interação magnética é um fenômeno que surge devido à interação entre o momento magnético nuclear e um campo magnético externo. Quando um núcleo, com *spin* nuclear diferente de zero, passa por uma transição entre dois estados de energia ele emite ou absorve um fóton com uma energia específica. Na presença de um campo magnético externo, os níveis de energia dos estados nucleares sofrem degenerescência, se dividindo em vários subníveis, resultando em uma divisão da linha espectral. Essa divisão é conhecida como Efeito Zeeman Nuclear ou também como interação magnética.

Um estado nuclear com $I > 0$ possui um momento de dipolo magnético, e para o caso particular do ^{57}Fe , existem momentos de dipolo magnético tanto para o estado fundamental quanto para o primeiro estado excitado. Este efeito leva a uma remoção completa da degenerescência dos níveis nucleares, e o estado fundamental com $I = 1/2$ divide-se em dois sub-estados. Por sua vez o estado excitado com $I = 3/2$ se divide em quatro sub-estados, a figura 3.11 ilustra a situação descrita acima. As regras de seleção para a transição do dipolo magnético ($\Delta m_I = 0, \pm 1$) permitem transições γ entre os subníveis de energia, seis possíveis transições podem ocorrer, resultando em seis linhas de absorção (sexteto) no espectro Mössbauer.

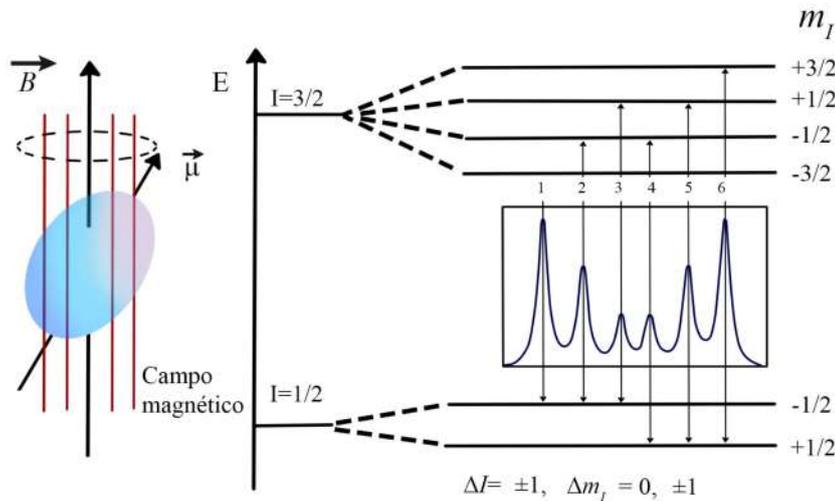


FIGURA 3.11: Interação dipolo magnético resultando na divisão nuclear Zeeman dos níveis de energia e o espectro Mössbauer mostrando o respectivo sexteto.

O campo magnético na região nuclear ou campo efetivo é dado pela combinação do campo magnético externo e do campo magnético hiperfino gerado pelo próprio átomo, o qual é gerado principalmente pelo momento angular orbital dos elétrons de valência, momento de *spin* dos elétrons de valência e momento de *spin* dos elétrons “s” na região nuclear.

Essas interações magnéticas podem ser descritas por um Hamiltoniano dado por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef} = -g\mu_N \vec{I} \vec{H}_{ef} \quad (3.24)$$

em que $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético nuclear, \vec{H}_{ef} é o campo magnético no núcleo, g é a razão giromagnética ou fator-g nuclear, $\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc}$ é o magnéton nuclear de Bohr e \vec{I} é o spin nuclear.

Seus autovalores, ou seja, as energias dos subníveis, são dadas por:

$$E = -\frac{\mu H_{ef} m_l}{I} = -g\mu_N H m_l \quad (3.25)$$

na qual $m_l = I_z = I, I - 1, \dots, -I$ é o número quântico magnético, e representa o componente z de I .

A magnitude e o sinal da interação magnética dependem da força e direção do campo magnético externo em relação ao momento magnético nuclear. A interação magnética é geralmente expressa em termos de sua magnitude e sinal. Sua magnitude é proporcional à força do campo magnético externo e ao momento magnético do núcleo, e é normalmente medida em unidades de milímetros por segundo (mm/s).

É importante notar que a magnitude da interação magnética é tipicamente muito menor do que o deslocamento isomérico e também do que o desdobramento quadrupolar. As magnitudes típicas da interação magnética variam de alguns décimos a alguns milímetros por segundo, dependendo da força do campo magnético externo e do momento magnético do núcleo. Como resultado, a medição da interação magnética na espectroscopia Mössbauer pode ser desafiadora e requer calibração cuidadosa.

3.2.4 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica - SQUID

A escolha de uma técnica apropriada para a realização da caracterização magnética é fundamental e para tal é necessário analisar as técnicas disponíveis, observar suas limitações e funcionamento. Em geral as técnicas utilizadas para realizar medidas magnéticas se baseiam em 3 métodos distintos [152], sendo elas:

- medindo a força sobre um material imerso em um campo magnético não uniforme;
- medir a indução magnética na vizinhança da amostra;
- por meio de uma medição indireta de fenômenos que envolvem propriedades magnéticas, como por exemplo o efeito Faraday, efeito Hall, etc.

O *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID) é uma técnica que se encaixa no segundo item. O SQUID é um dos instrumentos mais sensíveis para a medição de campos magnéticos. Esta elevada sensibilidade faz do SQUID uma ferramenta inestimável em uma variedade de aplicações, desde estudos básicos de física até em aplicações biomédicas.

O SQUID opera com base nos princípios da interferência quântica em anéis supercondutores feitos de uma fina camada de material supercondutor, como o nióbio. Basicamente, consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções túnel, conhecidas como junções Josephson. As junções Josephson são criadas colocando-se uma fina barreira isolante entre dois materiais supercondutores, o que permite que os elétrons passem pela barreira [153]. As junções Josephson atuam como amplificadores de corrente, altamente sensíveis, convertendo pequenas mudanças no fluxo magnético através do *loop* em mudanças mensuráveis na tensão. As propriedades quânticas destas junções, combinadas com as do anel supercondutor, permitem ao SQUID detectar variações extremamente pequenas no fluxo magnético através do anel.

A corrente crítica (a máxima corrente que pode passar pela junção sem resistência) das junções Josephson é modulada pelo fluxo magnético através do anel. Quando um campo magnético externo é aplicado, este fluxo muda, resultando em uma alteração na corrente crítica. A corrente cria um campo magnético que se opõe ao campo aplicado, o que resulta em uma mudança na corrente que flui pelas junções Josephson. Essa mudança na corrente é detectada como uma mudança na tensão nas junções e pode ser usada para determinar a intensidade do campo magnético aplicado [153, 154]. A relação fundamental em um SQUID é a periodicidade da corrente crítica em função do fluxo magnético aplicado (Φ), que é dada por:

$$I_c = I_{c0} \cos 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3.26)$$

na qual I_c é a corrente crítica, I_{c0} é a corrente crítica máxima, Φ_0 é o quantum de fluxo, uma constante fundamental dada por $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{15} \text{ Wb}$.

Para obter alta sensibilidade, os SQUIDS são normalmente operados em temperaturas muito baixas, próximas do zero absoluto ($-273 \text{ }^\circ\text{C}$), usando hélio líquido. Nessas temperaturas, o material supercondutor tem resistência elétrica zero e pode sustentar uma corrente persistente no circuito, permitindo que o dispositivo detecte campos magnéticos extremamente pequenos.

Os SQUIDS podem ser operados em várias configurações diferentes, inclusive como um magnetômetro para medir campos magnéticos, como um gradiômetro para medir gradientes de campo magnético ou como um magnetômetro acoplado a um microscópio de sonda de varredura para imagens de campos magnéticos com alta resolução espacial [154].

3.2.5 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (E.I.) é uma técnica usada para estudar as propriedades elétricas de materiais e interfaces em função da frequência. Essa técnica pode ser usada como uma ferramenta poderosa para estudar uma variedade de materiais e sistemas, incluindo semicondutores, condutores iônicos, sistemas eletroquímicos e tecidos biológicos. Ele pode fornecer informações sobre uma variedade de propriedades físicas, como condutividade elétrica, constante dielétrica, capacitância e propriedades de transporte de carga dos materiais [155–157].

A E.I. consiste na aplicação de uma tensão ou corrente CA (corrente alternada) sobre uma amostra e a medição da corrente CA ou resposta de tensão resultante. Variando a frequência do sinal CA em uma ampla faixa, a impedância complexa da amostra pode ser determinada em função da frequência. A impedância complexa consiste em uma parte real, chamada de resistência (R), e uma parte imaginária, chamada de reatância (X) [158].

Por meio do uso de medidas de impedância complexa $Z(\omega)$, é possível calcular as componentes real e imaginária da impedância, que são valores mensuráveis experimentalmente. Para além desses dois fatores, também é viável a análise de outros parâmetros inerentes ao sistema eletrodo-amostra tais como a condutividade, a constante dielétrica, a taxa de geração e/ou recombinação de cargas e a mobilidade iônica.

Quando um sistema é submetido a um sinal sinusoidal (corrente ou tensão), a resposta não é simplesmente uma mudança proporcional na amplitude do sinal. Em vez disso, o sinal resultante pode ter uma diferença de fase e uma alteração na amplitude, fornecendo informações sobre a resistência e a capacitância do sistema. A EI mede a impedância complexa, que combina essas características de resistência e reatância.

Para medir a impedância, uma configuração comum é o uso de uma ponte RLC. A impedância complexa Z é definida como:

$$Z(\omega) = R + jX \quad (3.27)$$

na qual R é a resistência, que é a parte real da impedância, X é a reatância, que é a parte imaginária da impedância e pode ser positiva (indutiva) ou negativa (capacitiva) e j é a unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$).

A reatância pode ser dividida em dois tipos, reatância capacitiva e indutiva. A reatância capacitiva é representada por X_C e pode ser escrita em função da frequência angular ω ,

$$X_C = -\frac{1}{\omega C}, \quad (3.28)$$

na qual a C é a capacitância que proporciona esta reatância X_C . Já a reatância indutiva, gerada por um indutor de indutância L é representada por X_L sendo expressa por

$$X_L = \omega L. \quad (3.29)$$

A frequência angular ω se relaciona à frequência f por $\omega = 2\pi f$.

Os resultados obtidos podem ser apresentados em um diagrama conhecido como diagrama de Nyquist que é uma representação gráfica em que a parte imaginária da impedância (eixo y, usualmente representado por $-B$ ou $-X$) é plotada em função da parte real da impedância (eixo x, representado por G ou R) [159].

A constante dielétrica pode ser obtida diretamente a partir do espectro de impedância. A impedância de um material é uma quantidade complexa que pode ser expressa como uma parte real (resistência) e uma parte imaginária (reatância). A parte real da impedância está relacionada às propriedades resistivas do material, enquanto a parte imaginária está relacionada às propriedades capacitivas ou indutivas do material. Em sistemas que exibem propriedades dielétricas, a impedância medida pode ser usada para calcular a constante dielétrica usando a seguinte equação:

$$\epsilon_r = \frac{C}{\epsilon_0 A d} \quad (3.30)$$

na qual ϵ_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica, C é a capacitância medida por espectroscopia de impedância, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, A é a área dos eletrodos usados para aplicar o sinal AC e d é a espessura da amostra.

A capacitância é inversamente proporcional ao produto da constante dielétrica pela área e espessura da amostra e proporcional à capacitância da mesma. Ao medir a capacitância da amostra em diferentes frequências, a constante dielétrica pode ser determinada em uma ampla faixa de frequências.

A perda dielétrica ($\tan \delta$) também pode ser obtida pela EI. Ela é uma medida da dissipação de energia no material devido à presença de imperfeições ou defeitos. A perda dielétrica pode ser obtida a partir da parte imaginária e real da impedância usando a seguinte equação:

$$\tan \delta = \frac{Im(Z)}{Re(Z)} \quad (3.31)$$

na qual $Im(Z)$ é a parte imaginária da impedância e $Re(Z)$ é a parte real da impedância.

Outra abordagem para analisar os mecanismos de condução é modelar os dados de impedância usando um modelo de circuito equivalente apropriado, que inclua os diferentes componentes

que contribuem para a impedância, como contribuições de grão e contorno de grão. Um modelo de circuito equivalente contendo três elementos associados em série (Figura 3.12), um capacitor C , um indutor L e um resistor R pode ser utilizado para tentar explicar os dados de EI.

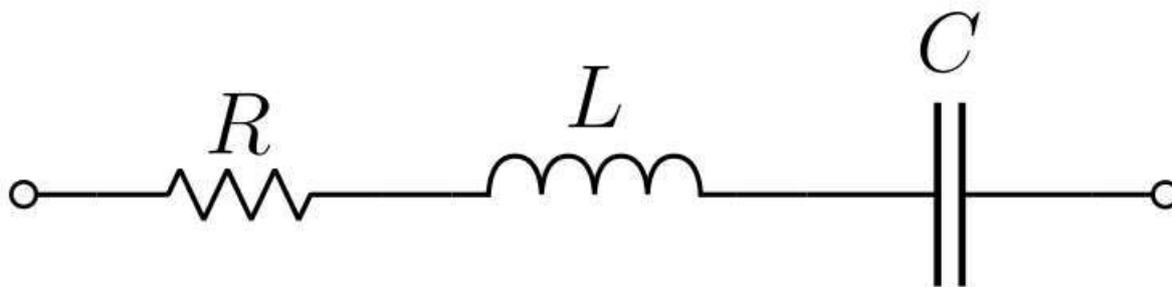


FIGURA 3.12: Representação do circuito composto por um resistor R , um capacitor C e um indutor L .

Este modelo contém elementos essenciais, porém é bem simples e não leva em consideração, por exemplo, os efeitos que ocorrem na superfície do eletrodo, incluindo o efeito de polarização superficial [160, 161]. Essa modelagem, como, por exemplo, o ajuste de Cole-Cole, pode fornecer informações sobre a contribuição relativa de cada componente para a impedância geral e pode permitir a determinação do mecanismo de condução e os parâmetros associados, como energia de ativação, coeficiente de difusão e densidade de estados [162].

Um modelo mais complexo inclui, além de resistores (R), capacitores (C) e indutores (L), um elemento de fase constante (CPE). O CPE representa o comportamento dielétrico do material e é caracterizado por dois parâmetros, sua capacitância e expoente (α) [163]. O expoente é uma medida do grau de não idealidade do comportamento dielétrico do material. Esse novo circuito pode ser representado como ilustrado na Figura 3.13 e sua impedância é descrita por:

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha}. \quad (3.32)$$

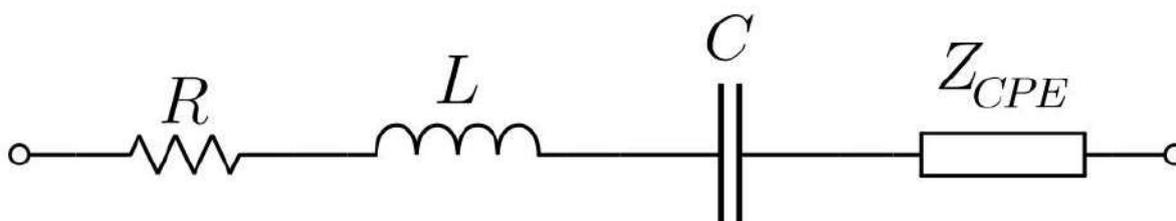


FIGURA 3.13: Representação do circuito composto por um resistor R , um capacitor C , um indutor L e um CPE.

O procedimento de ajuste envolve a variação dos arranjos dos elementos nos circuitos, assim como os valores dos parâmetros do modelo para encontrar a melhor correspondência entre os

espectros de impedância previstos e observados. Um dos principais usos do ajuste de Cole-Cole é determinar a constante dielétrica de um material. Ela pode ser calculada a partir da capacitância do CPE no modelo Cole-Cole.

Capítulo 4

Procedimentos experimentais

Para a execução deste trabalho foram utilizadas diversas técnicas para a síntese e caracterização das amostras. Nesse capítulo serão abordados os aspectos técnicos referentes a preparação das amostras e as técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações.

4.1 Síntese das amostras

As amostras foram sintetizadas por uma série de protocolos, os quais podem ser divididos em 4 estágios. Em cada um desses estágios diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para observar a evolução das propriedades do material durante sua síntese.

4.1.1 Primeiro Estágio - *Fast Firing* (FF)

O primeiro estágio de preparação das amostras começa por uma mistura estequiométrica dos óxidos precursores. Foram preparadas cinco diferentes amostras: BiFeO_3 (BFO), $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ (BEFO), $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ (BNFO), $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ (BLFO) e $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ (BSFO). Para tal os seguintes óxidos foram utilizados: Fe_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,945 %), Bi_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,975 %), Er_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9 %), Nd_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9 %), La_2O_3 (Vetec, pureza analítica 99,99 %) e Sc_2O_3 (Alfa Aesar, pureza analítica 99,9 %). Os pós precursores tiveram sua massa aferida em uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUW220D, 10^{-5} g) e homogenizados em um almofariz de ágata.

Em seguida, essa mistura de pós precursores foi submetida a uma moagem em alta energia (MAE) em um moinho de bolas de movimento planetário *Retsch* (PM - 100). Para tal o pó foi colocado em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com esferas de 3 mm de aço-cromo. A razão entre a massa de esferas e massa de amostra foi de 30 : 1. A velocidade de rotação foi de 400 RPM e a moagem foi realizada durante 12 horas e para que o vaso de moagem não atingisse altas temperaturas pausas de 10 minutos a cada hora de moagem foram realizadas. Tais parâmetros de moagem foram escolhidos baseados nos resultados de trabalhos realizados pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá [164].

O passo final desse primeiro estágio é a conformação e tratamento térmico dos pós moídos. Primeiramente eles foram conformados a frio em formato de disco com 10 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. Para minimizar a volatilização do bismuto e a formação de fases secundárias as amostras foram sinterizadas utilizando o protocolo de *fast-firing* [138]. Para tal foi utilizado um forno tubular, previamente aquecido à 875 °C, onde a amostra conformada é inserida no forno pré-aquecido submetendo-a a altas taxas de aquecimento (≈ 60 °C/s). Após atingir o equilíbrio térmico a amostra permanece por 1 minuto em 875 °C para em seguida ser removida

do forno e resfriada rapidamente à temperatura ambiente, submetendo-a assim à um choque térmico.

4.1.2 Segundo Estágio - Criomoagem

O segundo estágio consiste na realização da criomoagem nos pós obtidos durante o primeiro estágio. Esse inicia-se pela pulverização das pastilhas obtidas no estágio anterior. Para a criomoagem, foi utilizado um moinho de bolas de movimento planetário *Retsch* (PM - 100) utilizando uma célula de moagem adaptada (dois vasos de Poliacetal com uma camada de Perlita em pó para isolamento térmico), elaborada pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os pós do primeiro estágio foram colocados e selados hermeticamente em um vaso interno de moagem de aço endurecido VC-131 juntamente com esferas de 5 mm de aço-cromo na razão de massa de esferas para massa de amostra de 20 : 1. Essa vaso interno é então inserido na célula de moagem adaptada e é resfriado utilizando nitrogênio líquido, sendo a temperatura do sistema monitorada por um termopar do tipo K situado na parede externa do vaso de moagem de aço. Após a confirmação da termalização ($-166\text{ }^{\circ}\text{C}$) a moagem é iniciada. A moagem é realizada a uma velocidade de 250 RPM em ciclos de 15 minutos, sendo que no fim de cada ciclo é repostado o nitrogênio líquido consumido. Os ciclos de moagem são repetidos até que se acumule 150 minutos de criomoagem. Tais parâmetros de moagem foram escolhidos baseando-se no resultado de um trabalho realizado pelo GDDM-UEM [164].

4.1.3 Terceiro Estágio - *Spark Plasma Sintering*

O terceiro estágio envolve a produção dos corpos cerâmicos. Para tal escolhemos utilizar o protocolo de Sinterização por *Spark Plasma* (SPS). Foi utilizado um SPS Syntex (modelo SPS-1020) instalado nas dependências do Grupo de Materiais Ferróicos (GMF) da Universidade Federal de São Carlos (GMF-UFScar). Os pós criomoídos foram inseridos em um molde cilíndrico de grafite de 10 mm de diâmetro interno, para evitar o contato entre a amostra e o molde foram utilizadas folhas de grafite nas paredes internas do molde e na superfície dos pistões. O grafite não apenas evita a contaminação do molde pela amostra como auxilia o contato elétrico e facilita a retirada da amostra após a sinterização. No molde cilíndrico de grafite foi colocado 1,2 g de pó para cada cerâmica sinterizada. Esse molde é inserido na câmara de sinterização, que é evacuada até atingir baixo vácuo ($\approx 10\text{ Pa}$). A rota de sinterização inicia-se aplicando uma pressão de 60 MPa, que é mantida constante durante todo o processo. Em seguida a amostra é aquecida lentamente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a qual é mantida por 2 minutos. Em seguida a amostra é rapidamente aquecida ($150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir o patamar de ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) e é mantida nessa temperatura por 5 minutos. Após os 5 minutos, a tensão, responsável pelo aquecimento, é desligada e a amostra é rapidamente resfriada por inércia ($200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Os parâmetros escolhidos foram baseados nos trabalhos de Oliveira et al. [165].

4.1.4 Quarto Estágio - *Annealing* em atmosfera positiva de oxigênio

O quarto estágio busca corrigir uma característica indesejada do protocolo de SPS para óxidos dielétricos, a geração de vacâncias de oxigênio. Para tal as amostras obtidas no terceiro estágio são submetidas a um tratamento térmico em atmosfera positiva de O_2 . Para realizar esse tratamento foi utilizada uma célula especial desenvolvida pelo GDDM-UEM. Essa célula é uma câmara de metal, dentro da qual a amostra é inserida, em seguida essa câmara é fechada

hermeticamente e preenchida de oxigênio a uma pressão de 10 psi (acima da pressão atmosférica). Por fim a câmara com a amostra em seu interior é submetida à um tratamento térmico em um forno resistivo aquecido a taxa de ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até atingir o patamar de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ no qual é mantido por 24 horas e em seguida resfriado por inércia térmica.

4.2 Técnicas experimentais

Essa seção irá tratar do caráter técnico dos procedimentos experimentais utilizados para a caracterização estrutural, magnética e elétrica das amostras estudadas.

4.2.1 Caracterizações Estruturais

Medidas de densidade

A densidade dos corpos cerâmicos preparados no terceiro e quarto estágios foram obtidas pelo método de Arquimedes, determinando a densidade aparente total por empuxo. Para tal utilizou-se uma balança analítica de precisão (Shimadzu AUW220D, 10^{-5} g) juntamente com o kit SMK-401 da Shimadzu. Para cada amostra foram realizadas três medidas e para a determinação da densidade considerou-se sua média aritmética.

Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram obtidas utilizando um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), com radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54439\text{ \AA}$) presente nas instalações do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá. Um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, situado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, com radiação Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54439\text{ \AA}$), ambos os difratômetros com detector linear PSD (*Position Sensitive Detector*). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no modo de varredura contínuo com velocidade de $0,5\text{ }^{\circ}/\text{min}$, no intervalo de 20° à 80° . É crucial destacar que a localização dos picos de difração não apenas é governada pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), mas também pode ser sensível a variáveis experimentais. No entanto, tais variações foram corrigidas e aferidas a partir do ajuste em uma amostra de LaB_6 , garantindo a correta calibração do difratômetro de raios X utilizado. Para as amostras do estágio *fast-firing* foi realizado o ajustes dos picos de difração por meio do Refinamento Rietveld usando o software GSAS-II [166]. Os ajustes foram feitos considerando apenas a fase romboédrica $R3c$ do BFO, e para as amostras atômica mente substituídas os íons dopantes foram adicionados ao sítio do Bi, com 5% de substituição, de forma manual.

Espectroscopia Mössbauer

A fonte utilizada para a espectroscopia Mössbauer é feita de cobalto em uma matriz de ródio. Ela contém o isótopo ^{57}Co , que decai com uma meia-vida de 270 dias para o ^{57}Fe em um estado nuclear excitado com $I = 5/2$ e posteriormente para os estados com $I = 3/2$ ou $I = 1/2$. Quando o ^{57}Fe passa do estado excitado ($I = 3/2$) para o estado ($I = 1/2$) um quantum gama da energia $E_{\gamma} = 14,4\text{ keV}$ é emitido, veja a Figura 4.1.

A fonte é montada em uma unidade (um sistema tipo alto-falante duplo) e é recíproca em um padrão senoidal, de modo que seja possível realizar a variação de sua velocidade, as quais são da

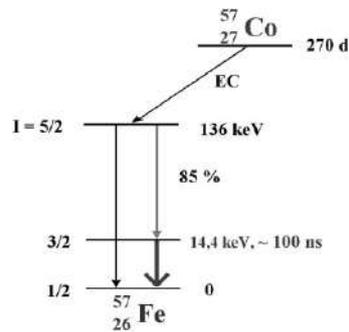


FIGURA 4.1: Esquema de decaimento simplificado de ^{57}Co , que decai via captura de elétrons (EC) para ^{57}Fe . O caminho de decaimento através do primeiro estado nuclear excitado do ^{57}Fe , com estado de spin $I = 3/2$, fornece a radiação de $14,4 \text{ keV}$ necessária para o experimento de Mössbauer.

ordem de alguns mm/s . Isso corresponde aos desvios Doppler que estão na faixa da transição hiperfina. O perfil de velocidade é especificado pelo gerador de função. Há *feedback* para minimizar os desvios, para tal o movimento real é comparado com um valor alvo no amplificador de controle e corrigido de acordo.

O detector usado é um contador de criptônio CO_2 . Ele é conectado a um pré-amplificador e a um amplificador principal. A linha Mössbauer é isolada do espectro de altura de pulso utilizando dois discriminadores de canal único. O analisador multicanal atribui os pulsos a 1024 canais, cada um dos quais corresponde a um intervalo de velocidade específico no período do movimento da fonte. Como todas as velocidades ocorrem duas vezes em um período, os 1024 canais podem ser reduzidos para 512 canais adicionando as taxas de contagem dos canais que apresentam as mesmas velocidades.

4.2.2 Caracterizações Magnéticas

Magnetometria de amostra vibrante - SQUID

Para analisar o comportamento magnético em função de campo magnético externo aplicado foi utilizado um magnetômetro SQUID, instalado nas dependências do *Institut für Physik der Kondensierten Materie* da *Technische Universität Braunschweig* na Alemanha. O aparelho utilizado foi um SQUID da marca Quantum Design modelo MPMS-5S. As análises foram realizadas em temperatura ambiente em um campo magnético variando entre -15 kOe e $+15 \text{ kOe}$.

4.2.3 Caracterizações Elétricas

Espectroscopia de impedância

As amostras cerâmicas foram preparadas de forma a se comportarem como um capacitor de placas paralelas, para isso foram aplicados eletrodos de ouro nas superfícies das mesmas, utilizando a técnica de *Sputtering*. Para realizar a espectroscopia de impedância foi utilizada uma ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um intervalo de frequências de 20 Hz à 2 MHz . Por sua vez, as medidas feitas em função da temperatura foram feitas utilizando a mesma ponte RLC, mas dessa vez acoplada a

um criostato Janis CCS-400H/204 com rampas de aquecimento/resfriamento controladas a uma taxa de 1 K/min e um intervalo de varredura de frequências de 20 Hz à 2 MHz.

Capítulo 5

Resultados e discussão

De acordo com as metodologias descritas na seção experimental, apresentadas no capítulo 4, o processo de preparação das amostras sob investigação é subdividido em quatro etapas. Em cada fase, é imprescindível avaliar suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Tais etapas são o processo de *Fast Firing*, a criomoagem, a sinterização via *Spark Plasma*, e o *annealing*. Para otimizar a compreensão e manter uma fluidez textual neste capítulo, as etapas serão mencionadas como estágio *fast-firing*, estágio criomoagem, estágio SPS e estágio *annealing*, respectivamente.

5.1 Caracterizações estruturais

5.1.1 Difração de Raios x

O estágio *fast-firing* é subdividido em duas etapas, a primeira é a moagem em altas energias (MAE) e a segunda é o processo de *fast-firing*. Nesta etapa, as esferas movem-se com grande energia e colidem com a parede do frasco de moagem. Uma nuance importante desse processo é que uma colisão de alta energia é mais propensa a ocorrer quando um material fica intercalado ou posicionado entre a parede do frasco e uma esfera em movimento. Neste contexto, o impacto direto da esfera com a parede, tendo o material como intermediário, provoca uma deformação mecânica intensa no pó. Esse impacto induz deformações na rede cristalina, resultando em fraturas do material.

No processo de MAE, as partículas de pó sofrem uma série de transformações mecânicas. Estas são submetidas a esmagamentos, soldagens a frio, fraturas e posterior re-soldagem, tudo isso como resultado do impacto contínuo das esferas de moagem. Esse impacto induz uma deformação plástica nas partículas, que por sua vez leva ao encruamento e subsequente fratura. As fraturas podem emergir tanto de mecanismos de falhas por fadiga quanto pela desintegração de fragmentos mais vulneráveis [124] até que em algum momento um estado predominante de soldagem a frio é estabelecido. Conforme o tempo de moagem se estende, a constante ação das esferas de moagem promove uma reestruturação ou refinamento da microestrutura das partículas. Como resultado, observa-se uma redução na distância entre estruturas internas, que para fins de clareza podemos chamar de "estratos" ou "níveis", e conseqüentemente, um aumento na quantidade desses estratos presentes em cada partícula. Após um determinado intervalo de tempo, é estabelecido um equilíbrio entre a taxa de soldagem, que tende a aumentar o tamanho médio das partículas, e a taxa de fratura, que tende a reduzir o tamanho médio [124]. Nesta fase de moagem, as partículas menores demonstram maior resistência a deformações, evitando fraturas, e tendem a se amalgamar, formando fragmentos maiores. Há uma propensão em convergir as dimensões das partículas extremamente finas e aquelas mais robustas para um tamanho médio

de transição [167]. Em tal estágio, cada partícula de pó cerâmico retém substancialmente todos os constituintes originais, proporcionalmente à quantidade como foram combinados no começo da moagem [168]. Assim, os pós derivados da MAE estão otimizados, mecanicamente ativados, para aplicação no processo de *fast firing*, dada sua homogeneidade e ativação mecânica do pó para o subsequente processo de *fast-firing*.

Avançando para o foco principal deste trabalho e transitando dos fundamentos gerais da MAE, abordamos agora as amostras produzidas neste trabalho, especificamente as do estágio *fast-firing*. Conforme estudos anteriores e dados disponíveis na literatura [138, 164], antecipa-se que estas amostras apresentam cristallitos nanométricos, no entanto sua microestrutura assumem uma forma de aglomerados de nanopartículas, porém as partículas apresentam dimensões micrométricas enquanto as partículas aglomeradas tem dimensões nanométricas [169] e um *micro-strain* reduzido. Esta característica, quando avaliada por meio de um difratograma de raios X, se manifesta em picos com largura a meia altura estreita. A figura 5.1.a ilustra os difratogramas de todas as amostras analisadas. Ao examinar, é evidente que os picos dos difratogramas têm uma largura estreita, o que está alinhado com as expectativas do processo de MAE associado ao processo de *fast-firing*. Independentemente dos diversos elementos substituintes, todas as amostras foram indexadas com o grupo espacial $R3c$, de simetria romboédrica, conforme a ficha cristalográfica da base de dados COD (*Crystallography Open Database*) ID 2102916. As amostras analisadas exibiram uma predominância da fase principal, com a presença ocasional de uma fase secundária ($Bi_2Fe_4O_9$), identificada por um pico distinto em aproximadamente $26,9^\circ$ nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4. Esta fase secundária foi verificada conforme a ficha cristalográfica COD (*Crystallography Open Database*) ID 1530918. Notavelmente, somente o pico principal dessa fase foi observado em todas as amostras, com sua intensidade relativa máxima atingindo 5% na amostra de $BiFeO_3$ após criomoagem, conforme ilustrado na Figura 5.2. Nos casos em que a fase secundária estava presente, sua proporção não excedeu 5%. É crucial destacar que a presença dessa fase secundária, mesmo na quantidade detectada, não compromete de forma significativa os resultados alcançados.

Uma mudança notável, evidenciada com mais detalhes na Figura 5.1.b, é constatada pelo deslocamento dos picos de difração para ângulos mais elevados. Esta alteração sugere uma diminuição na distância interplanar, a qual pode ser interpretada como um indício da integração do íon substituinte na matriz do BFO. Uma característica particular das amostras dopadas é observada em relação aos picos (104) e (110). Existe uma tendência notável de aproximação entre esses picos. Embora Redfern et. al. [170] sugeriram que tal aproximação possa ser atribuída a uma mudança de fase, levando à convolução desses picos na fase gamma do BFO acima de $931^\circ C$, nossos dados não corroboram a presença desta fase específica. Contudo, a mudança observada pode ser decorrente de distorções nas posições atômicas e nas ligações, provocadas pela substituição atômica.

Ao avançar para o estágio criomoagem, como visto na Figura 5.2, nota-se que não houve o aparecimento de novas fases, no entanto algumas alterações substanciais no padrão de difração ocorreram. Isso sugere que a configuração espacial das amostras permaneceu predominantemente inalterada, sem transições de fase. Esta observação é corroborada ao indexar as amostras utilizando a mesma ficha cristalográfica do estágio *fast-firing*, especificamente a ficha cristalográfica ID 2102916 do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Uma distinção relevante observada nesta etapa é a aproximação quase completa dos picos associados aos planos (104) e (110), conforme ilustrado na Figura 5.2.b. Esta característica, observada na ausência

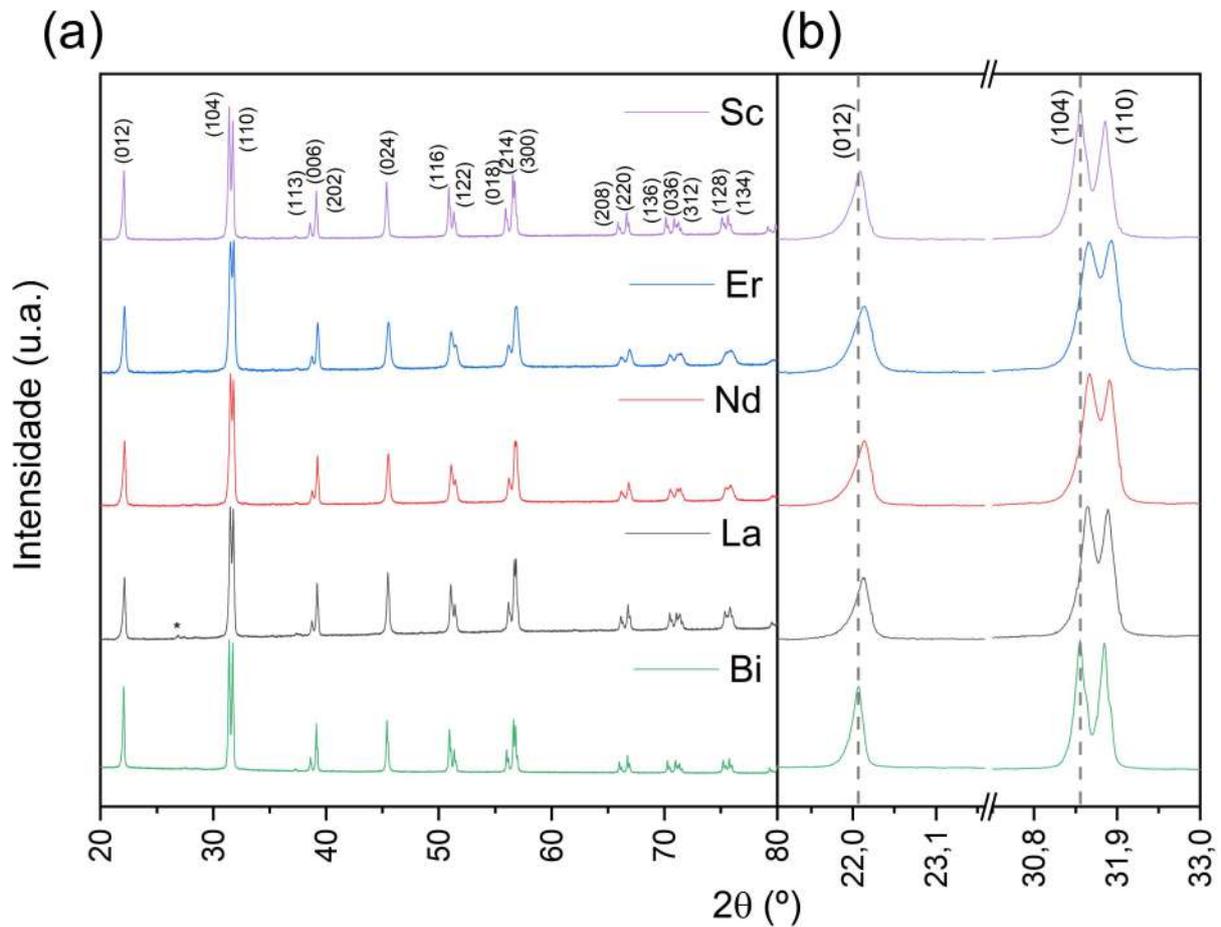


FIGURA 5.1: Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio *fast-firing* e ampliação na região dos picos (012), (104) e (110).

de alterações no grupo espacial, fortalece nossa suposição de que tal convolução se deve a distorções na rede cristalina assim como devido ao alargamento na forma dos picos de difração, que sugerem que ocorreu alterações no tamanho médio de cristalito e níveis de *micro-strain*, tais características serão discutidas adiante.

Os difratogramas referentes aos corpos cerâmicos, provenientes dos estágios SPS e *annealing*, estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. A indexação destas amostras segue em concordância com a ficha cristalográfica ID 2102916 do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Uma das características marcantes observadas nos difratogramas é a notável assimetria em certos picos de difração. Esta assimetria é particularmente evidente nos picos associados à direção (024), como pode ser melhor apreciado nos detalhamentos das Figuras 5.3.b e 5.4.b. No entanto, esta característica também se manifesta em outros picos, tais como (012) e (116)-(122). Uma hipótese plausível para a origem dessa assimetria é a presença significativa de *micro-strain* nas amostras deste estudo. Conforme descrito por Daniels et. al. [171], o *strain* nos limites de paredes de domínio pode provocar espalhamentos difusos próximos a determinados picos de Bragg, resultando em picos de formato assimétrico.

Conforme discutido anteriormente, o processo de criomoagem induz mudanças significativas

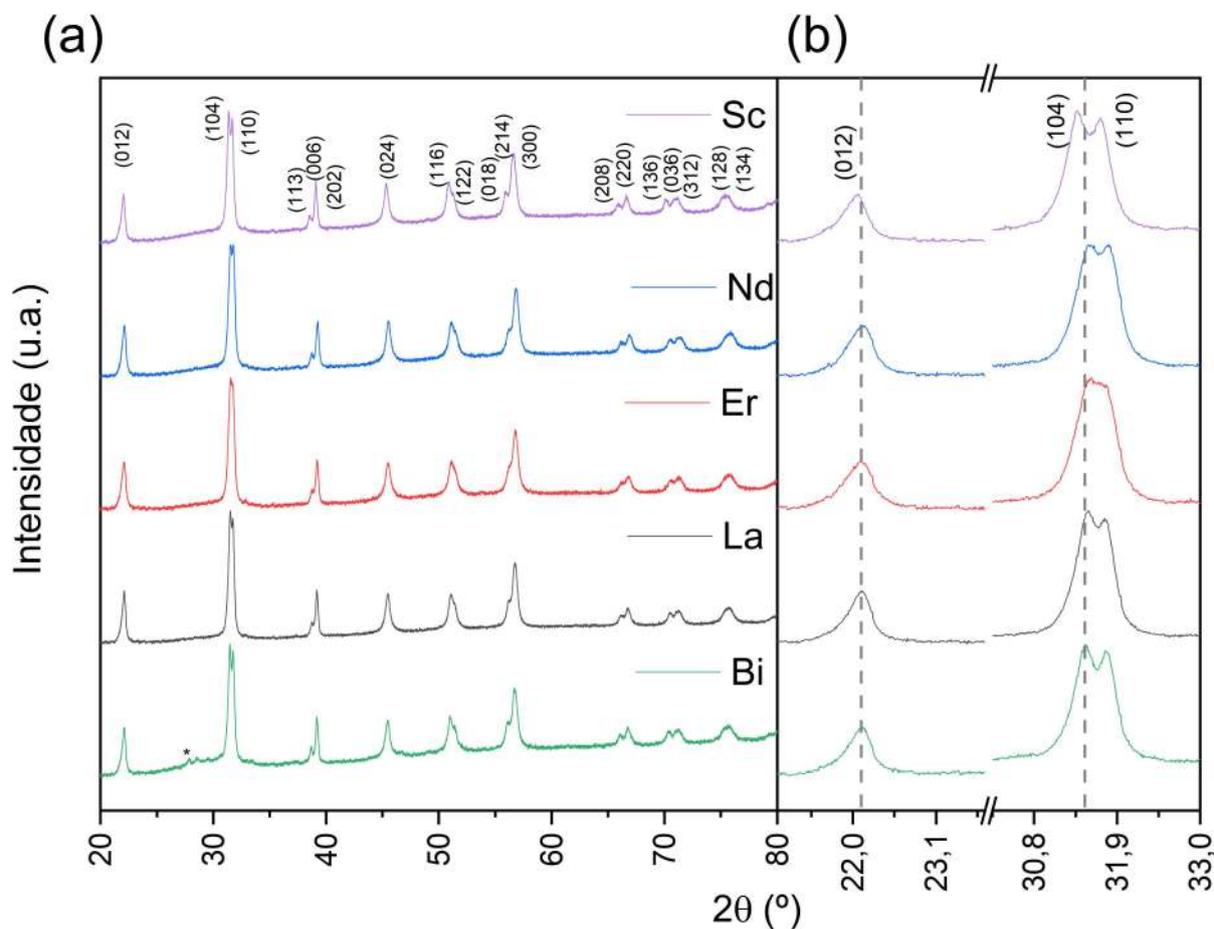


FIGURA 5.2: Difratogramas obtidos para as amostras após o estágio criomoagem e ampliação na região dos picos (012), (104) e (110).

nos padrões de difração, notadamente o alargamento dos picos. Esse alargamento está associado à diminuição do tamanho médio dos cristallitos e ao aumento dos níveis de *micro-strain* [172], como será evidenciado na subsequente análise de Scherrer. Ambos os fenômenos são observáveis nas amostras analisadas.

Durante a criomoagem, observa-se o refinamento granulométrico, resultando na formação de partículas nanocristalinas. Este processo, semelhante ao observado na Moagem de Alta Energia (MAE), ocorre em três etapas principais, conforme relatado nas fontes [173,174]. Primeiramente, uma deformação plástica severa é imposta aos pós. Esta deformação se concentra em bandas de cisalhamento. As bandas de cisalhamento são regiões em um material nas quais ocorre uma intensa deformação localizada. No contexto da moagem, essas bandas contêm uma rede densa de discordâncias, que são irregularidades lineares no arranjo regular de átomos em um cristal. O acúmulo dessas discordâncias intensifica a deformação plástica.

Em uma segunda etapa, grãos maiores se fragmentam em sub-grãos devido ao acúmulo contínuo de discordâncias na microestrutura. Esses sub-grãos são separados por contornos de grão de baixo ângulo, que são interfaces entre regiões cristalinas com orientações ligeiramente diferentes. Os sub-grãos se formam, em grande parte, pelo processo de aniquilação e recombinação

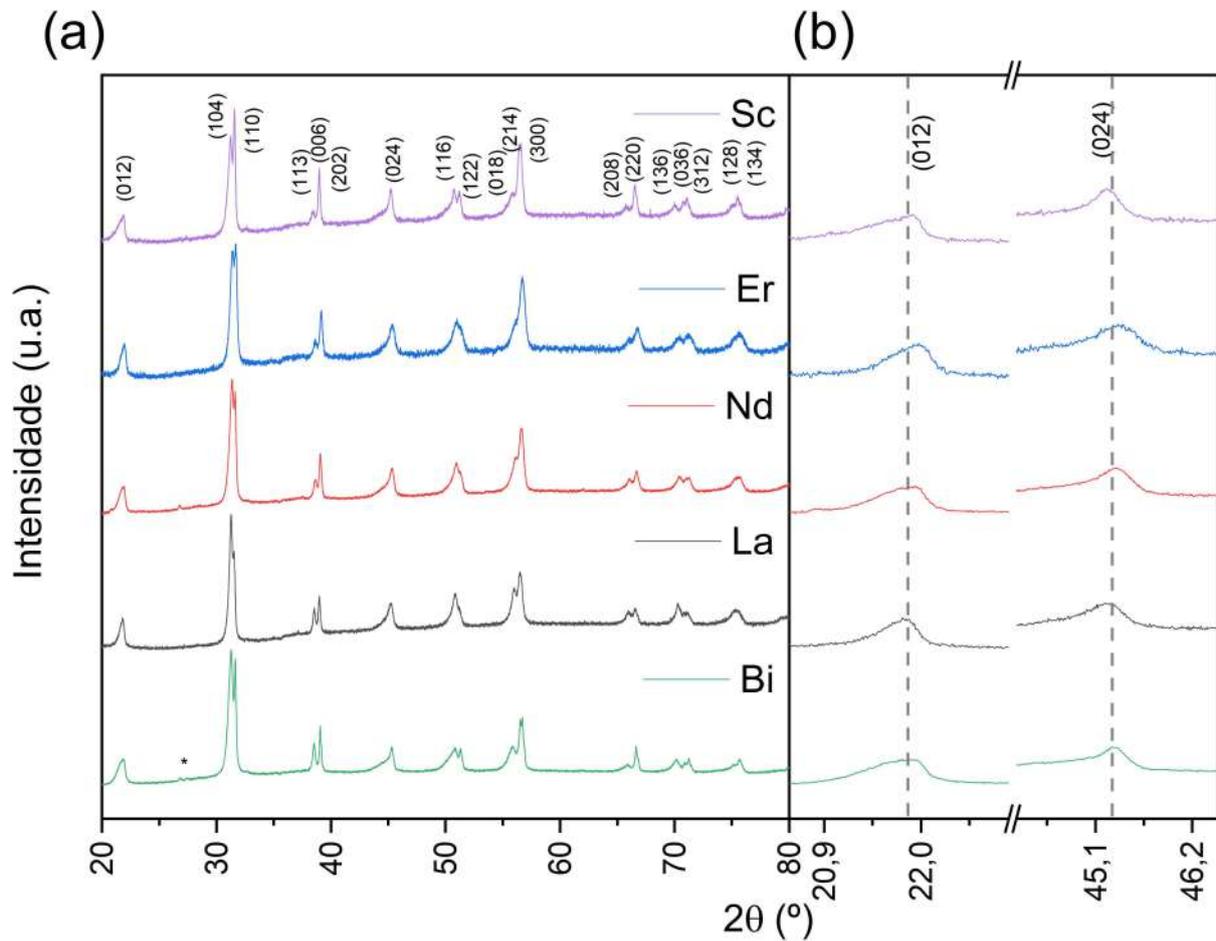


FIGURA 5.3: Difratoogramas obtidos para as amostras após o estágio SPS e ampliação na região dos picos (012) e (024).

de discordâncias, um processo conhecido como poligonização [175].

Já na terceira etapa, a deformação contínua resulta em novas bandas de cisalhamento, que culminam na redução do tamanho dos sub-grãos e na reorientação dos grãos finais, formando grãos com orientações de alto ângulo. Tais grãos possuem orientações cristalinas significativamente diferentes entre si. Contudo, uma distinção chave da criomoagem em relação à MAE convencional é que a primeira suprime os processos de recristalização e soldagem [135].

Em um contexto geral, a geração, acumulação e aniquilação de discordâncias são fundamentais para o refinamento de grãos durante a moagem mecânica. Estes defeitos estruturais, incluindo vacâncias e discordâncias, facilitam a deformação plástica ao atuarem como pontos de concentração de tensões. Lavernia *et al.* [176] destacam que o tamanho final do grão é influenciado tanto pela taxa de endurecimento, induzida pela geração de discordâncias, quanto pela taxa de recuperação, decorrente da aniquilação e recombinação das discordâncias. Esses fatores estão intrinsicamente relacionados à capacidade do material, como o BiFeO_3 , de sofrer deformação plástica, especialmente considerando a temperatura de moagem. A temperaturas mais elevadas, materiais cerâmicos como o BiFeO_3 podem exibir maior ductilidade devido ao

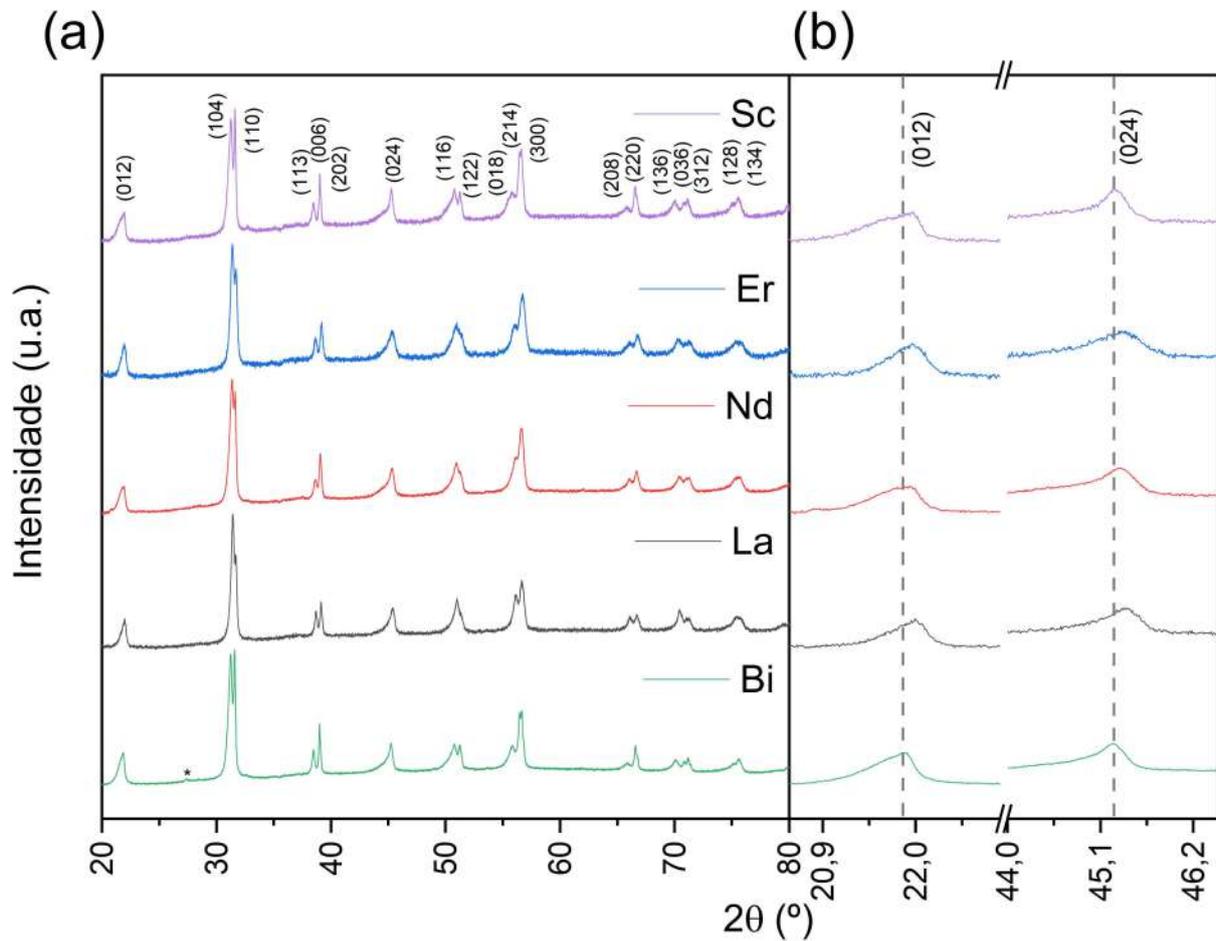


FIGURA 5.4: Difratoogramas obtidos para as amostras após o estágio *annealing* e ampliação na região dos picos (012) e (024).

aumento da mobilidade atômica. Com o prolongamento do tempo de criomoagem, o processo resulta na fragmentação das partículas de pó, enquanto as dimensões do pó são gradualmente reduzidas [177].

Devido a esse processo ocorre um alargamento significativo das linhas de difração, que fica evidente quando comparamos os difratogramas de uma mesma amostra nos diferentes estágios de preparação, Figura 5.5. O alargamento de picos de difração, como discutido no Capítulo 3, têm origem na diminuição do tamanho de cristalito e no aumento do *micro-strain*. Para avaliar as mudanças no tamanho de cristalito e *micro-strain* que ocorrem nos diferentes estágios usamos o método de Scherrer, descrito na Seção 3.2.1, para fazer uma análise quantitativa dessas propriedades. O resultado dessa análise está condensado na Tabela 5.1, esses valores foram obtidos a partir da posição e largura a meia altura do pico (012).

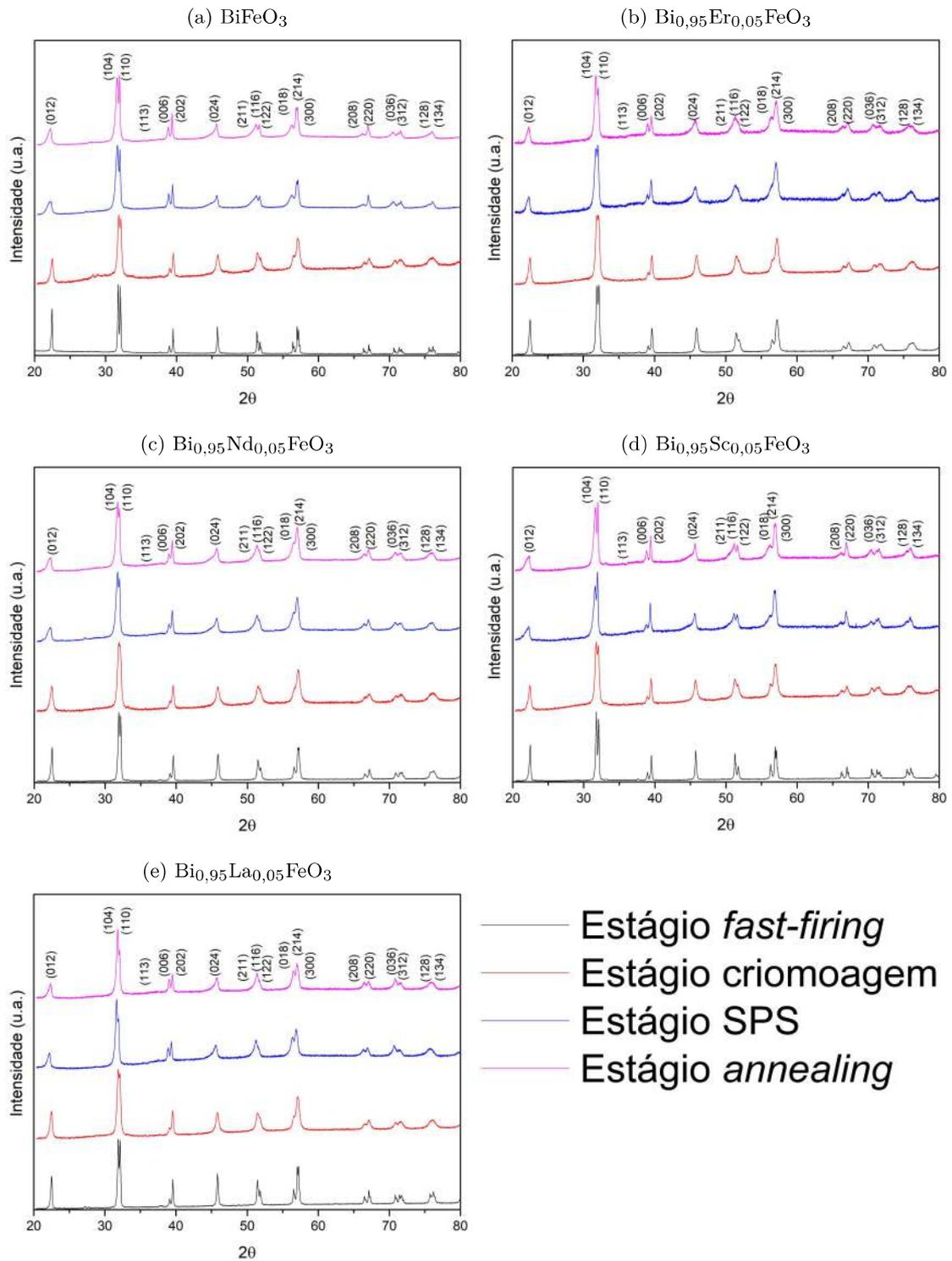


FIGURA 5.5: Resultados da difração de raio X, com indicação dos planos cristalográficos da fase principal, para as diferentes amostras nos diferentes estágios de produção: *Fast-firing* (Preto), Criomoagem (Vermelho), *Spark Plasma Sintering* (Azul), *Annealing* (Rosa).

TABELA 5.1: Tamanho de cristalito e *micro-strain* para os diferentes estágios de preparação das amostras.

Estágio	Tamanho de Cristalito (nm)	Micro-Strain (%)
<i>BiFeO₃</i>		
<i>Fast-Firing</i>	91,0 ± 2,3	0,340 ± 1,6 × 10 ⁻⁵
Criomoagem	27,0 ± 0,4	0,834 ± 5,3 × 10 ⁻⁵
SPS	11,8 ± 0,2	1,725 ± 9,2 × 10 ⁻⁵
<i>Annealing</i>	14,8 ± 0,4	1,406 ± 1,4 × 10 ⁻⁴
<i>Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃</i>		
<i>Fast-Firing</i>	54,4 ± 0,9	0,486 ± 3,3 × 10 ⁻⁵
Criomoagem	28,5 ± 0,4	0,798 ± 4,2 × 10 ⁻⁵
SPS	19,0 ± 0,6	1,132 ± 9,4 × 10 ⁻⁵
<i>Annealing</i>	17,8 ± 0,5	1,187 ± 8,4 × 10 ⁻⁵
<i>Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃</i>		
<i>Fast-Firing</i>	47,5 ± 1,5	0,538 ± 2,2 × 10 ⁻³
Criomoagem	21,9 ± 0,4	0,992 ± 4,1 × 10 ⁻⁵
SPS	14,5 ± 0,4	1,432 ± 8,5 × 10 ⁻⁵
<i>Annealing</i>	14,6 ± 0,3	1,424 ± 8,6 × 10 ⁻⁵
<i>Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃</i>		
<i>Fast-Firing</i>	40,1 ± 0,4	0,610 ± 2,5 × 10 ⁻⁵
Criomoagem	24,4 ± 0,3	0,906 ± 3,7 × 10 ⁻⁵
SPS	17,1 ± 0,5	1,232 ± 8,9 × 10 ⁻⁵
<i>Annealing</i>	18,4 ± 0,5	1,154 ± 7,6 × 10 ⁻⁵
<i>Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO₃</i>		
<i>Fast-Firing</i>	53,3 ± 1,7	0,494 ± 3,2 × 10 ⁻⁵
Criomoagem	25,2 ± 0,6	0,884 ± 5,0 × 10 ⁻⁵
SPS	11,5 ± 0,4	1,940 ± 1,7 × 10 ⁻⁴
<i>Annealing</i>	12,4 ± 0,3	1,650 ± 1,1 × 10 ⁻⁴

As análises comparativas dos resultados mostram que, no estágio de *fast-firing*, as amostras dopadas exibem uma redução notável no tamanho médio de cristalito em comparação com a amostra de BiFeO₃. A diminuição observada varia de 40% para a amostra de *Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃* a 56% para a amostra de *Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃*, com as outras amostras apresentando valores de redução dentro deste intervalo. Em contraste, durante o estágio de criomoagem, as variações no tamanho médio de cristalito em relação à amostra de BiFeO₃ são menos dispersas. Neste cenário, a variação máxima observada foi um aumento de 5% para a amostra de *Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃* e uma redução de até 18% para a amostra de *Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃*. Esta tendência, tanto de diminuição quanto de aumento no tamanho médio de cristalito em relação à amostra padrão de BiFeO₃, é claramente ilustrada quando os dados são visualizados em um gráfico, conforme mostrado na Figura 5.7.a.

A Figura 5.6 apresenta os raios iônicos dos íons substituintes em grau de coordenação 8, a sequência dos átomos substituintes exibidos no eixo X das Figuras 5.7 e 5.8 foi intencionalmente organizada com base nos seus respectivos raios iônicos.

A proximidade dos valores de tamanho médio de cristalito observada no estágio de criomoagem entre as diferentes amostras pode ser explicada considerando que todas elas são baseadas em

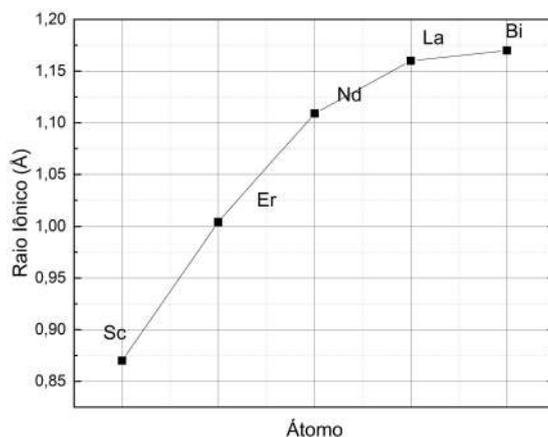


FIGURA 5.6: Raio iônico, na coordenação 8, dos átomos de Bi, Er, Sc, La e Nd. A linha preta é apenas um auxílio visual. Valores retirados de [2]

BiFeO_3 , diferindo principalmente pela substituição iônica. Devido a esta semelhança de base, espera-se que o efeito da moagem, realizada sob os mesmos parâmetros para todas as amostras, seja praticamente idêntico em cada uma delas. Conseqüentemente, o grau de refinamento alcançado deve ser semelhante em todas as amostras. Esses parâmetros de moagem incluem tempo de moagem, a relação entre a massa da esfera e a massa da amostra, o diâmetro das esferas e a velocidade de rotação. A definição destes parâmetros foi fundamentada em estudos anteriores sobre a criomoagem de amostras de BFO, nos quais foram determinados os parâmetros que otimizavam a minimização do tamanho médio do cristalito [164].

Quanto ao *micro-strain*, conforme apresentado na Figura 5.7.b, observa-se uma variação considerável entre as amostras no estágio de *fast-firing*, particularmente em relação à amostra padrão de BiFeO_3 . Nesta fase, a introdução de substituições iônicas na estrutura resulta em um aumento do *micro-strain*. Especificamente, a amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ apresenta um aumento de 43% em *micro-strain*, enquanto a amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ mostra um incremento de 79%, em comparação com a amostra de BiFeO_3 . Em contrapartida, durante o estágio de criomoagem, as variações de *micro-strain* são mais moderadas, variando de uma diminuição de 4% na amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ a um aumento de 19% na amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$, em comparação com a amostra de BiFeO_3 . Esta uniformidade nos valores de *micro-strain* e tamanho de cristalito no estágio de criomoagem reflete a consistência do processo e indica que, dada a semelhança entre as amostras, elas tendem a alcançar um patamar similar de valores de *micro-strain* e tamanho de cristalito.

O estágio *fast-firing*, que consiste na combinação do processo de Moagem em Alta Energia (MAE) e do *fast-firing* tem um papel crucial na preparação das amostras. Primeiramente durante a MAE os reagentes misturados geralmente sofrem uma intensa deformação plástica, o que pode introduzir *micro-strain* devido ao acúmulo de defeitos na estrutura cristalina, como discordâncias. No entanto, no processo de *fast-firing* ocorre o relaxamento dessas tensões, uma vez que o calor e a energia aplicados durante o *fast-firing* permitem a reorganização da estrutura cristalina, facilitando a aniquilação de defeitos e aliviando o *micro-strain* introduzido pela MAE. Por outro lado, no estágio de criomoagem, as amostras são submetidas a temperaturas extremamente baixas, o que restringe os processos difusionais e de recristalização. Ademais, a contínua deformação plástica sob estas condições pode intensificar a criação de novos defeitos e

distorções na rede cristalina, acarretando em um aumento subsequente do *micro-strain*. É importante ressaltar que, nesse trabalho, não temos informações concretas sobre o tipo de defeito que estão gerando os valores de *micro-strain* observados, no entanto, baseando-se nos trabalhos de Volnistem *et. al.* [178], Agrawal *et. al.* [179] e Katiyar *et. al.* [133] acreditamos que o principal tipo de defeito presente são as discordâncias.

Ao comparar diretamente os dois estágios, identifica-se um aumento marcante do *micro-strain*, com aumentos de 48% entre as amostras de $Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO_3$ e 145% entre as amostras de $BiFeO_3$. Esta alteração evidencia os mecanismos intrínsecos de deformação e as condições experimentais distintas entre o estágio *fast-firing* e o estágio de criomoagem.

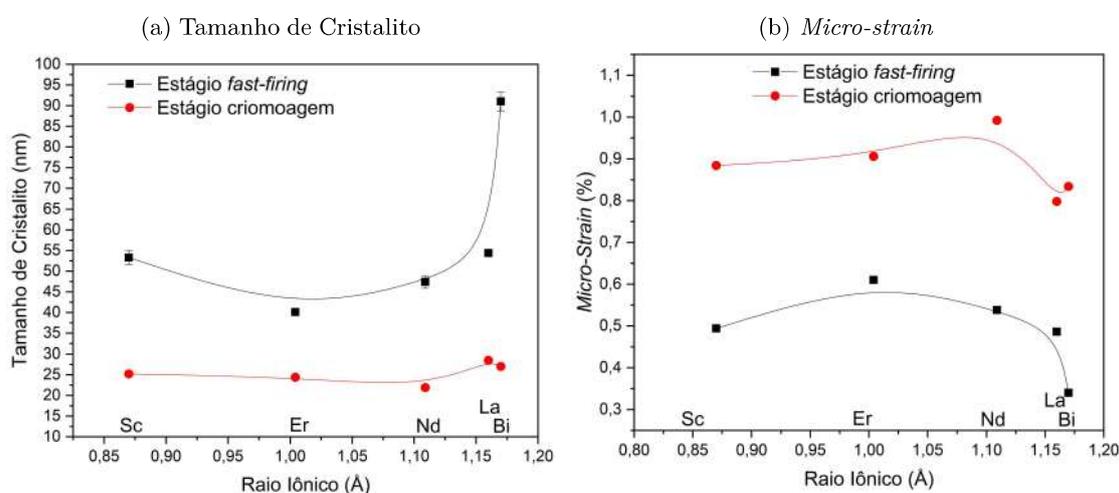


FIGURA 5.7: Tamanho de cristalito e *micro-strain* das amostras dos estágios *fast-firing* e criomoagem.

Quando analisamos os dados referentes às amostras cerâmicas (estágios SPS e *annealing*), Figura 5.8.a, observamos, inicialmente, no estágio SPS uma redução significativa, em relação ao estágio criomoagem, no tamanho de cristalito, que apresenta uma redução entre 33% para a amostra de $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ e 56% para a amostra de $BiFeO_3$. Vale ressaltar que esses valores, assim como os do estágio criomoagem, são menores do que a periodicidade da cicloide de *spins* (62 nm), logo ao analisarmos, mais à frente, as curvas magnéticas esperamos conseguir observar mudanças de comportamento decorrente desta característica. Tal como em nosso estudo, que emprega pós nanoestruturados para a fabricação de corpos cerâmicos via SPS, Dudina *et al.* [180] relataram alterações no tamanho de cristalito durante o processo de SPS. Em nosso trabalho, observamos um aumento significativo nos defeitos durante o SPS. Isso pode ser atribuído à descarga de plasma inerente ao processo, que provoca uma dispersão intensa de defeitos nas nanopartículas de BFO. Esta dispersão pode ser responsável pelo aumento da mobilidade dos defeitos, levando, conseqüentemente, a uma alteração significativa na estrutura de cristalitos.

Ao estudar os valores de *micro-strain* entre os estágios criomoagem e SPS observa-se um aumento significativo, entre 35 % e 120 %. Isso provavelmente ocorre devido às condições meta-estáveis de síntese durante o SPS, como alta pressão aplicada e alta taxa de aquecimento, gerando novos defeitos que contribuem para o aumento do *micro-strain*. Já entre os estágios SPS e *annealing*, Figura 5.8.b, observa-se uma tendência de redução do *micro-strain*, variando entre uma redução de 18 % e um aumento de 4 %. Essa tendência de redução ocorre devido ao processo

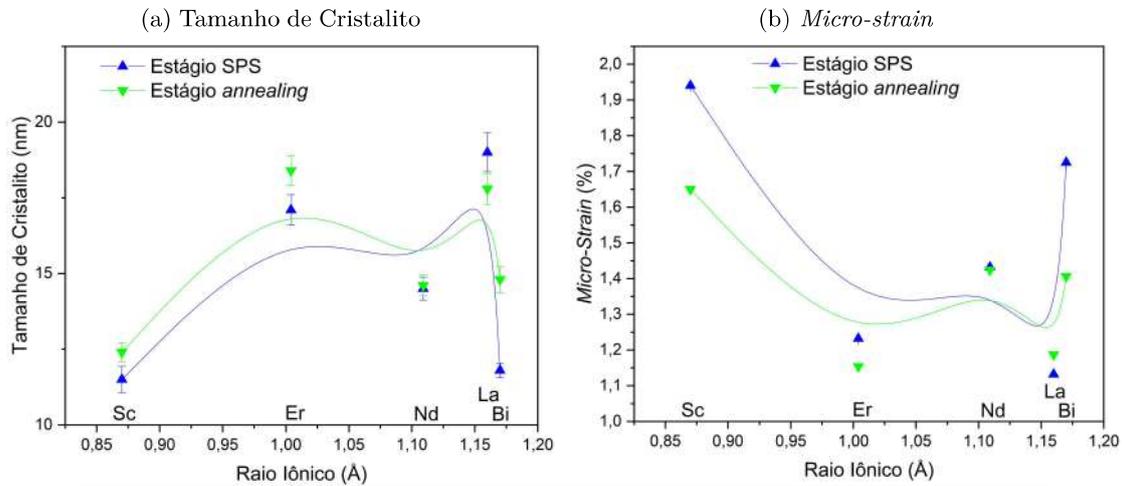


FIGURA 5.8: Tamanho de cristalito e *micro-strain* das amostras dos estágios SPS e *annealing*.

de reoxidação que faz com que os defeitos migrem para a superfície do grão, concentrando-os nas regiões intergranulares e de paredes de domínio, as evidências para essa hipótese serão discutidas mais a frente junto com os resultados dielétricos.

Vale aqui resgatar um pouco da discussão apresentada na Seção 2.2 na qual é discutido o estado da pesquisa atual sobre os compostos de BiFeO_3 , especificamente aqueles com substituições iônicas. Entretanto, dada a escassez de literatura sobre o tema, é essencial confrontar os resultados obtidos com os poucos relatos disponíveis.

Primeiramente, é notável que a maior parte dos estudos existentes sobre amostras de BFO atômica substituídas por Er adota uma rota química [60, 81, 82], principalmente sol-gel, para a preparação das amostras. Isso contrasta com nossa abordagem, que envolve etapas como *fast-firing*, criomoagem e SPS, que são menos comuns na literatura.

Ao comparar com o trabalho de Acharya *et al.* [60], que reportou estudos em pós cerâmicos com 10% de substituição iônica, observa-se que eles relataram um tamanho médio de cristalito de 55 nm e *micro-strain* de 6×10^{-4} . Em comparação, nossas amostras para substituição de Er apresentaram tamanhos médios de cristalitos que variam entre 17,1 nm e 40,1 nm, dependendo do tratamento, e valores de *micro-strain* entre 0,61% e 1,23%. Isso sugere que nosso processo pode ter levado a um refinamento granular mais efetivo e a um *micro-strain* ligeiramente elevado, potencialmente devido às diferentes rotas de processamento adotadas.

De forma geral, a literatura indica que até 10% de substituição, a fase $R3c$ é predominante. Em contraste, em substituições mais elevadas, observa-se o surgimento de uma fase ortorrômbica. O aparecimento da fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ como uma impureza é relatado frequentemente e é um aspecto a ser considerado nas análises [60, 73, 83, 85, 118–120].

Quanto à substituição por Sc no sítio A, nossa pesquisa abre um novo capítulo, visto que não foi encontrado nenhum outro trabalho na literatura abordando este íon dopante. Comparativamente, para o La e o Nd, existe uma maior abundância de trabalhos. Notavelmente, para amostras dopadas com Nd, alguns autores reportaram tamanhos médios de cristalitos entre 25 nm [119] e 50 nm [120] para 5% de substituição iônica, valores que estão próximos aos encontrados em nosso estudo.

TABELA 5.2: Fatores de qualidade dos refinamentos estruturais Rietveld dos perfis de difração de raio x para as amostras sintetizadas durante o estágio *fast-firing*.

Amostra	wR	GOF
$\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,29	4,16
$\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,29	4,16
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,29	4,16
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$	3,29	4,16
BiFeO_3	3,29	4,16

Para uma compreensão mais aprofundada da estrutura cristalina e dos parâmetros de célula unitária das amostras do estágio *fast-firing*, empregou-se o método de refinamento Rietveld aos difratogramas obtidos. Este método permite obter informações detalhadas e quantitativas sobre as posições atômicas, parâmetros de rede, e outros detalhes estruturais. O refinamento Rietveld, para todas as amostras do estágio *fast-firing* é apresentado na Figura 5.9. Os parâmetros de qualidade dos ajustes são apresentados na Tabela 5.2.

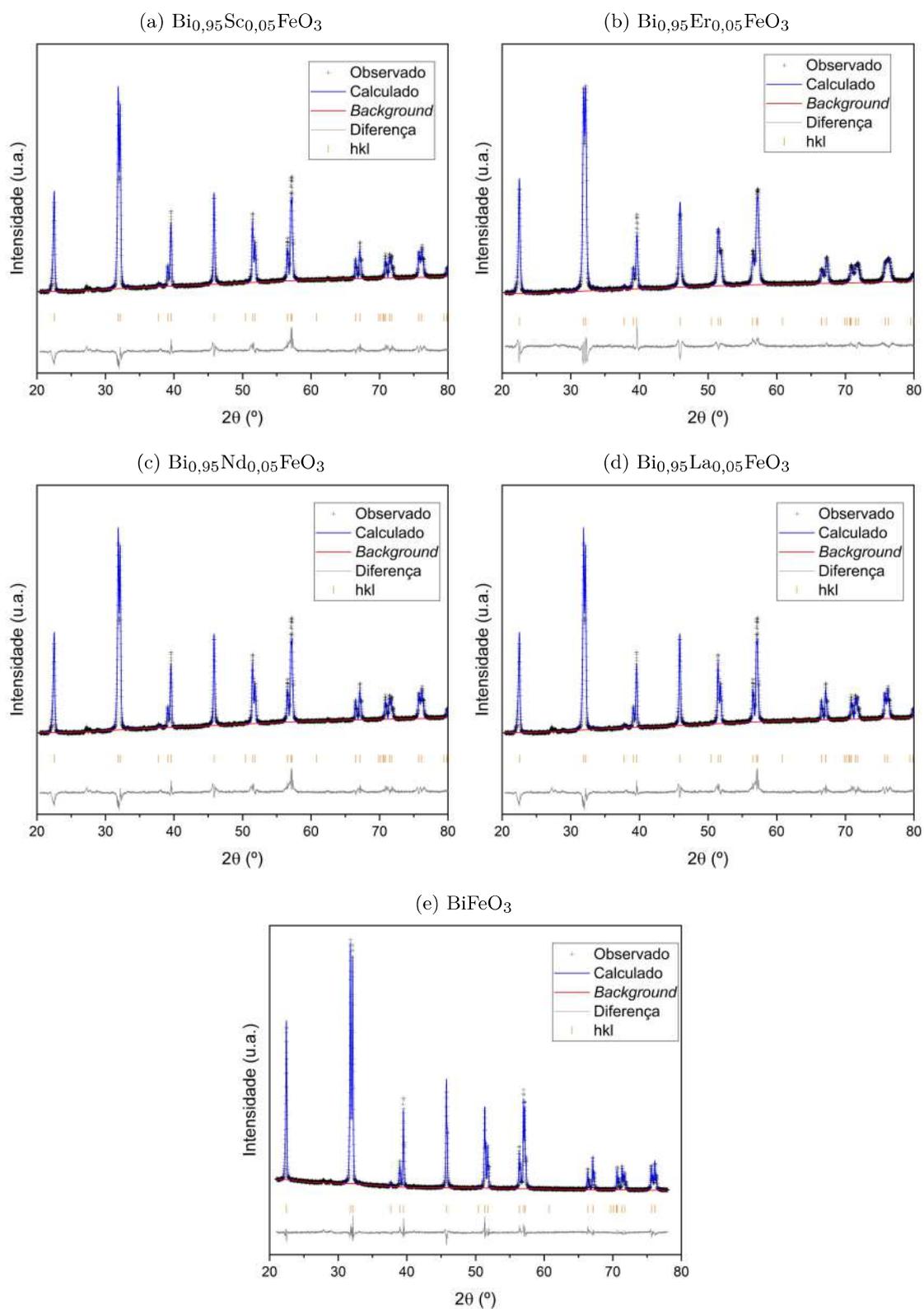


FIGURA 5.9: Refinamento estrutural Rietveld para as amostras do estágio *fast-firing*. Os símbolos pretos são os pontos experimentais, a linha azul é o ajuste, a linha vermelha é o *background*, a linha cinza é a diferença e os símbolos laranjas são as posições *hkl* dos picos de difração.

Com o refinamento dos difratogramas, tornou-se viável elucidar detalhes sobre os parâmetros de rede, incluindo a , b , c , α , β e γ . Dada a identificação do grupo espacial $R3c$, a determinação do volume da célula unitária para nossas amostras foi possível. A evolução deste volume, para as amostras do estágio *fast-firing*, ilustrada na Figura 5.10. Cabe destacar que a linha apenas como guia visual.

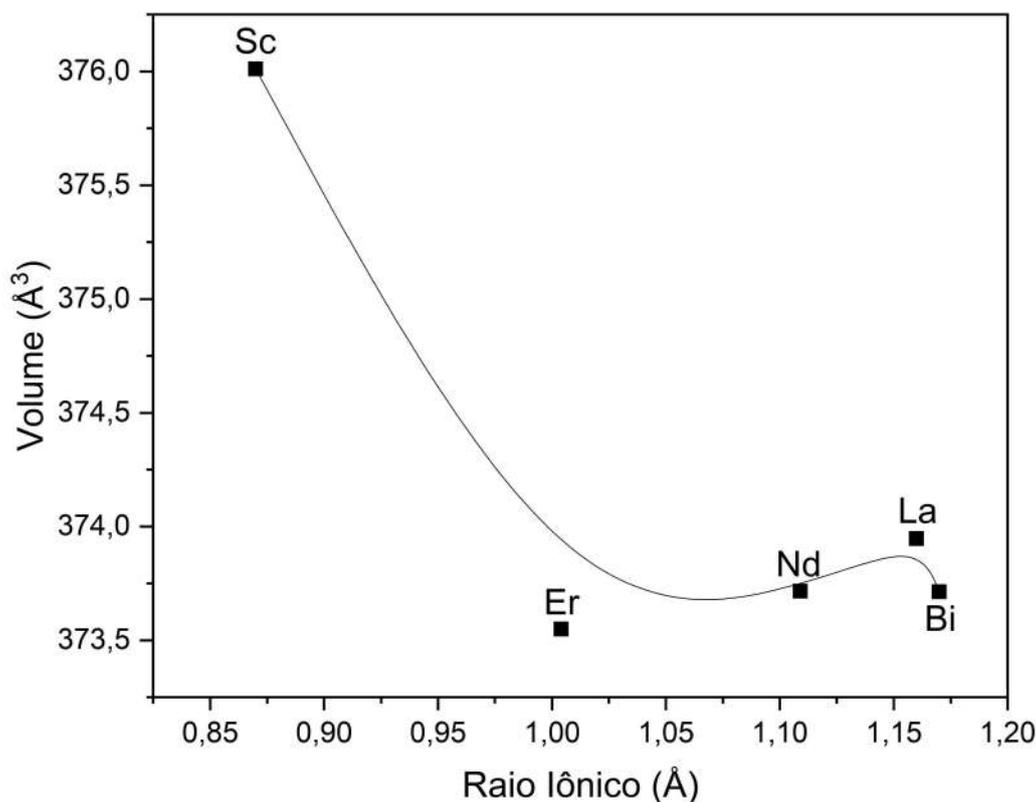


FIGURA 5.10: Volume da célula unitária de todas as amostras do estágio *fast-firing*. A linha é apenas um guia visual.

O refinamento Rietveld não apenas esclarece parâmetros da rede cristalina, mas também revela detalhes sobre os ângulos de ligação intrínsecos, sobretudo o ângulo de super-troca Fe-O-Fe, essencial para a subsequente discussão dos resultados magnéticos na Seção 5.2. Revisitando a estrutura do BFO, delineada na Seção 2.1, é pertinente ressaltar a existência de duas ligações distintas de Fe-O, nomeadas Fe-O(1) e Fe-O(2), bem como duas ligações de Bi-O, designadas Bi-O(1) e Bi-O(2). Nesta nomenclatura, os índices (1) e (2) aludem, respectivamente, às maiores e menores distâncias de ligação. A medida dessas distâncias são apresentadas para cada uma das amostras sintetizadas na Figura 5.11.a.

Uma análise meticulosa revela que a amostra de BiFeO_3 exibe as maiores distâncias de ligação para Fe-O(1) e Bi-O(1) quando comparada com as demais amostras. Para a ligação Fe-O(1), a maior variação detectada, de $0,036 \text{ \AA}$, ocorre entre as amostras de BiFeO_3 e $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Para a ligação Bi-O(1), a variação máxima é de $0,056 \text{ \AA}$ entre BiFeO_3 e $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$. Em contrapartida, no que tange às ligações mais curtas (Fe-O(2) e Bi-O(2)) os valores preponderantes são evidenciados nas amostras de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Nesse contexto, as variações mais expressivas foram de $0,043 \text{ \AA}$ e $0,074 \text{ \AA}$ para as ligações Fe-O(2) e Bi-O(2), respectivamente,

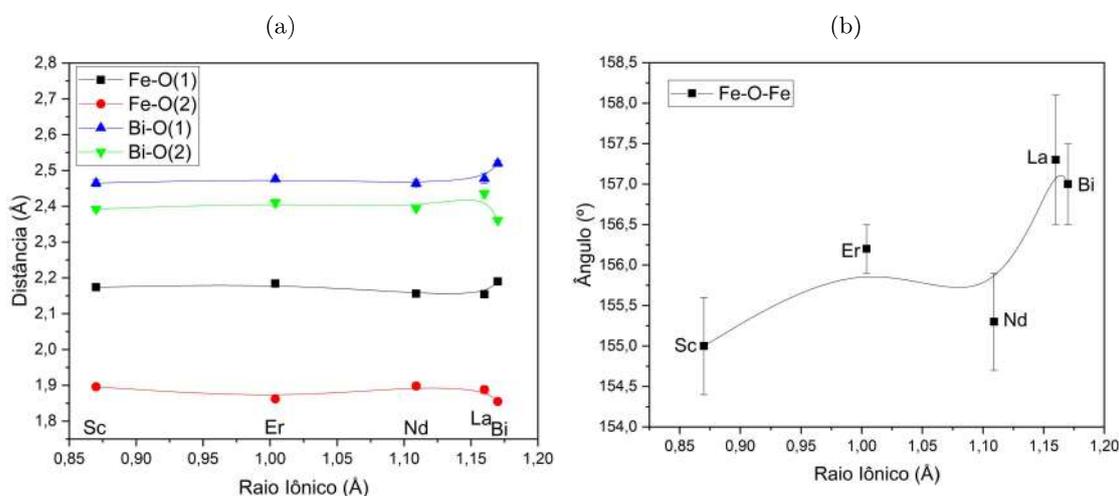


FIGURA 5.11: (a) Distância das ligações, para todas as amostras do estágio *fast-firing*, de Fe-O(1), preto, Fe-O(2), vermelho, Bi-O(1), azul, e Bi-O(2), verde, as linhas são apenas guias visuais. (b) Ângulo das ligações de Fe-O-Fe para as amostras do estágio *fast-firing*, a linha é apenas um guia visual.

quando comparadas com a amostra padrão, BiFeO_3 . Em continuidade à discussão, é essencial analisar a correlação entre os ângulos de ligação Fe-O-Fe nas diferentes amostras. Na Figura 5.11.b, é apresentado um gráfico que ilustra os ângulos de ligação em função das amostras. Vale lembrar que esses ângulos estão ligados às interações de troca (troca, supertroca e DM), as quais são de fundamental importância para a formação da cicloide de spins presente no BFO.

Outra análise conduzida nas amostras cerâmicas, tanto no estágio SPS quanto no estágio *annealing*, foi a determinação da densidade pelo método de Arquimedes. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Segundo o Chemical Abstracts Service (CAS), a ferrita de bismuto (referenciada pelo código CAS #: 12010-42-3) possui uma densidade de $8,22 \text{ g/cm}^3$. Ao comparar com este valor teórico para a ferrita de bismuto não dopada, encontramos uma redução de 2,1% para o estágio SPS e uma redução de 5,5% para o estágio *annealing*.

Para as amostras com substituição atômica, observa-se um aumento de 0,4% para a amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ do estágio *annealing* e uma redução de 10% para $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$ do estágio SPS, considerando respectivamente os estágios *annealing* e SPS. Contudo, ao tentarmos estabelecer uma comparação entre as densidades relativas das amostras com substituição atômica, esbarramos na falta de dados para densidades teóricas. Tal lacuna é especialmente relevante para amostras como $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$, que, segundo a revisão bibliográfica apresentada na Seção 2.2, foram sintetizadas pela primeira vez neste estudo.

TABELA 5.3: Densidade obtida pelo método de Arquimedes para todas as amostras cerâmicas sintetizadas nesse trabalho.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	
$BiFeO_3$	Estágio SPS	8,05
	Estágio <i>annealing</i>	7,77
$Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO_3$	Estágio SPS	7,90
	Estágio <i>annealing</i>	7,97
$Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$	Estágio SPS	7,91
	Estágio <i>annealing</i>	7,98
$Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO_3$	Estágio SPS	7,41
	Estágio <i>annealing</i>	8,25
$Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$	Estágio SPS	7,97
	Estágio <i>annealing</i>	8,00
Incerteza	$\pm 0,01$	

5.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer para todas as amostras de $BiFeO_3$ nos diferentes estágios de preparação, à temperatura ambiente, são mostrados na Figura 5.12. A presença de dois sextetos (S1 e S2, linhas vermelhas e azuis, respectivamente) nos espectros pode ser atribuída à coexistência de diferentes vizinhanças de Fe, refletindo possíveis desordens ou variações na rede cristalina [181]. A amostra que se encontra no estágio criomoagem apresenta, além dos sextetos, um dubleto (D, linha verde). A área e meia largura de linha dos sextetos foi mantida como igual para ambos. Para as demais amostras (estágios *fast-firing*, SPS e *annealing*) observa-se alguma absorção fraca no centro do espectro, que foi ajustada com um singlete (S, linha roxa). Observe que não podemos excluir a presença de um pequeno sinal de singlete também para a amostra do estágio criomoagem uma vez que este sinal pode estar oculto abaixo do padrão do dubleto.

A origem deste pequeno sinal (singlete S) pode ser uma pequena impureza não magnética (ou superparamagnética). Os valores de deslocamento isomérico em espectros Mössbauer fornecem informações sobre o estado eletrônico do núcleo do ferro. Para o Fe^{3+} , valores típicos de deslocamento isomérico estão associados ao caráter *high-spin*, uma vez que tal estado apresenta maior número de elétrons não pareados em seus orbitais d. Os espectros para todas as amostras mostram uma assinatura espectral magnética que corresponde a íons Fe^{3+} de *high-spin*, como esperado para o BFO [181, 182]. A distinção mais importante dos subespectros do sexteto é o diferente desdobramento quadrupolar (QS), que pode ser devido a um gradiente de campo elétrico diferente ou devido a diferentes orientações do gradiente do campo elétrico versus campo magnético hiperfino [181]. Os parâmetros de ajuste Mössbauer são apresentados na Tabela 5.4. A diferença mais notável nos espectros das amostras é o dubleto com área maior na amostra de $BiFeO_3$ do estágio criomoagem, que possui cerca de 48% da área total com QS de 0,84 mm/s. Nas amostras de cerâmica (estágios SPS e *annealing*), preparadas a partir do pó obtido no estágio criomoagem, esse dubleto desaparece completamente.

TABELA 5.4: Parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer para todas as amostras de $BiFeO_3$: Área dos subespectros de sexteto e dubleto (Área), Deslocamento Isomérico (IS), Divisão Quadrupolar (QS), Campo Hiperfino (B) e meia largura de linha ($\Gamma/2$).

Amostra	Subespectro	Área (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (T)	$\Gamma/2$ (mm/s)
Estágio <i>fast-firing</i>	S1	47	0,15	0,34	50,1	0,19
	S2	47	0,13	-0,07	49,6	0,19
Estágio Criomoagem	S1	26	0,16	0,16	50,0	0,28
	S2	26	0,11	-0,08	49,1	0,28
	D	48	0,06	0,84		0,31
Estágio SPS	S1	49	0,12	0,34	49,9	0,24
	S2	49	0,12	-0,18	49,7	0,24
Estágio <i>annealing</i>	S1	47	0,13	0,33	50,1	0,18
	S2	47	0,12	-0,13	49,7	0,18

Os parâmetros IS (Deslocamento Isomérico) e QS (Desdobramento Quadrupolar) são cruciais para caracterizar os estados de oxidação do ferro em compostos. Normalmente, o Fe^{2+} tem valores de IS mais altos quando comparados ao Fe^{3+} [183]. Em adição, o Fe^{2+} frequentemente apresenta um QS bem distinto do Fe^{3+} [184]. Considerando os valores de IS e QS obtidos em

nossas amostras, é evidente que estes se alinham mais estreitamente com os valores típicos do Fe^{3+} [183], permitindo-nos, assim, excluir a presença de íons Fe^{2+} em nossas amostras.

Devido à característica predominantemente monofásica das amostras, a origem do dubleto de alta intensidade na amostra do estágio criomoagem pode estar associada à redução do tamanho das partículas conforme relatado por Park *et al.* [65]. É mencionado que uma amostra de BFO com tamanho médio de partículas de 14 nm exibe um dubleto no seu espectro de Mössbauer, o que pode ser evidência de um comportamento superparamagnético.

A principal razão para o surgimento de comportamento superparamagnético, conforme evidenciado em estudos anteriores, está relacionada ao tamanho reduzido das partículas, que pode influenciar a anisotropia cristalina. Essa relação é evidenciada pela presença de um dubleto no espectro Mössbauer, um sinal característico do superparamagnetismo. Conforme relatado por Kodama *et al.* [185], essa característica pode ser atribuída aos efeitos combinados do volume/núcleo e das propriedades da área superficial das partículas. Especificamente, alterações nas interações de troca na superfície das partículas podem levar a um comportamento magnético anômalo, incluindo o observado superparamagnetismo. Da Silva *et al.* [31] também demonstraram que a presença de uma camada amorfa próxima à superfície pode contribuir para esses fenômenos em nanopartículas mecanossintetizadas de BFO. No entanto, para este trabalho, a ausência de sinais de uma fase amorfa nos espectros de difração de raio X permite descartar essa hipótese. Vale ressaltar que a presença de uma largura de linha decrescente ($\Gamma/2$) no espectro Mössbauer da cerâmica de BFO, observada durante o estágio de *annealing*, pode ser atribuída a um alargamento não homogêneo reduzido, possivelmente devido ao relaxamento dos defeitos, conforme sugerido por Stoneham [186]. Esses efeitos são corroborados pelas medidas magnéticas, que serão discutidas na Seção 5.2.

A análise estrutural discutida previamente elimina a possibilidade de um aumento no tamanho dos cristalitos nas amostras dos estágios SPS e *annealing* como a razão para o desaparecimento do dubleto. Conforme será detalhado na seção 5.2, o comportamento magnético (caracterizado por uma curva em forma de S) se mantém consistente para as amostras dos estágios de criomoagem, SPS e *annealing*. Isso reforça a ideia de que não houve um aumento significativo no tamanho dos cristalitos durante a síntese.

A distinção entre as amostras dos estágios seguintes pode ser chave para compreender o desaparecimento do dubleto. A amostra do estágio de criomoagem é apresentada na forma de pó, enquanto as amostras dos estágios SPS e *annealing* são cerâmicas. Essa diferença é fundamental, pois na amostra em pó, a interação entre grãos ou partículas é diminuída pela distância entre eles. Em contraste, essa distância é substancialmente menor nas amostras cerâmicas.

Nas amostras nanoestruturadas, à medida que o volume da partícula diminui, a razão entre sua área superficial e volume aumenta significativamente. Isso significa que uma proporção maior da amostra é, efetivamente, superfície. Essas superfícies, em muitos casos, são locais de defeitos, como discordâncias de borda, que são em sua maioria superficiais. Tais defeitos podem atuar como barreiras, limitando e blindando a interação magnética. Portanto, é razoável sugerir que o dubleto observado na amostra do estágio criomoagem desaparece nos estágios seguintes devido a efeitos associados à superfície das partículas, em decorrência da predominância de defeitos e de uma maior área superficial exposta.

Os espectros Mössbauer das demais amostras foram ajustados seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Tais espectros estão representados nas Figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.13. Seus respectivos parâmetros de ajuste podem ser consultados na Tabela 5.5. Nota-se que

em todas as amostras, um dubleto de alta intensidade se faz presente durante o estágio criomoagem e desaparece nos estágios subsequentes. Este fenômeno corrobora nossa hipótese anterior, sugerindo que o aparecimento do dubleto tem origem no processo de síntese da amostra e não na substituição atômica. Adicionalmente, ele ocorre devido a defeitos que podem estar, em sua maior parte, presentes na superfície das partículas. Tal inferência é reforçada pela análise estrutural, em que não se observa um aumento no tamanho do cristalito entre o estágio criomoagem e os estágios subsequentes em qualquer amostra.

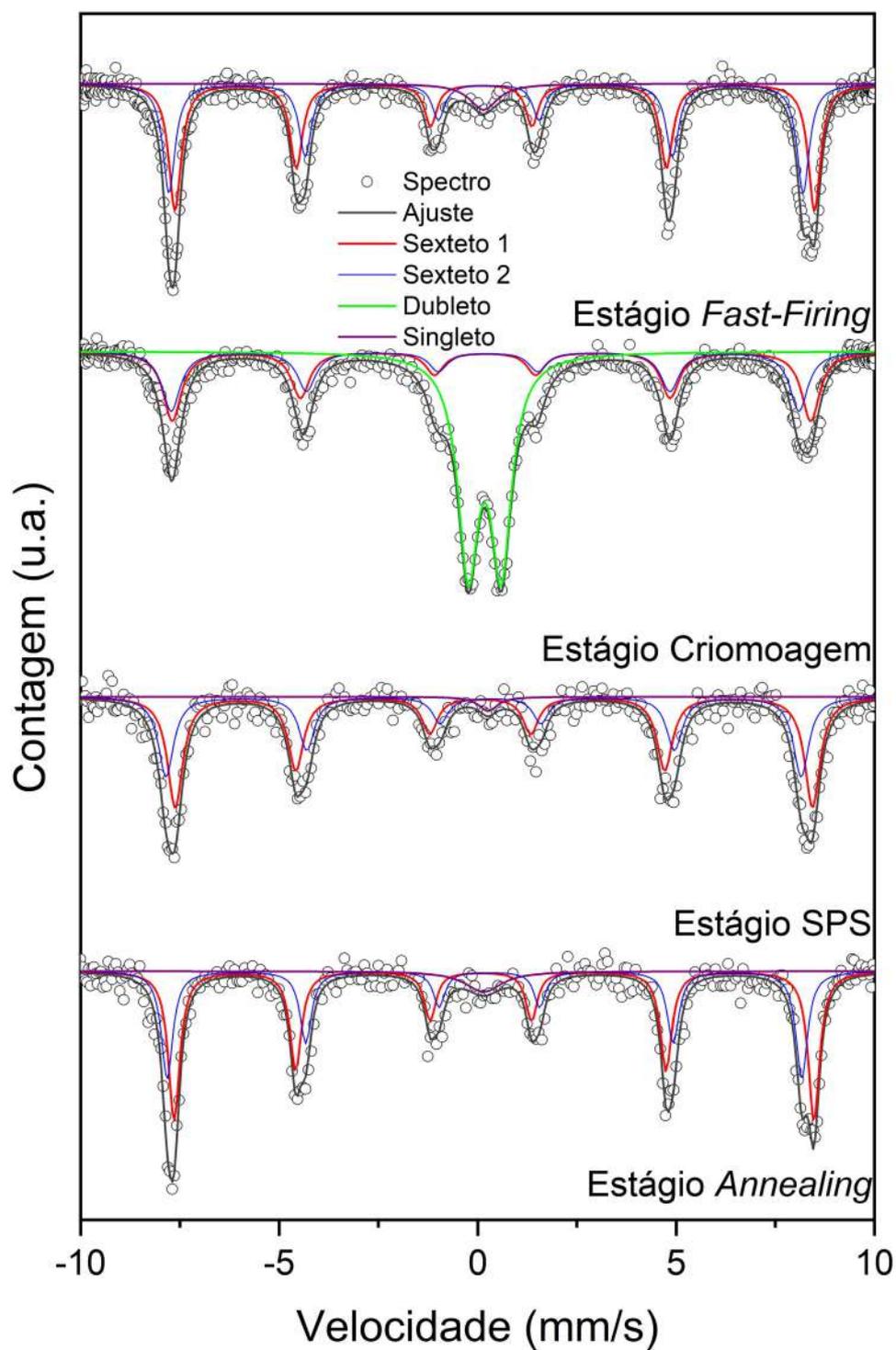


FIGURA 5.12: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $BiFeO_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.

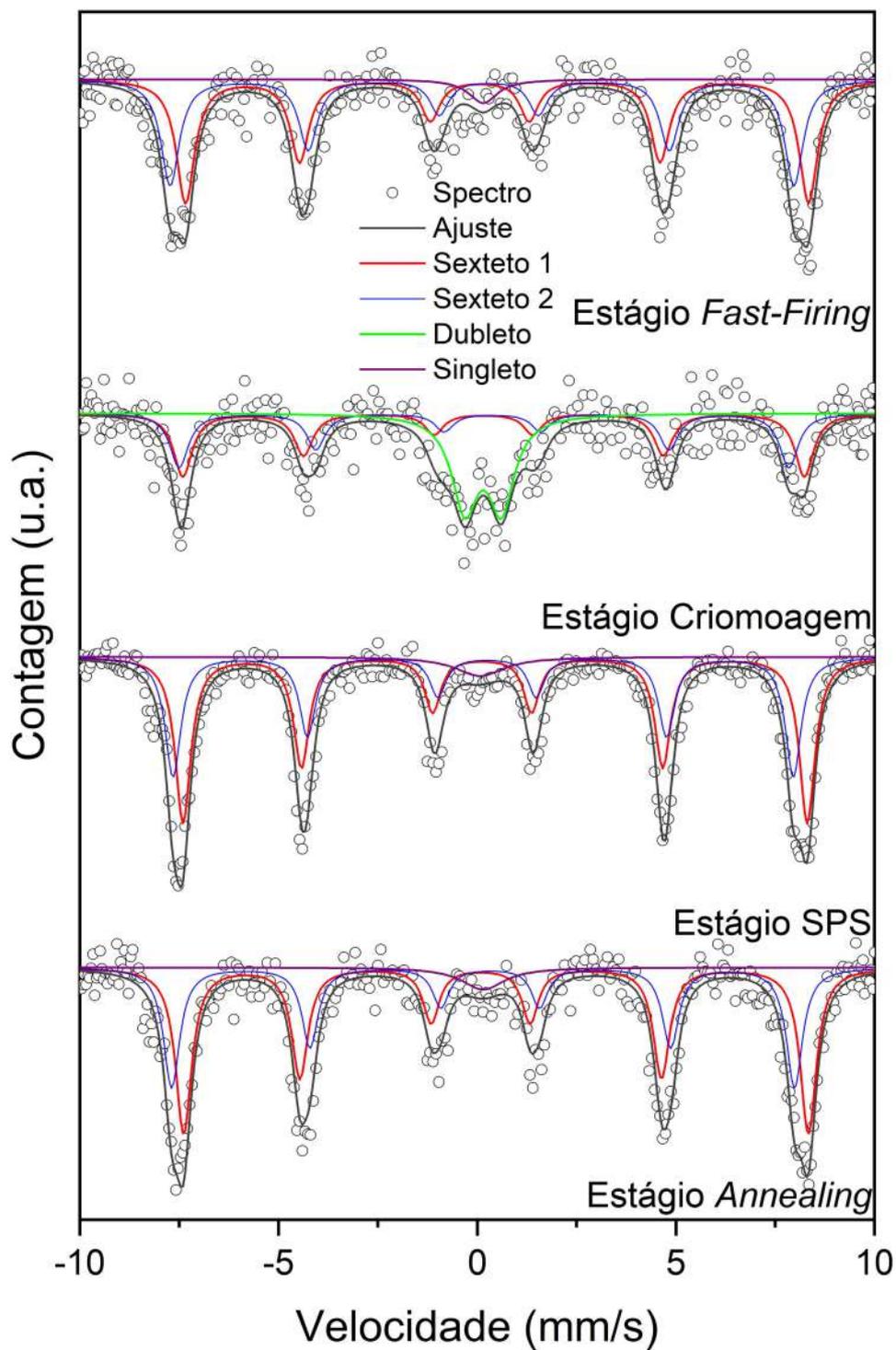


FIGURA 5.13: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{FeO}_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.

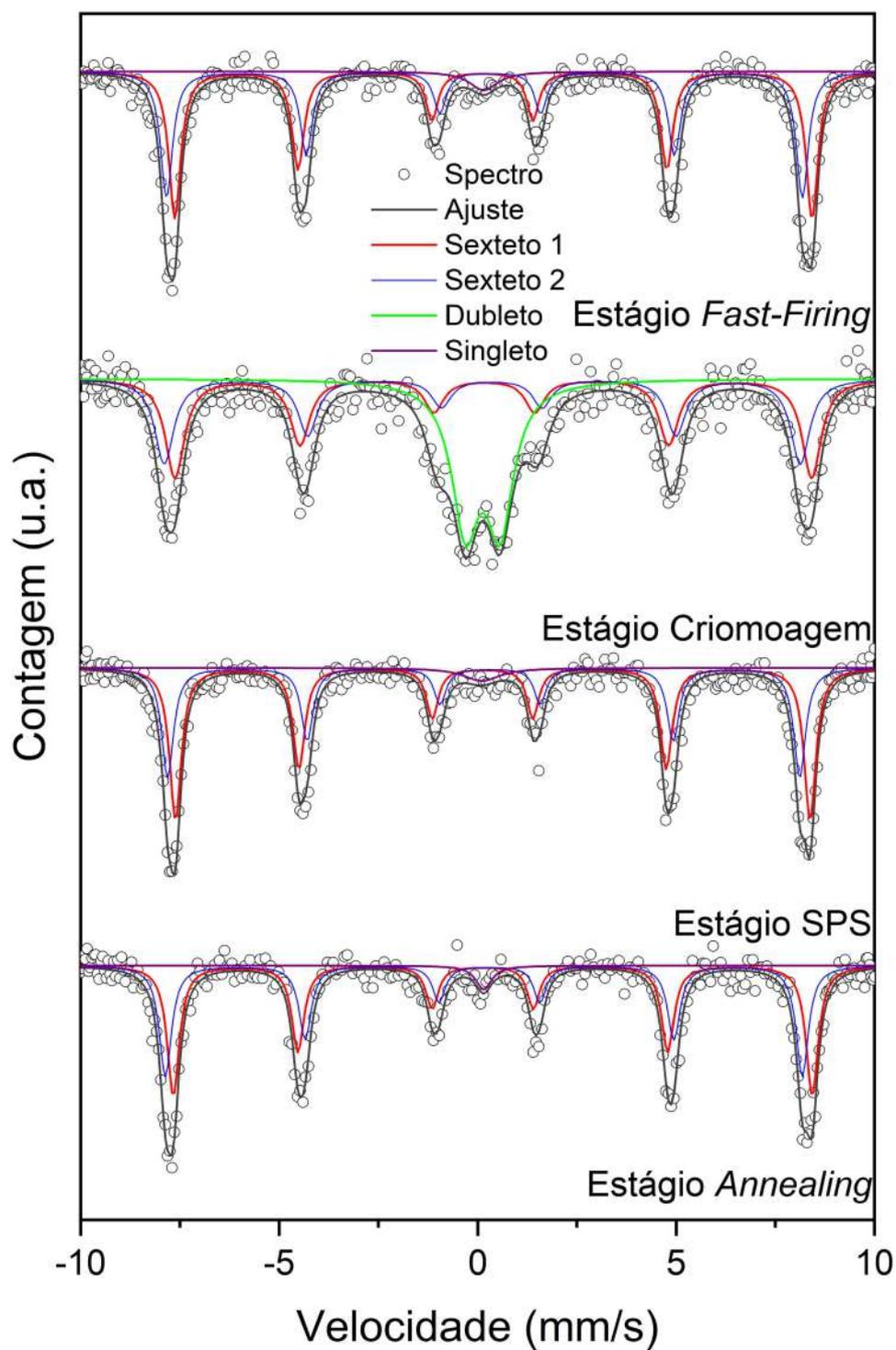


FIGURA 5.14: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.

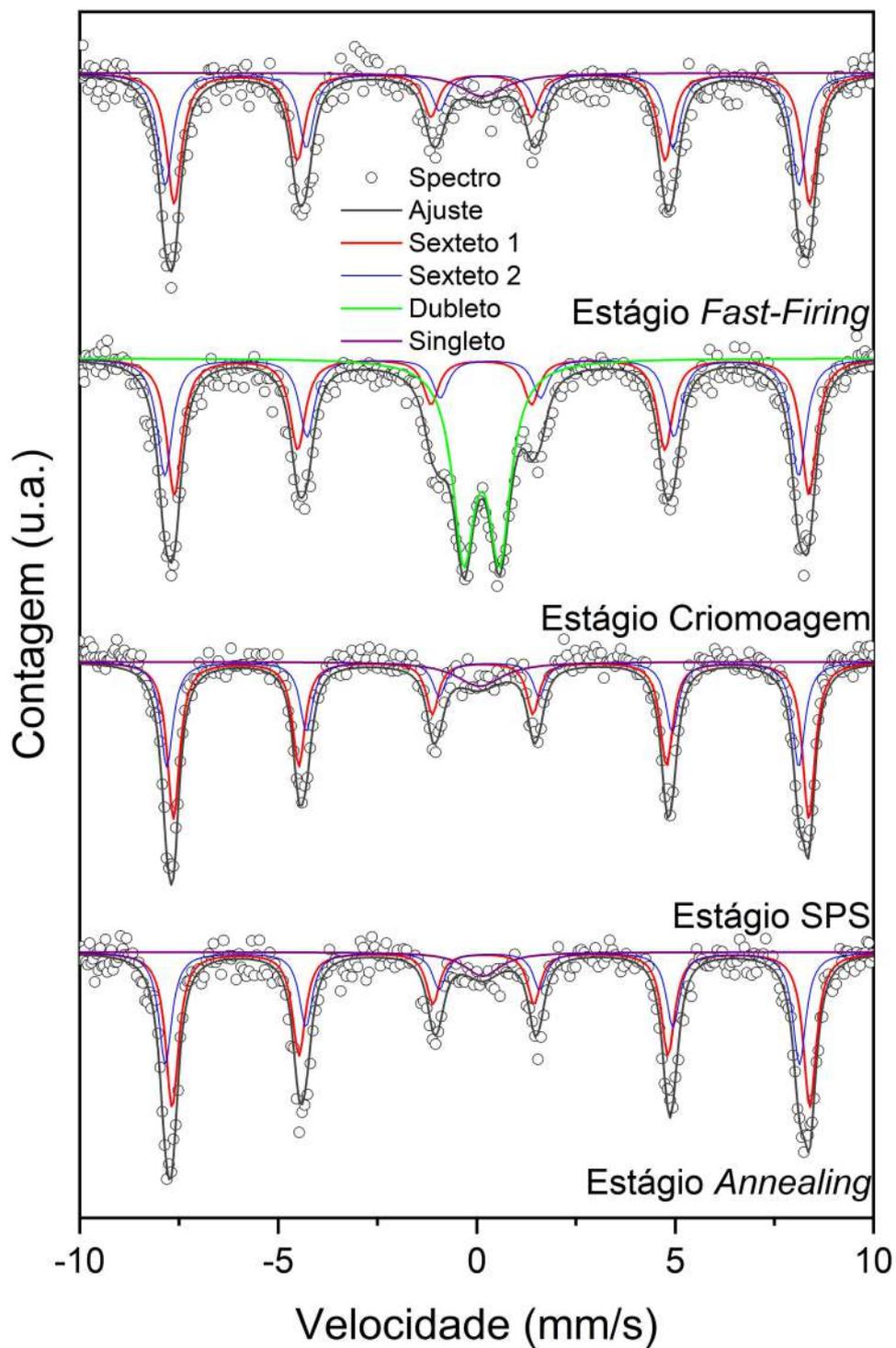


FIGURA 5.15: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $\text{Bi}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{FeO}_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.

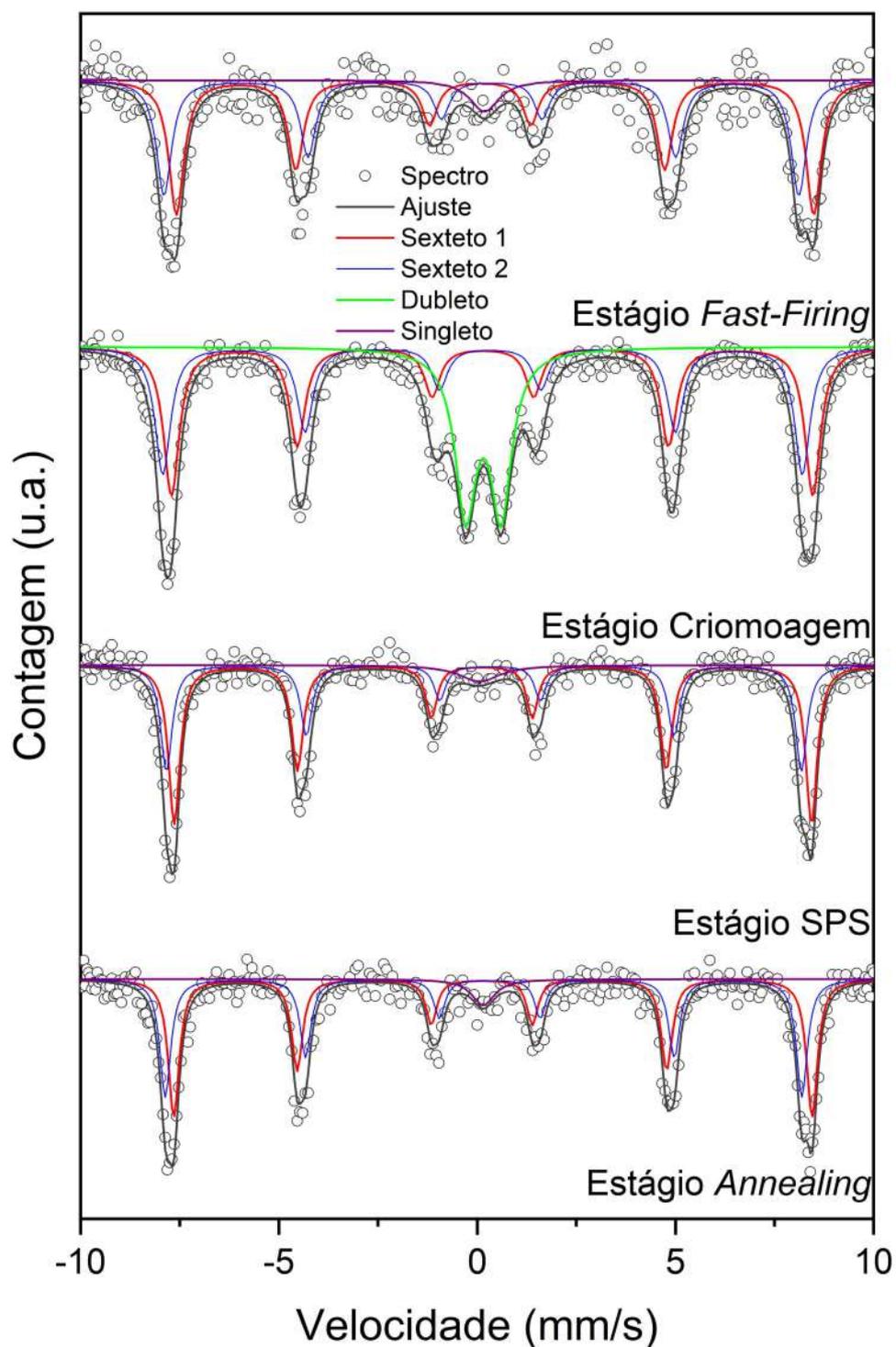


FIGURA 5.16: Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, para amostras de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ nos diferentes estágios de preparação. A linha preta é o ajuste, as linhas vermelha e azul são o sextetos S1 e S2, linhas verdes e roxas são os dubletos e singletos, respectivamente.

TABELA 5.5: Parâmetros de ajuste do espectro Mössbauer para todas as amostras dopadas de $BiFeO_3$: Área dos subspectros de sexteto e dubleto (Área), Deslocamento Isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar (QS), Campo Hiperfino (B) e largura de linha (Γ).

Amostra	Subespectro	Área (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B (T)	Gamma (mm/s)
$Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO_3$						
Estágio <i>Fast-Firing</i>	S1	46	0,13	0,34	49,7	0,23
	S2	46	0,12	-0,07	49,6	0,23
Estágio Criomoagem	S1	33	0,13	0,26	49,6	0,23
	S2	33	0,12	-0,22	49,6	0,23
	D	44	0,01	0,91		0,34
Estágio SPS	S1	46	0,14	0,21	49,7	0,19
	S2	46	0,12	-0,16	49,4	0,19
Estágio <i>Annealing</i>	S1	47	0,15	0,19	49,9	0,20
	S2	47	0,12	-0,18	49,6	0,20
$Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$						
Estágio <i>Fast-Firing</i>	S1	47	0,16	0,38	49,9	0,23
	S2	47	0,13	-0,26	49,8	0,23
Estágio Criomoagem	S1	36	0,15	0,23	50,2	0,24
	S2	36	0,12	-0,19	50,1	0,24
	D	28	0,05	0,90		0,32
Estágio SPS	S1	47	0,15	0,28	49,9	0,17
	S2	47	0,14	-0,16	49,7	0,17
Estágio <i>Annealing</i>	S1	47	0,15	0,328	50,0	0,17
	S2	47	0,13	-0,16	49,9	0,17
$Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$						
Estágio <i>Fast-Firing</i>	S1	48	0,15	0,28	49,9	0,18
	S2	48	0,14	-0,05	49,8	0,18
Estágio Criomoagem	S1	32	0,17	0,23	49,8	0,29
	S2	32	0,13	-0,24	49,8	0,29
	D	36	0,02	0,87		0,43
Estágio SPS	S1	48	0,14	0,26	49,7	0,18
	S2	48	0,12	-0,16	49,5	0,18
Estágio <i>Annealing</i>	S1	48	0,15	0,25	50,0	0,19
	S2	48	0,12	-0,14	49,9	0,19
$Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO_3$						
Estágio <i>Fast-Firing</i>	S1	48	0,17	0,44	48,7	0,28
	S2	48	0,10	-0,17	48,8	0,28
Estágio Criomoagem	S1	32	0,18	0,26	48,6	0,28
	S2	32	0,17	-0,21	47,7	0,28
	D	36	0,03	0,93		0,31
Estágio SPS	S1	48	0,18	0,33	48,8	0,24
	S2	48	0,09	-0,10	48,5	0,24
Estágio <i>Annealing</i>	S1	48	0,17	0,39	48,9	0,25
	S2	48	0,13	-0,18	48,7	0,25

5.2 Caracterizações magnéticas

A ortoferrita de terras raras, representada por meio da fórmula química geral REFeO_3 , na qual RE é um íon de terra rara, cristaliza-se em uma estrutura perovskita distorcida. Essa estrutura pertence ao grupo espacial ortorrômbico apolar $Pnma$, que é iso-estrutural ao grupo espacial $Pbnm$. A simetria dessa estrutura é caracterizada por uma inclinação em fase do octaedro FeO_6 no plano a e uma inclinação fora de fase do mesmo octaedro nas direções b e c . Em contraste, o BiFeO_3 na sua fase protótipo possui uma simetria romboédrica polar, do grupo espacial $R3c$. Ao substituir o bismuto por uma terra rara, espera-se a introdução de uma desordem. Essa desordem pode causar um fenômeno conhecido como descoerência, que, no contexto deste estudo, refere-se à perda da correlação ordenada entre os estados quânticos, nesse caso, do par de íons Bi^{3+} . Essa descoerência está associada a uma transição na simetria, do estado polar $R3c$ para um estado de simetria apolar, como o grupo espacial ortorrômbico $Pnma$. É importante ressaltar que a transição entre essas simetrias, do estado polar para o apolar, está intimamente relacionada ao tipo de elemento modificador e suas propriedades, como concentração e raio iônico [79, 80].

É importante mencionar que o ângulo de super-troca normalmente varia com o tamanho do átomo substituinte e, portanto, há um papel substancial do tamanho do íon substituinte nas propriedades magnéticas e, devido ao seu caráter multiferroico, nas propriedades elétricas de compostos à base de BFO. A introdução de um átomo substituinte também gera uma pressão química na rede, que pode ser compressiva ou expansiva, causando distorções na rede e influenciando as propriedades correlacionadas. É importante mencionar que neste trabalho foram escolhidas concentrações de modificantes que evitem a ocorrência de transições de fases estruturais, de forma a manter o grupo espacial romboédrico $R3c$. Conforme visto na análise dos resultados estruturais, Secção 5.1, fomos bem sucedidos nessa tentativa, sendo assim, agora podemos analisar as propriedades magnéticas levando em consideração apenas distorções introduzidas pelo método de preparo das amostras sem necessitar se preocupar com a coexistência de diferentes estruturas magnéticas originadas pela coexistência de diferentes grupos espaciais.

A Figura 5.17 apresenta a magnetização em função do campo magnético externo para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{RE}_{0,05}\text{FeO}_3$ (RE=La, Er, Nd, Sc) nos diversos estágios de síntese, avaliadas à temperatura ambiente. Observando a curva M vs H da amostra de BiFeO_3 para o estágio *fast-firing* (curva preta na figura 5.17e), identifica-se um comportamento fortemente linear, característico ao antiferromagnetismo, consistente com o esperado para amostras puras de BiFeO_3 [64, 65, 187].

Ao progredir nos estágios de preparação da amostra, uma transformação significativa no comportamento magnético é evidente nas curvas subsequentes (estágios criomoagem, SPS e *annealing*, representados pelas cores vermelha, azul e verde, respectivamente). Essas amostras exibem características típicas de um ferromagnetismo fraco, conforme literatura pertinente [67, 178]. É importante enfatizar que, para as amostras BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$ e $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$ (Figuras 5.17e.a até 5.17e.d, respectivamente), as curvas correspondentes aos estágios SPS e *annealing* (curvas azuis e verdes) são quase indistinguíveis, indicando uma sobreposição quase total entre elas.

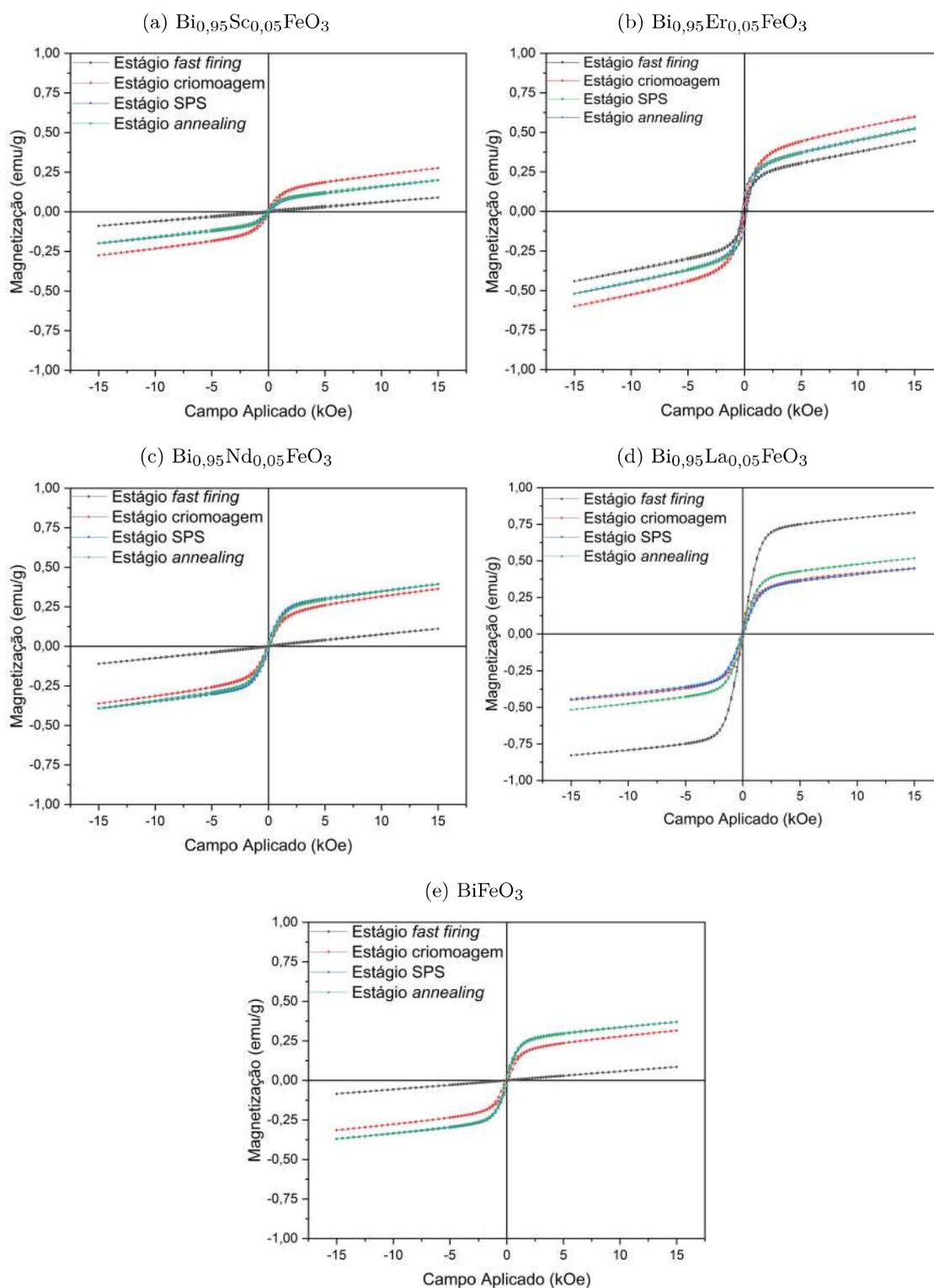


FIGURA 5.17: Histerese magnética para os diferentes estágios de preparação para as amostras de $\text{Bi}_{0,95}\text{X}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($\text{X}=\text{La}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Sc}$) e BiFeO_3 , obtidas à temperatura ambiente.

No estudo realizado por Park *et al.* [65], foi observado que, ao diminuir o tamanho de cristalito para dimensões abaixo da extensão da cicloide (62 nm), a natureza não-linear das curvas de magnetização se torna mais proeminente. Essa mudança foi particularmente notável quando comparando amostras com tamanhos de cristalito de aproximadamente 95 nm com aquelas cujas dimensões oscilavam entre 75 e 14 nm. A maior amplificação da magnetização foi observada em amostras com o menor tamanho de cristalito, de 14 nm. Para amostras em pó, preparadas pelo mesmo método de criomoagem utilizado nesse trabalho (Seção 4.1), Dias *et al.* [63] e Volnistem *et al.* [62], assim como Park *et al.* [188], identificaram uma redução significativa no tamanho médio do cristalito, chegando a aproximadamente 30 nm. Adicionalmente, notaram-se elevados níveis de *micro-strain*, aproximadamente 1,2%, após submeter amostras de BiFeO₃ ao processo de criomoagem.

Um material antiferromagnético é caracterizado por ter duas sub-redes de *spin*, sendo que as interações dentro de cada sub-rede podem ser consideradas neutras ou não especificamente ferromagnéticas, mas as interações entre as sub-redes são antiferromagnéticas. Isso significa que os *spins* em sub-redes diferentes se alinham antiparalelamente, resultando em um cancelamento geral do magnetismo no material. O momento magnético de pequenas partículas antiferromagnéticas pode ser atribuído, de acordo com Néel [189, 190], à compensação magnética incompleta entre essas sub-redes. Esta compensação de *spin* incompleta torna-se mensurável apenas em sistemas antiferromagnéticos com dimensões pequenas, nas quais a ordem antiferromagnética de longo alcance é frequentemente interrompida nas superfícies das partículas. Em nanoestruturas, com a diminuição do tamanho da partícula, a relação superfície-volume torna-se muito grande causando um aumento tangível, por spins não compensados na superfície, para a magnetização geral da partícula.

Park *et al.* [65] evidenciaram que, para amostras de BiFeO₃ com um tamanho médio de cristalito de até 41 nm, o modelo de Néel, previamente detalhado, se mostra pertinente. Inicialmente, pressupunha-se que os momentos ferromagnéticos na superfície estivessem orientados ao longo do eixo antiferromagnético do núcleo da partícula. Contudo, pesquisas sugerem que a configuração real do momento microscópico é tal que os spins da superfície ferromagnética são, na realidade, ortogonais ao eixo antiferromagnético do núcleo [191]. No entanto, para amostras com 14 nm de tamanho médio de cristalito, esse modelo não é mais adequado.

Papaefthymiou [192] relata que, em amostras maiores de γ -Fe₂O₃, os íons férricos ocupam locais de coordenação altamente simétricos, seja tetraédrico (A) ou octaédrico (B). Por outro lado, para nanopartículas de γ -Fe₂O₃, observou-se a presença de ângulos de ligação O-Fe-O desviando, em média, 7% daqueles esperados para locais perfeitamente tetraédricos ou octaédricos. Isso sugere que, à medida que o tamanho do cristalito se reduz a dimensões extremamente pequenas, a tensão superficial introduz distorções significativas na estrutura, que permeiam toda a partícula, ao invés de se limitarem apenas à superfície. Como resultado, diferentes estruturas de spin frustradas são formadas. Ademais, conforme a magnetização da partícula se intensifica, as interações entre partículas em conjuntos de nanopartículas tornam-se mais proeminentes, culminando em um sistema macroscópico de *spin* desordenado.

Volnistem *et al.* mostrou que para amostras de BiFeO₃ preparadas por criomoagem os altos níveis de *micro-strain* foram responsáveis por várias deformações estruturais, envolvendo os comprimentos de ligação Fe-O, ângulos de super-troca Fe-O-Fe, bem como distorções do octaedro FeO₆ [178]. Os autores mostraram que a densidade de discordâncias aumentou drasticamente após a criomoagem. Assim, é plausível considerar que as discordâncias introduzidas pela criomoagem, as quais discutimos detalhadamente na Seção 5.1, junto com a redução do

tamanho médio de cristalito, sejam responsáveis pelas mudanças observadas em nossas curvas de magnetização (M) versus campo magnético (H). Park *et al.* [188] destacam a importância da relação superfície-volume nas nanopartículas de BFO, indicando que a anisotropia de tensão superficial desempenha um papel significativo na magnetização das partículas. Em nosso trabalho, as discordâncias geradas pela criomoagem provavelmente não estão confinadas apenas à superfície, mas distribuídas por todo o volume da partícula. Essa distribuição volumétrica das discordâncias, junto com a alta relação superfície-volume destacada por Park, contribui para a complexa configuração de *micro-strain*. Tal configuração é consequência tanto das tensões superficiais quanto das discordâncias internas, resultando em uma interação mais complexa entre os spins na superfície e no interior das partículas. Dessa forma, o comportamento magnético observado em nossas amostras pode ser fortemente influenciado por essas características estruturais induzidas durante o processo de criomoagem.

É interessante observar que as curvas de M vs H para as demais amostras dopadas, no estágio *fast firing*, apresentam dois diferentes comportamentos. Para as amostras dopadas com Nd e Sc o comportamento é tipicamente antiferromagnético, enquanto para as amostras dopadas com Er e La o comportamento é tipicamente ferromagnético fraco. Esse comportamento não parece ser definido pela característica magnética do íon dopante uma vez que Er e Nd são magnéticos e apresentam comportamentos diferentes. Podemos estimar o momento magnético dos íons dopantes usando: $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$, em que g é o fator de Landé, e J é o número quântico definido por $J = L + S$, L é o número quântico azimutal e S o número quântico de *spin*. Os números quânticos S e L dependem da configuração eletrônica do íon. A Tabela 5.6 traz a configuração eletrônica dos íons utilizados nesse trabalho assim como os cálculos de J .

TABELA 5.6: Configuração eletrônica e números quânticos L , S e J dos íon que ocupam o sítio A.

Íon	Configuração eletrônica	L	S	J
Bi ³⁺	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	0,0	0,0	0,0
La ³⁺	[Xe]4f ⁰	0,0	0,0	0,0
Sc ³⁺	[Ne]3s ² 3p ⁶	0,0	0,0	0,0
Nd ³⁺	[Xe]4f ³	6,0	1,5	7,5
Er ³⁺	[Xe]4f ¹¹	6,0	1,5	4,5

Os resultados mostram que apenas dois dos íons dopantes, Er e Nd, possuem caráter magnético. No entanto, as curvas de magnetização do estágio *fast firing* para as amostras dopadas com esses íons, representadas nas Figuras 5.17b e 5.17c respectivamente, exibem comportamentos distintos: a amostra dopada com Er apresenta uma curva típica de ferromagnetismo fraco, enquanto a dopada com Nd revela um perfil antiferromagnético. Ao observarmos as curvas de magnetização das demais amostras dopadas, constatamos que a amostra de La, um íon não magnético, exibe um comportamento ferromagnético fraco, ao passo que a amostra de Sc mantém-se antiferromagnética.

Na concentração de substituição atômica considerada, de 5%, observa-se que as propriedades magnéticas intrínsecas do íon dopante não constituem o único fator influenciando a transição do comportamento magnético do material, de um estado predominantemente antiferromagnético para um estado caracterizado por ferromagnetismo fraco. Neste contexto, a dimensão média dos cristalitos emerge como um elemento crítico nessa transição. Estudos conduzidos por Volnistem *et al.* [62, 164, 178], Dias *et al.* [63, 138] e Park *et al.* [188] apontam que a redução no tamanho

dos cristalitos em amostras de BiFeO_3 para dimensões inferiores à extensão da ciclóide de spins (aproximadamente 62 nm) está vinculada a alterações substanciais na resposta magnética do material. De forma mais precisa, a diminuição no tamanho dos cristalitos parece exacerbar as interações nas superfícies e nas bordas, propiciando um desalinhamento acentuado dos spins. Tal fenômeno resulta na emergência de características magnéticas distintas daquelas presentes em cristalitos de maiores dimensões.

O modelo fenomenológico adotado para analisar as curvas de magnetização em forma de S é baseado na combinação da função de Langevin com uma componente linearmente dependente do campo magnético. Essencialmente, a função de Langevin é um modelo teórico usado para descrever a resposta magnética de um conjunto de momentos magnéticos não interagentes quando sujeitos a um campo magnético externo. Ela é especialmente útil para modelar a magnetização de sistemas de nanopartículas magnéticas em altas temperaturas, nas quais os momentos magnéticos podem rotacionar livremente. A dependência da magnetização com o campo magnético pode ser expressa na forma de: $M(H) = \chi H + M_s L(\mu H / k_B T)$, χ é a susceptibilidade magnética, M_s é a magnetização de saturação, μ é o momento magnético médio das partículas, k_B a constante de Boltzmann, T é a temperatura e L a função de Langevin [178]. Os ajustes das curvas de magnetização usando este modelo, referidos como "ajustes de Langevin", para a amostra de BiFeO_3 estão ilustrados na Figura 5.18. As outras amostras exibem ajustes de qualidade semelhante, disponíveis no Anexo A, e os valores dos parâmetros de ajuste para todas elas estão detalhados na Tabela 5.7.

Para a amostra de BiFeO_3 observa-se que a susceptibilidade magnética ($5,6 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$) da contribuição antiferromagnética no estágio *fast-firing* tem o menor valor enquanto as demais amostras têm valores mais próximos entre si ($\approx 8,0 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$). Após a criomoagem a magnetização à 15 KOe (M_{15}) aumenta significativamente (Tabela 5.9), e nos estágios subsequentes (SPS e *annealing*) um pequeno aumento é observado e as curvas de magnetização coincidem quase perfeitamente, Figura 5.17e. Por sua vez a magnetização de saturação está diretamente relacionada ao comportamento ferromagnético fraco da amostra. A maior magnetização de saturação esperada ($\approx 0,28 \text{ emu/g}$) é apresentada pelas amostras cerâmicas (estágio SPS e *annealing*), que possuem baixos tamanhos de cristalitos ($\approx 13 \text{ nm}$) e alto *micro-strain* ($> 1\%$) como visto na Tabela 5.1. Vale ressaltar que o aumento na magnitude de M_{15} , entre a amostra do estágio criomoagem para os estágios seguintes, pode ser atribuída exclusivamente ao aumento da componente não linear, uma vez que a susceptibilidade magnética é a mesma para essas amostras.

O colapso das curvas de magnetização para as amostras cerâmicas (estágios SPS e *annealing*) sugere que as interações de troca magnética nas amostras mantiveram-se predominantemente constantes após o processo de *annealing*. Essa observação é corroborada por estudos de espectroscopia Mössbauer, Seção 5.1.2, que revelaram a presença predominante de íons de Fe^{3+} , atuando como um indicativo de que as amostras não sofreram alterações substanciais em sua estrutura magnética.

Um detalhe intrigante é a ligeira redução do *micro-strain* entre os dois estágios cerâmicos. O *micro-strain* é, geralmente, associado a distorções locais na rede cristalina e pode influenciar propriedades magnéticas. No entanto, não observamos alterações significativas no comportamento magnético, indicando que não houve distorções locais, como podemos inferir pela baixa variação do desdobramento quadrupolar entre uma amostra e outra. Isso sugere que, embora o *micro-strain* possa afetar o comportamento magnético em alguns sistemas, não é o principal determinante no caso do BiFeO_3 . Além disso, a ausência de alterações no estágio *annealing*

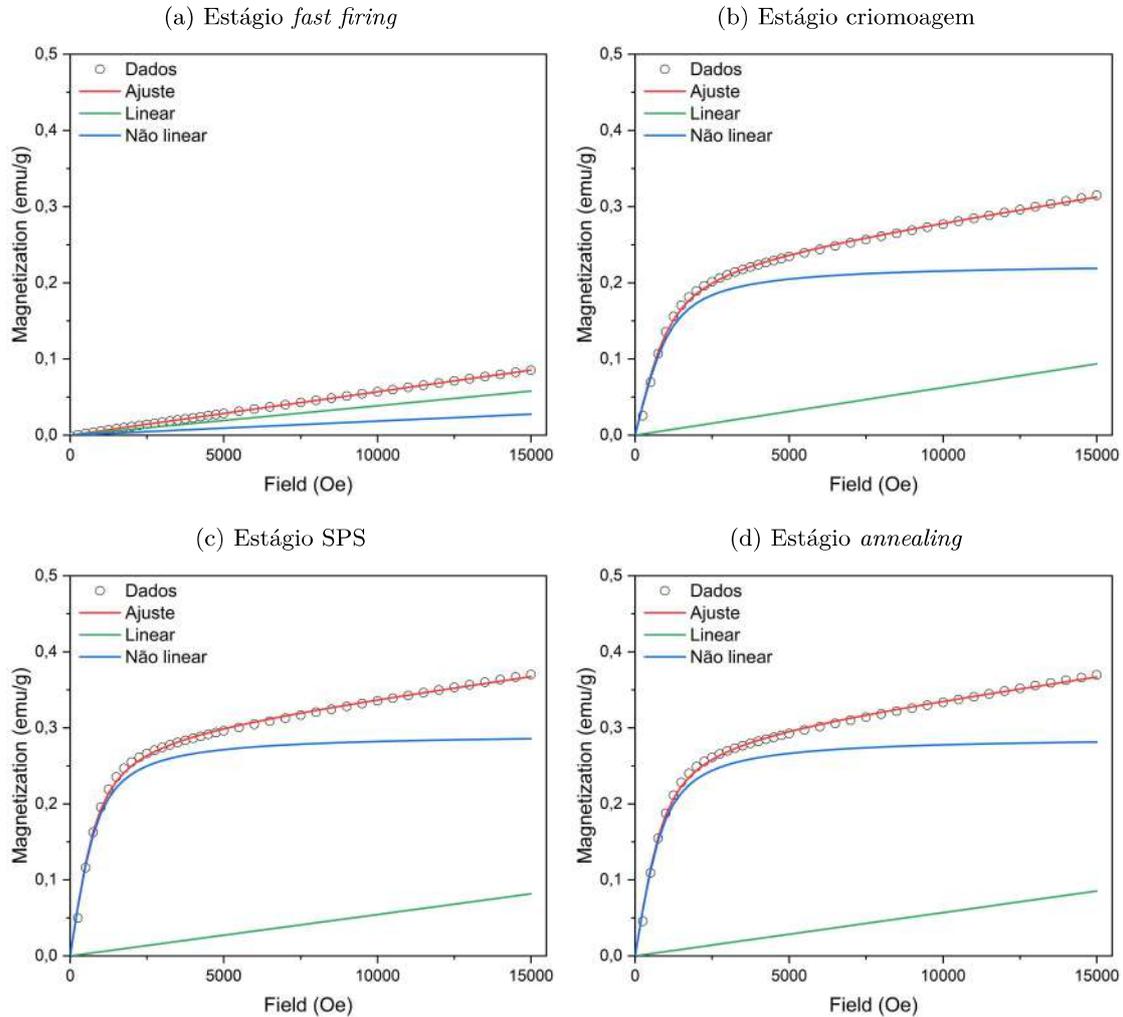


FIGURA 5.18: Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de BiFeO_3 .

reforça a hipótese de que as amostras não sofreram criação significativa de vacâncias de oxigênio durante o estágio SPS. Assim, a sua ausência, ou presença em níveis muito baixos, indica que o comportamento magnético não foi fortemente perturbado por esses defeitos.

É interessante observar que para as amostras de Sc e Nd a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento parecido, ou seja, no estágio *fast-firing* ela possui um valor menor ($5,9 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$ e $7,3 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$, respectivamente) do que para os estágios seguintes ($\approx 8,6 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$ e $\approx 10,5 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$, respectivamente). Por sua vez a amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ apresenta um alto valor inicial de susceptibilidade magnética ($10,4 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$), enquanto os valores para os estágios subsequentes são de $\approx 8,4 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$. Vale ressaltar que para a amostra de La, conforme observa-se na Figura 5.17d, a curva de magnetização do estágio *fast-firing* é a que apresenta maior M_{15} em relação aos estágios seguintes. Por sua vez a amostra de Er apresenta uma susceptibilidade magnética maior no estágio criomoagem ($22,3 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$), enquanto nos demais estágios ele apresenta valores próximos ($\approx 18,5 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$).

TABELA 5.7: Parâmetros de ajuste de Lagevin para todas as amostras em suas diferentes etapas de preparação.

Stage	M_s (emu/g)	Susceptibilidade magnética (emu/gOe) $\times 10^{-5}$	$\mu/k_B T$
BiFeO₃			
Estágio <i>fast firing</i>	-	0,569	0,02090
Estágio criomoagem	0,219	0,806	0,00214
Estágio SPS	0,280	0,770	0,00272
Estágio <i>annealing</i>	0,280	0,801	0,00257
Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃			
Estágio <i>fast firing</i>	0,793	1,040	0,00207
Estágio criomoagem	0,373	0,802	0,00191
Estágio SPS	0,365	0,811	0,00182
Estágio <i>annealing</i>	0,434	0,923	0,00208
Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃			
Estágio <i>fast firing</i>	0,243	1,778	0,00367
Estágio criomoagem	0,403	2,234	0,00207
Estágio SPS	0,323	1,932	0,00235
Estágio <i>annealing</i>	0,328	1,878	0,00258
Bi_{0,95}Sc_{0,05}FeO₃			
Estágio <i>fast firing</i>	-	0,594	0,01985
Estágio criomoagem	0,158	0,928	0,00181
Estágio SPS	0,082	0,846	0,00213
Estágio <i>annealing</i>	0,082	0,843	0,00294
Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO₃			
Estágio <i>fast firing</i>	-	0,734	0,00134
Estágio criomoagem	0,233	1,125	0,00183
Estágio SPS	0,283	0,983	0,00217
Estágio <i>annealing</i>	0,277	1,050	0,00190
Incerteza	±0,001	±0,001	±0,00001

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros magnéticos de diversas amostras de BFO encontradas na literatura para substituições entre 5% e 10%. Ao comparar esses parâmetros com os encontrados neste trabalho, Tabela 5.9, observa-se que as tendências gerais de comportamento são consistentes, mas com algumas variações notáveis. Em nosso trabalho, os valores de magnetização à 15 kOe para amostras puras de BiFeO₃ são superiores aos reportados na literatura em campos magnéticos mais elevados, sugerindo uma magnetização significativamente maior em nossas amostras, dado que a magnetização de saturação do BFO é muito alta. Para as amostras dopadas, como Bi_{0,95}La_{0,05}FeO₃ e Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃, nossos valores máximos de magnetização são comparáveis ou ligeiramente inferiores aos da literatura. Essa discrepância pode ser explicada tanto pelo método de síntese quanto pela magnitude do campo magnético aplicado durante os testes. É importante ressaltar que os valores obtidos na literatura são aproximações baseadas nos gráficos apresentados pelos autores, o que pode introduzir uma margem de incerteza na comparação direta. Em resumo, as diferenças observadas reforçam o impacto significativo do método de síntese e das condições experimentais nas propriedades magnéticas do BiFeO₃ e suas variantes dopadas, e evidencia a eficácia do método escolhido neste trabalho em aumentar a resposta magnética do BFO.

TABELA 5.8: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de Magnetização encontrados na literatura para diversas amostras: Magnetização (M), Magnetização Remanescente (M_r) e Campo Coercitivo (H_c).

Substituição (%)	M	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	Fonte
BiFeO ₃				
0	0,44 emu/g em 15 kOe	-	-	[63]
0	0,6 emu/g em 15 kOe	-	-	[62]
0	0,2 emu/g em 30 kOe	177	0,0085	[193]
0	0,952 emu/g em 50 kOe	177	0,0085	[31]
Bi _{1-x} Er _x FeO ₃				
10	1,32 emu/g em 50 kOe	128	-	[60]
5	0,68 emu/g em 20 kOe	190	0,032	[82]
10	0,71 emu/g em 20 kOe	167	0,076	
Bi _{1-x} Sc _x FeO ₃				
5	0,206 emu/g em 10 kOe	-	-	[85]
Bi _{1-x} La _x FeO ₃				
5	0,07 emu/g em 10 kOe	-	-	[114]
10	0,08 emu/g em 10 kOe	-	-	
10	0,62 emu/g em 60 kOe	-	-	[115]
5	0,23 emu/g em 20 kOe	-	0,0158	[112]
10	0,26 emu/g em 20 kOe	-	0,0053	
6	0,70 emu/g em 17 kOe	125	-	[111]
8	0,75 emu/g em 17 kOe	201	-	
10	0,83 emu/g em 17 kOe	315	-	
5	0,59 emu/g em 70 kOe	591	0,034	[116]
5	0,40 emu/g em 40 kOe	-	-	[100]
10	0,82 emu/g em 40 kOe	-	-	
Bi _{1-x} La _x FeO ₃				
5	0,38 emu/g em 50 kOe	685	0,01	[117]
10	0,66 emu/g em 50 kOe	6721	0,101	
5	0,089 emu/g em 12 kOe	-	-	[118]
7	0,094 emu/g em 12 kOe	-	-	
10	0,113 emu/g em 12 kOe	-	-	
5	0,069 emu/g em 5 kOe	710	0,0059	[120]
10	0,099 emu/g em 5 kOe	154	0,0153	
5	0,71 emu/g em 60 kOe	4521	0,06	[119]
10	0,88 emu/g em 60 kOe	3173	0,07	
10	0,52 emu/g em 60 kOe	2678	0,017	[121]

TABELA 5.9: Parâmetros das curvas de Magnetização para todas as amostras e em todas as etapas de preparação: Magnetização à 15 kOe (M_{15}), Magnetização Remanescente (M_r) e Campo Coercitivo (H_c).

Stage	M_{15} (emu/g)	$2M_r$ (emu/g)	$2H_c$ (Oe)
BiFeO_3			
Estágio <i>fast firing</i>	0,0852	0,0028	369
Estágio criomoagem	0,3148	0,0617	273
Estágio SPS	0,3697	0,0626	192
Estágio <i>annealing</i>	0,3696	0,0595	196
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$			
Estágio <i>fast firing</i>	0,8298	0,2202	79
Estágio criomoagem	0,4499	0,1207	318
Estágio SPS	0,4465	0,0391	173
Estágio <i>annealing</i>	0,5180	0,3343	186
$\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$			
Estágio <i>fast firing</i>	0,4432	0,085	169
Estágio criomoagem	0,6005	0,096	223
Estágio SPS	0,5263	0,227	465
Estágio <i>annealing</i>	0,5228	0,232	445
$\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$			
Estágio <i>fast firing</i>	0,0901	0,0051	1001
Estágio criomoagem	0,2760	0,0178	270
Estágio SPS	0,2003	0,0108	260
Estágio <i>annealing</i>	0,1991	0,0133	224
$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$			
Estágio <i>fast firing</i>	0,1109	0,0061	562
Estágio criomoagem	0,3624	0,0458	242
Estágio SPS	0,3928	0,0606	233
Estágio <i>annealing</i>	0,3946	0,0388	193

5.3 Caracterizações elétricas

Para o estudo das propriedades elétricas nas amostras cerâmicas (Estágio SPS e *annealing*) foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância no intervalo de frequências entre 100 Hz e 2 MHz à temperatura ambiente e para a amostra de $BiFeO_3$ também foi feito no intervalo de 200 K à 450 K. Os resultados do comportamento da constante dielétrica e da tangente de perda em função da frequência são apresentados na Figura 5.19. A Tabela 5.10 condensa os valores apresentados na Figura 5.19 para determinadas frequências, de forma a facilitar a comparação com os dados encontrados na literatura.

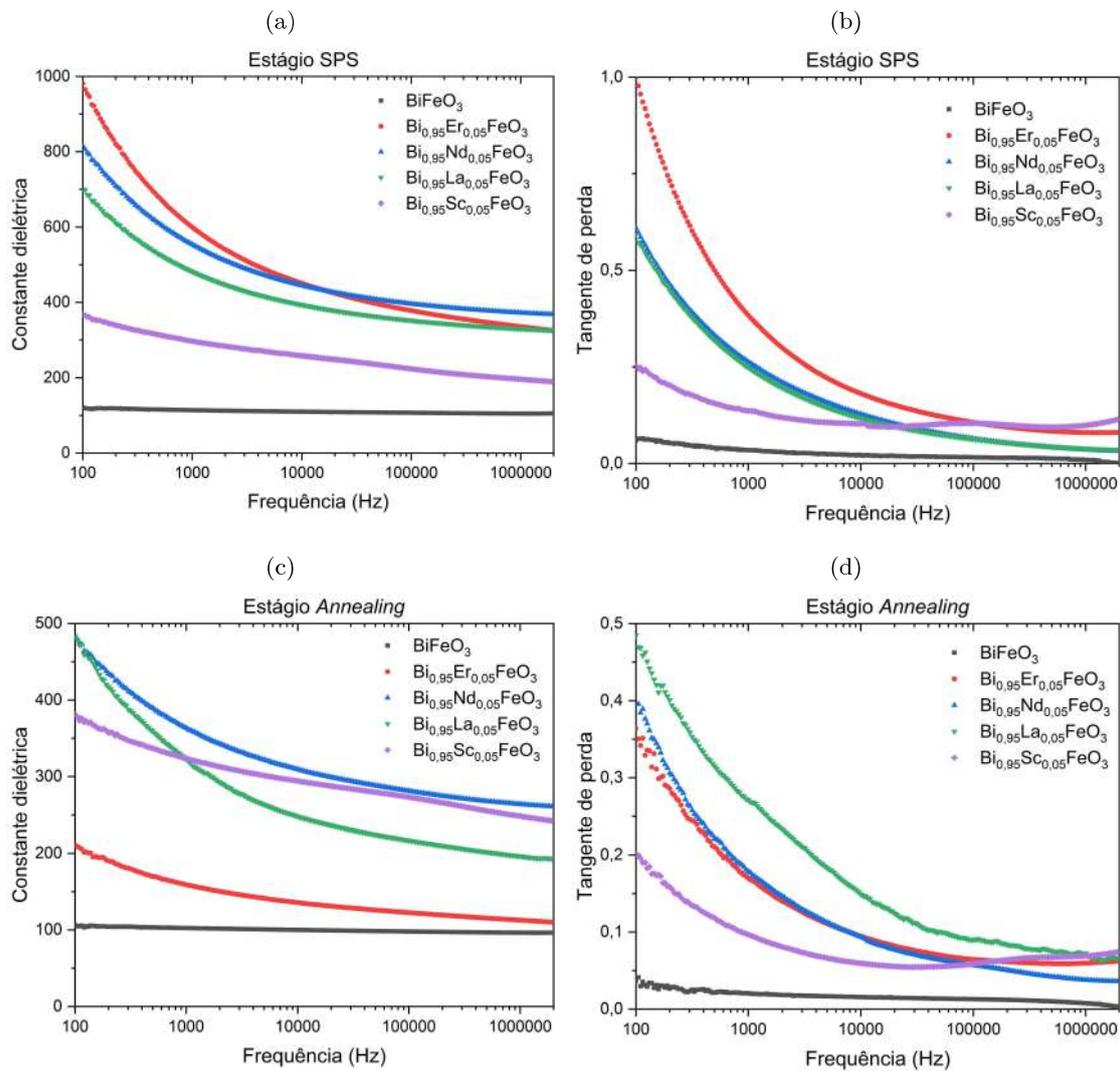


FIGURA 5.19: (a)-(c) Constante dielétrica em função da frequência e (b)-(d) tangente de perda em função da frequência para as amostras dos estágios SPS e *annealing*, medida em temperatura ambiente.

Para todas as amostras cerâmicas observa-se um efeito em comum quando observamos a Figura 5.19.a, a constante dielétrica diminui quase monotonicamente em função do aumento da frequência, o que é esperado do mecanismo de relaxamento de carga espacial [194]. Em

TABELA 5.10: Valores da constante dielétrica real (ϵ') e tangente de perda ($\tan \delta$), em diferentes frequências, para as amostras dos estágios SPS e *annealing*.

Amostra	ϵ'	$\tan \delta$ (%)								
	100 Hz		1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
BiFeO ₃										
Estágio SPS	121	6%	114	3%	110	2%	107	2%	104	1%
Estágio <i>annealing</i>	73	4%	102	2%	100	2%	98	1%	96	1%
Bi _{0,95} Er _{0,05} FeO ₃										
Estágio SPS	981	100%	600	38%	450	18%	378	11%	372	8%
Estágio <i>annealing</i>	211	36%	159	17%	135	9%	122	6%	112	6%
Bi _{0,95} Nd _{0,05} FeO ₃										
Estágio SPS	814	61%	554	26%	444	13%	396	6%	335	4%
Estágio <i>annealing</i>	484	40%	363	18%	309	9%	281	6%	263	4%
Bi _{0,95} La _{0,05} FeO ₃										
Estágio SPS	700	59%	482	25%	393	12%	352	6%	329	4%
Estágio <i>annealing</i>	484	48%	322	27%	247	15%	217	9%	196	7%
Bi _{0,95} Sc _{0,05} FeO ₃										
Estágio SPS	366	26%	296	14%	258	10%	224	10%	196	10%
Estágio <i>annealing</i>	380	20%	323	10%	294	6%	273	6%	248	7%

materiais heterogêneos como a cerâmica, compostos por grãos separados por contornos de grão, os portadores de carga tendem a se acumular nas interfaces produzindo uma polarização de carga espacial. Em frequências mais altas, as cargas não conseguem seguir o campo elétrico alternado, reduzindo a carga acumulada nas interfaces, reduzindo assim a constante dielétrica [195–197].

Uma variação considerável, alcançando mais de 800%, é observada entre os valores da constante dielétrica da amostra pura de BiFeO₃ e das amostras dopadas. Antes de interpretar esse aumento, é crucial analisar os valores da tangente de perda. Para a amostra de BiFeO₃, foram registrados valores baixos de tangente de perda em toda a faixa de frequências, conforme apresentado na Tabela 5.10. Isso indica que o movimento dos portadores de carga nas amostras não é altamente dissipativo, embora o acúmulo de cargas nas interfaces tenha um papel relevante nas propriedades dielétricas.

As amostras substituídas atômica e quimicamente exibem uma tangente de perda significativamente maior, com um aumento de até 1600% no caso da amostra Bi_{0,95}Er_{0,05}FeO₃. A alta tangente de perda nessas amostras pode distorcer o valor real da constante dielétrica. Isso ocorre porque a tangente de perda, que é uma medida das perdas dielétricas, pode incluir contribuições não apenas do movimento dos portadores de carga, mas também de outros mecanismos de dissipação de energia, como relaxações dielétricas e ressonâncias. Quando a tangente de perda é elevada, pode-se erroneamente atribuir uma parte significativa da resposta ao campo elétrico aplicado a esses mecanismos de perda, em vez de uma polarização real do material, levando a uma superestimação da constante dielétrica.

A constante dielétrica das amostras, como ilustrado nas Figuras 5.19.a e 5.19.c, mantém um comportamento constante em função da frequência, mesmo após o processo de *annealing*.

Contudo, observa-se uma diminuição notável nos valores da constante dielétrica para todas as amostras, conforme indicado na Tabela 5.10. Conforme os resultados de Mössbauer, não existem evidências da presença de íons Fe^{2+} nas amostras cerâmicas, sugerindo que o processo de *Spark Plasma Sintering* não foi responsável pela criação de vacâncias de oxigênio em quantidade suficiente para alterar a valência dos íons de ferro. A redução da constante dielétrica nas amostras do estágio *annealing* pode ser atribuída ao relaxamento e eventual eliminação de parte dos defeitos. Essa hipótese é reforçada pelos dados da análise estrutural, que indicam uma ligeira redução do *micro-strain* em todas as amostras cerâmicas entre os estágios SPS e *annealing*.

Para melhor investigar as propriedades dielétricas do material, para as amostras cerâmicas de BiFeO_3 , a técnica de espectroscopia de impedância em função da temperatura foi utilizada e os resultados são apresentados na Figura 5.20.

Em temperaturas elevadas, tanto a constante dielétrica (ϵ') quanto a tangente de perda ($\tan \delta$) aumentam de forma acentuada, o que é evidência de uma contribuição de Maxwell-Wagner à permissividade em virtude do aumento da condutividade com a temperatura. De fato, esse comportamento já foi relatado anteriormente para monocristais [198, 199] e cerâmicas [199, 200] de BFO. No entanto, em nossas amostras, o degrau de relaxamento de Maxwell-Wagner ocorre a temperaturas mais elevadas em comparação com os dados previamente publicados, evidenciando a alta resistividade dessas amostras. É amplamente reconhecido que uma condutividade decrescente desloca o degrau de relaxamento de Maxwell-Wagner em direção a temperaturas mais elevadas [201].

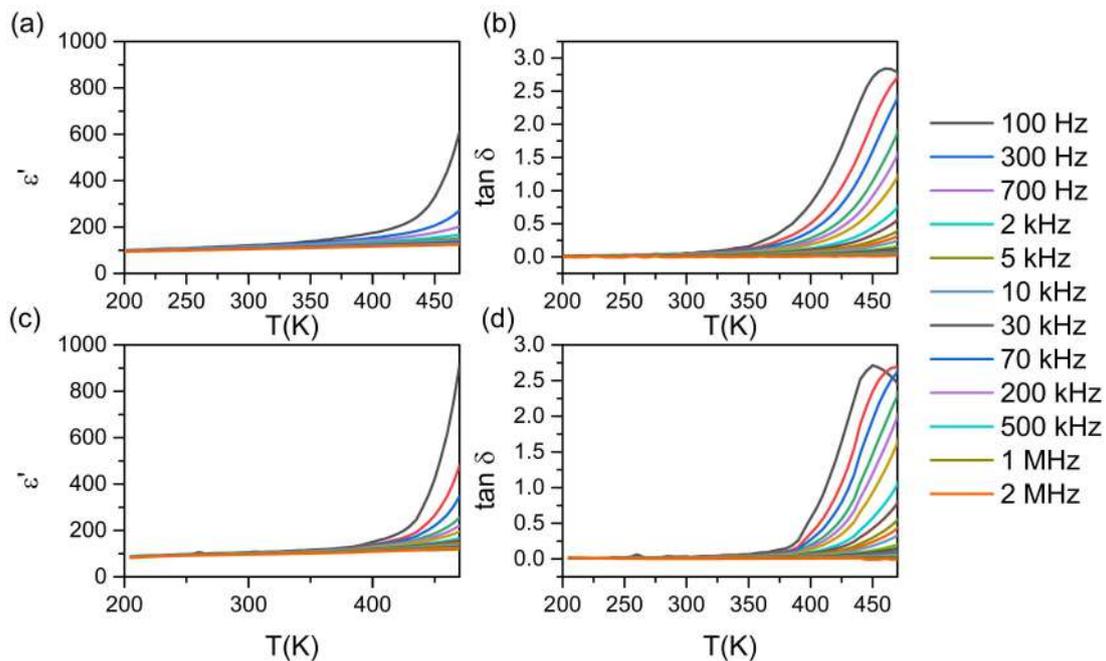


FIGURA 5.20: Constante dielétrica para as amostras de BiFeO_3 no estágio SPS (a) e *annealing* (c) e tangente de perda para as amostras de BiFeO_3 no estágio SPS (b) e *annealing* (d), em função da temperatura e frequência.

Em altas frequências, a contribuição de Maxwell-Wagner diminui, permitindo a observação do comportamento intrínseco da constante dielétrica. A Figura 5.21 apresenta a parte real

da constante dielétrica de ambas as amostras medidas a 200 kHz em função da temperatura. Observa-se que ϵ' aumenta ligeiramente com a temperatura devido ao amolecimento dos fônons polares ao aquecer [200]. Para ambas as amostras, ϵ' apresenta valores entre 85 e 130 no intervalo de temperatura de 200 K a 470 K. Utilizando espectroscopia IR, Kamba et al. [200] determinaram que a permissividade estática intrínseca da ferrita de bismuto pode variar entre 25 e 35 no mesmo intervalo de temperatura. Medições de transmissão e mudança de fase na faixa de GHz fornecem um valor de 53 para a constante dielétrica à temperatura ambiente [198]. O fato de ϵ' na Figura 5.21 ser maior do que a constante dielétrica intrínseca estimada a partir de técnicas sem contato indica que a polarização de carga espacial ainda desempenha um papel crucial em nossas medições, mesmo nas frequências mais altas testadas.

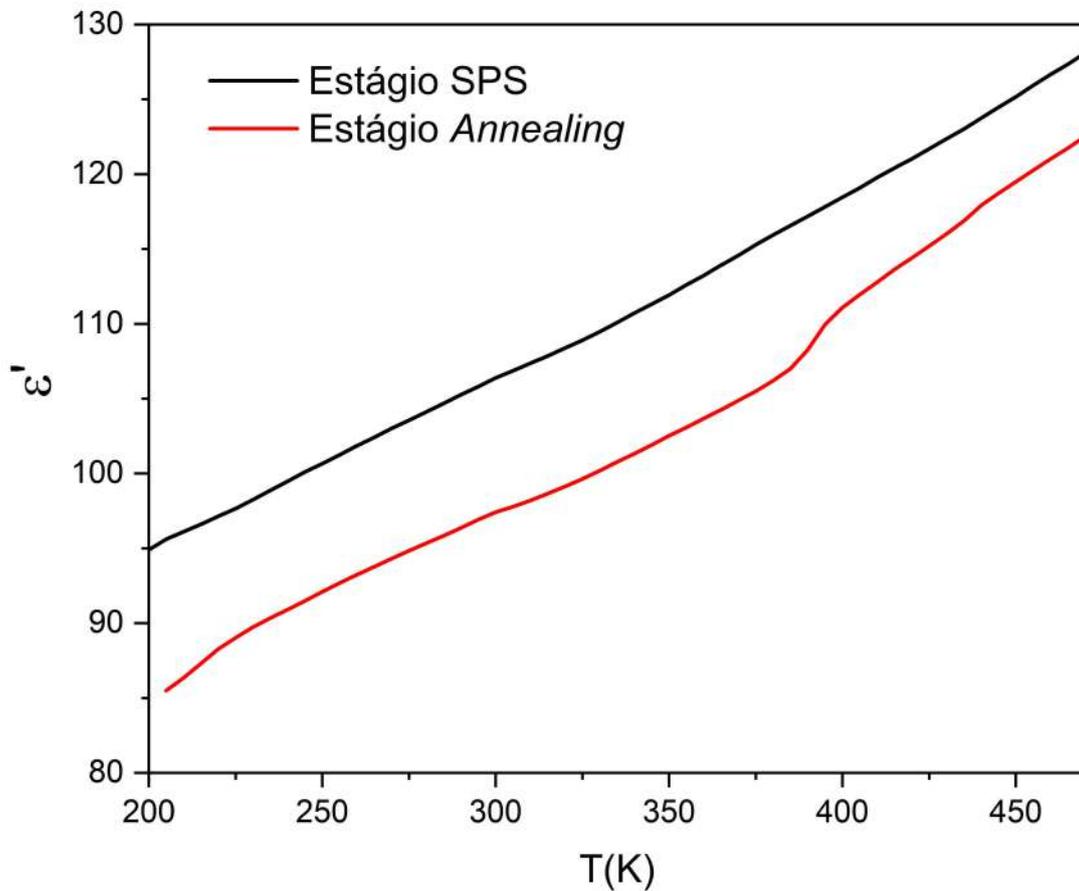


FIGURA 5.21: Constante dielétrica, em função da temperatura à 200 kHz, para as amostras de BiFeO_3 no estágio SPS (preto) e *annealing* (vermelho).

O processo de *annealing* reduz a condutividade elétrica, diminuindo a contribuição da polarização dos portadores de carga para a constante dielétrica. Como consequência, a amostra no estágio *annealing* exibe menor permissividade dielétrica. Uma pequena anomalia em torno de $T = 400 \text{ K}$ pode ser observada na constante dielétrica, apenas para a amostra no estágio *annealing*, que provavelmente é causada por mudanças no processo de condutividade desta amostra.

Gráficos simultâneos da Impedância complexa normalizada (Z''), constante dielétrica complexa (ϵ''), módulo elétrico complexo (M'') e tangente de perda ($\tan \delta$) são apresentados na Figura 5.22. O primeiro aspecto notável é a ausência de um pico em ϵ'' , indicando que a relaxação dielétrica observada não é de origem dipolar [202]. Na verdade, fenômenos de relaxação dipolar produziram picos em ambas os espectros ϵ'' e M'' , enquanto a relaxação da condutividade é caracterizada por um pico em M'' não acompanhado por um pico em ϵ'' [203]. Esta é outra evidência de que o comportamento dielétrico das amostras cerâmicas é determinado por portadores de carga. Também vale ressaltar que os picos Z'' e M'' estão parcialmente sobrepostos, indicando que a mobilidade dos portadores de carga possui caráter tanto localizado quanto de longo alcance [204].

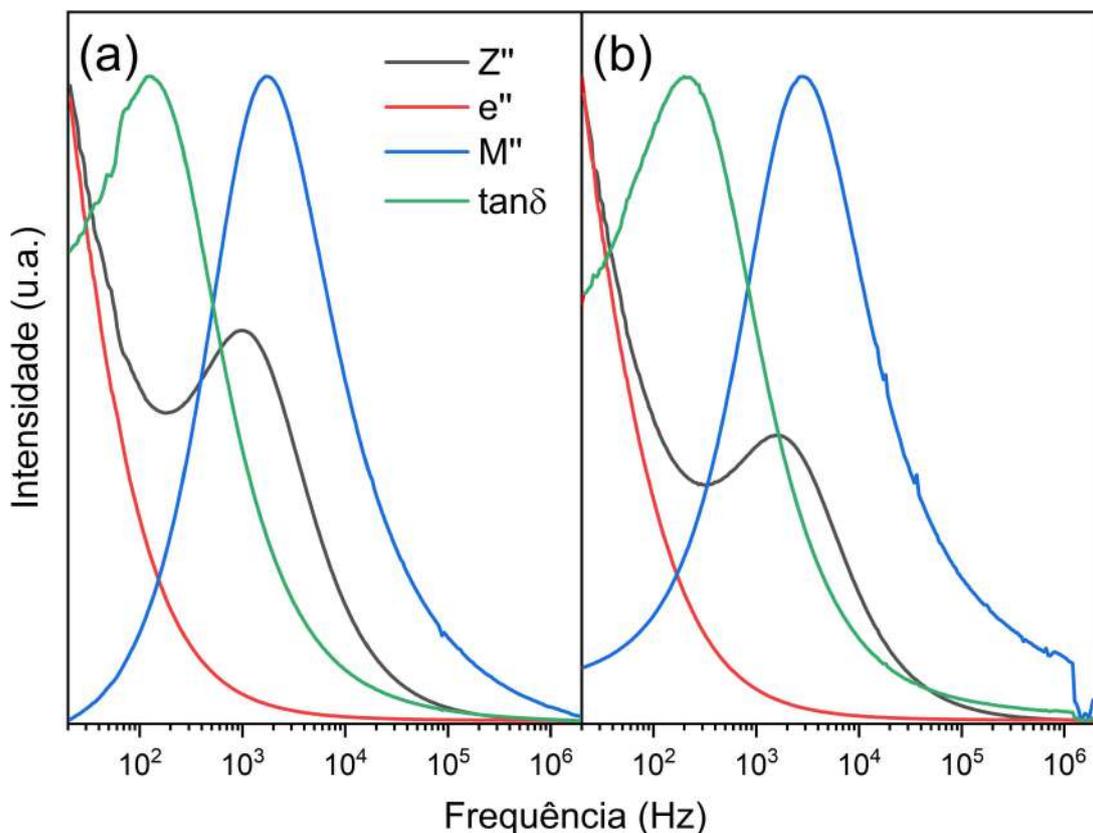


FIGURA 5.22: Impedância complexa normalizada (Z''), constante dielétrica complexa (ϵ''), módulo complexo (M'') e tangente de perda ($\tan \delta$) normalizada, em função da frequência para as amostras de BiFeO_3 no estágio SPS (a) e *annealing* (b). Todos os dados foram obtidos em 470 K.

Como visto na Seção 3.2.5 os gráficos de Cole-Cole permitem a identificação do mecanismo de condução. Gráficos de Cole-Cole com faixa de frequência variando de 80 Hz a 2 MHz são mostrados na Figura 5.23. Observe que, em baixas temperaturas (entre 210–300 K), as amostras mostram um comportamento altamente resistivo indicado por sua característica linear. Por volta de 350 K, um semicírculo começa a se formar em altas frequências, indicando a ativação de um mecanismo de condução. Em temperaturas ainda mais elevadas (cerca de 450–470 K), o primeiro

semicírculo é completamente formado e um segundo começa a se formar, indicando o início de um segundo mecanismo de condução.

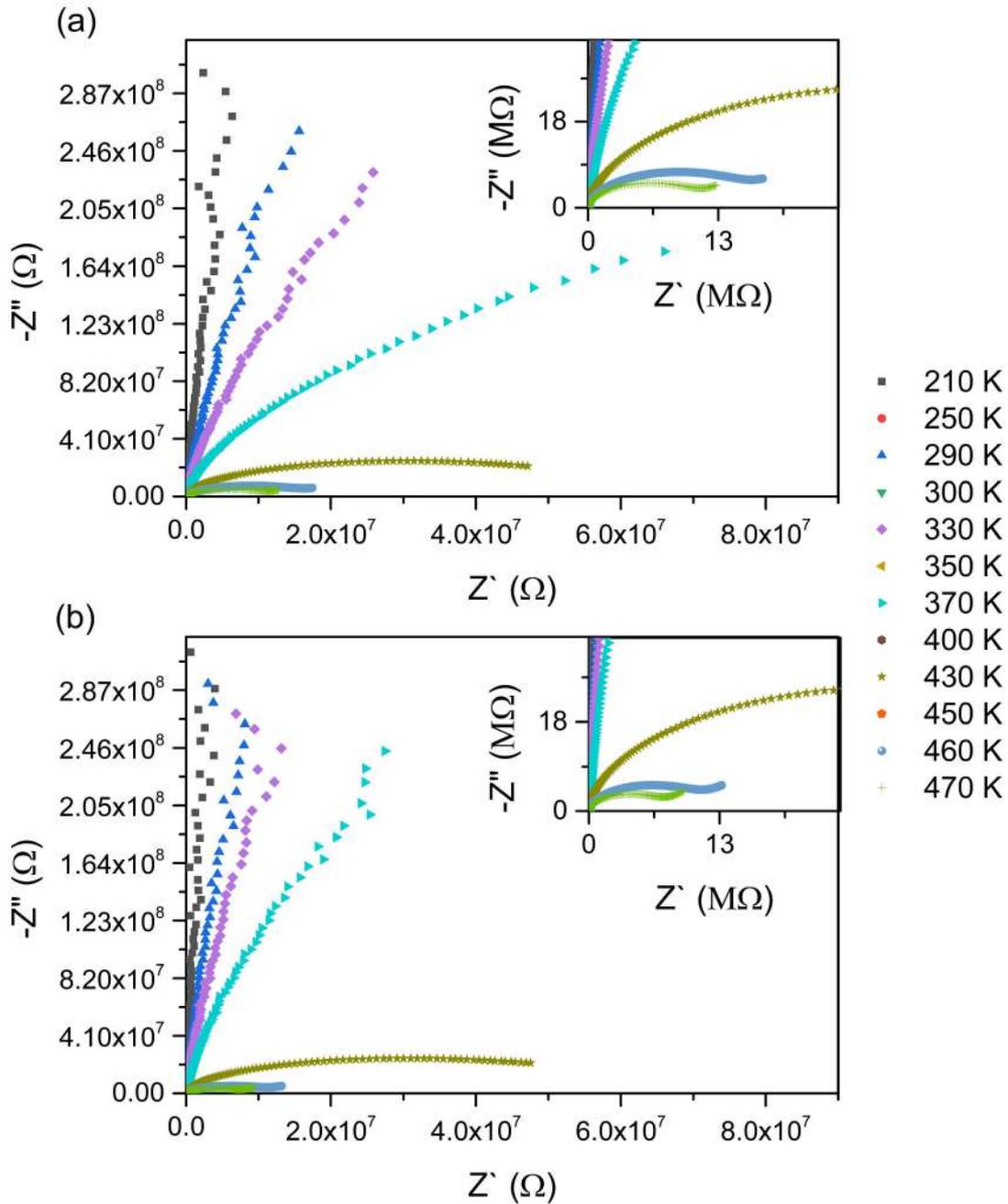


FIGURA 5.23: Gráficos de Cole-Cole, em diferentes temperaturas e frequências (entre 80 Hz e 2 MHz), para as amostras de BiFeO₃ do estágio SPS (a) e *annealing* (b). As inserções mostram uma visão ampliada das curvas de alta temperatura para suas respectivas amostras.

A Figura 5.24 apresenta o ajuste de Cole-Cole, à 470 K, para as amostras de BiFeO₃ dos

estágios SPS e *annealing*. É reportado que a deformação plástica geralmente causa um aumento na resistividade elétrica [205], que está diretamente relacionada ao raio dos semicírculos. A presença de defeitos na área de contorno de grão pode atuar como um obstáculo para os portadores de carga, conforme relatado por Prasad et al. [194], o que leva a um aumento ainda maior da resistividade da amostra. Na verdade, a amostra do estágio SPS (*annealing*), que apresenta níveis mais altos (mais baixos) de microdeformação, também mostra maior (menor) resistividade em temperaturas mais baixas (mais altas), conforme visto pelos ajustes de Cole-Cole, cujos parâmetros de ajuste estão listados na Tabela 5.11. Considerando que, após o processo de *annealing*, nenhuma mudança no comportamento magnético foi observado, essa diferença entre a resistividade das amostras pode ser explicada pelo relaxamento de defeitos, em altas temperaturas, que ocorre durante o processo de *annealing*, que pode ter causado a migração de defeitos internos [203], enquanto, em temperaturas mais baixas, a mobilidade dos defeitos é muito reduzida, melhorando a resistividade e, de fato, a amostra do estágio SPS, que possui maior *micro-strain*, apresenta maior resistividade.

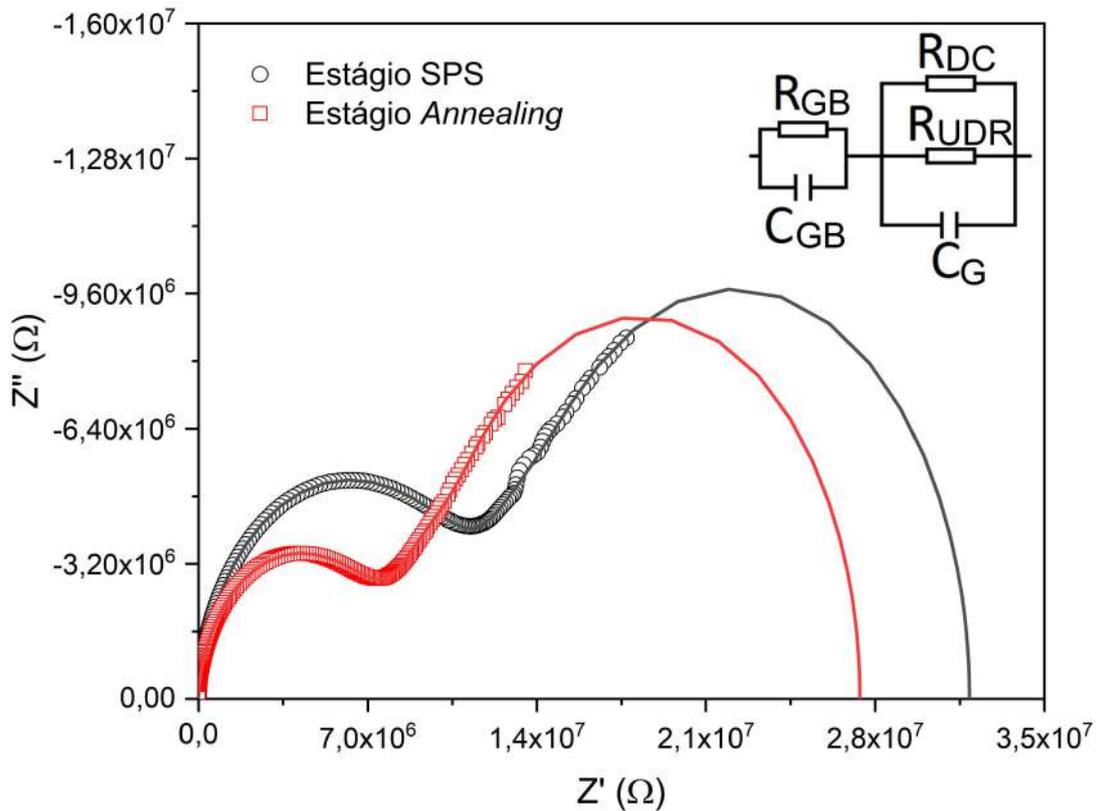


FIGURA 5.24: Gráfico de Cole-Cole, a 470 K, para a amostra de BiFeO_3 no estágio SPS (preto) e *annealing* (vermelho). Os símbolos abertos são dados experimentais; as linhas são os resultados dos ajustes obtidos usando o circuito equivalente mostrado na inserção.

Neste trabalho, as análises dielétricas em função da temperatura foram restritas às amostras de BiFeO_3 . Esta limitação representou uma importante etapa inicial na compreensão das propriedades dielétricas deste material. Contudo, é imperativo estender essas análises às demais

TABELA 5.11: Parâmetros Cole-Cole para todas as amostras: Resistência de Grão (R_G), Capacitância de Grão (C_G), Resistência de Contorno de Grão (R_{GB}) e Capacitância de Contorno de Grão (C_{GB}).

Estágio	R_G ($M\Omega$)	C_G ($10^{-12} F$)	R_{GB} ($M\Omega$)	C_{GB} ($10^{-10} F$)
SPS	12,7	8,32	19,1	6,91
<i>Annealing</i>	9,46	8,12	17,9	7,83

amostras para obter uma visão mais abrangente e detalhada. Infelizmente, devido a contratempos técnicos com o equipamento, não foi possível realizar essas análises adicionais no âmbito deste estudo. Portanto, a investigação das características dielétricas em função da temperatura das outras amostras constitui uma direção crucial para as pesquisas futuras. A realização dessas análises é fundamental não apenas para a compreensão completa das propriedades dielétricas do BFO e suas variantes dopadas, mas também para o avanço no desenvolvimento de aplicações práticas baseadas nesses materiais.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Esta tese apresentou um estudo detalhado sobre a nanoestruturação de amostras em pó de BFO (ferrita de bismuto) e BFO dopado, bem como suas implicações nas propriedades físicas e químicas desses materiais. Uma das descobertas mais significativas foi a manutenção da nanoestruturação nas amostras cerâmicas, um feito diretamente atribuído à técnica de Sinterização por *Spark Plasma* (SPS). Esta técnica não só preservou a nanoestruturação mas também introduziu níveis ainda mais altos de *micro-strain* nas amostras, que já eram significativamente elevados devido ao processo de criomoagem que foi previamente empregado. A nanoestruturação em conjunto com o *micro-strain* provaram ser fatores cruciais na determinação das propriedades magnéticas e elétricas dos materiais estudados.

Um aspecto notável deste estudo foi a predominância de amostras com baixa concentração de fases secundárias, um indicativo da eficácia das técnicas empregadas em todas as fases da preparação das amostras. Seguindo o descrito na literatura confirmamos que a nanoestruturação abaixo do tamanho do período da cicliode do BFO induz uma transição do comportamento magnético: de tipicamente antiferromagnético para ferromagnético fraco. Esta transição não foi evidente nas amostras que já apresentavam nanoestruturação no estágio de *fast-firing*, pois estas já exibiam características de ferromagnetismo fraco desde o início.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer foram cruciais para entender a composição química das amostras, eles indicam apenas a presença de Fe^{3+} , o que, por sua vez, indica que o processo de SPS não introduziu vacâncias de oxigênio significativas. Que é corroborado pelos resultados dielétricos, que revelaram um comportamento predominantemente resistivo das amostras, as quais apresentaram baixa tangente de perda.

Finalmente, os resultados estruturais evidenciaram que o processo de *annealing* promoveu um relaxamento dos defeitos, resultando em uma redução leve, mas significativa, do *micro-strain*. Este fenômeno teve um impacto profundo nos resultados dielétricos, reduzindo drasticamente a tangente de perda e, conseqüentemente, a constante dielétrica das amostras estudadas. Em suma, este trabalho oferece *insights* valiosos sobre o complexo interjogo entre as técnicas de nanoestruturação e suas influências nas propriedades magnéticas e dielétricas de amostras de BFO e BFO dopado, abrindo caminho para futuras investigações e aplicações práticas desses materiais.

Esta tese proporcionou uma investigação abrangente sobre a nanoestruturação de amostras em pó e em *bulk* de BFO e BFO dopado, destacando suas conseqüências nas propriedades físicas observadas. A pesquisa conduzida forneceu *insights* significativos, contudo, há oportunidades abertas para estudos futuros, os quais poderão aprofundar e expandir as compreensões obtidas. Entre as perspectivas de trabalhos futuros, destacam-se:

1. **Investigação de Estruturas Magnéticas:** Utilizar difração de nêutrons para investigar e possivelmente simular estruturas magnéticas. Ela permite uma análise detalhada, eliminando contribuições instrumentais, principalmente das propriedades magnéticas dos materiais, que não são acessíveis por técnicas como a difração de raios X. Implementar modelos de refinamento que considerem efeitos magnéticos pode revelar *insights* importantes sobre as interações e comportamentos internos de nossas amostras.
2. **Investigação Detalhada do Comportamento Magnético:** Examinar a possível existência de uma fase superparamagnética, sugerida pelo dubleto de Mössbauer observado no estágio de criomoagem, e sua possível presença, mesmo que em menor quantidade, nos demais estágios. Métodos como *field cooling* e *zero field cooling* (FC-ZFC) poderão ser utilizados para uma análise aprofundada das propriedades magnéticas e para investigar a natureza exata dessas fases.
3. **Estudo do Comportamento Dielétrico em Função da Temperatura:** Explorar como as características dielétricas das demais amostras variam com a temperatura. Este estudo é crucial para complementar a lacuna presente nesta tese e estudar o comportamento dielétrico que as amostras com diferentes dopagens tem sob diferentes condições térmicas, enriquecendo o conhecimento sobre suas aplicações práticas.
4. **Análise da Condutividade DC e Curvas de Polarização das Amostras Cerâmicas:** Investigar a polarização e a condutividade DC nas amostras de BFO para compreender melhor suas propriedades elétricas. A análise da condutividade DC e das curvas de polarização das amostras cerâmicas será fundamental para desvendar os mecanismos elétricos subjacentes, contribuindo para a discussão dos mecanismos de polarização presentes observados nas análises dielétricas.
5. **Microscopia de Varredura de Alta Resolução:** Utilizar técnicas de microscopia de alta resolução para estudar a dinâmica de defeitos durante os diferentes estágios de preparação das amostras. Esse estudo permitirá uma compreensão mais profunda das mudanças estruturais e das interações entre defeitos e propriedades materiais ao longo do processo de preparação, podendo até mesmo elucidar os mecanismos sugeridos nesse trabalho.

A realização destes estudos futuros não só ampliará o conhecimento atual sobre o BFO e suas variantes dopadas, mas também abrirá novos caminhos para aplicações práticas e avanços tecnológicos. A continuidade dessas pesquisas é essencial para a compreensão completa das propriedades físicas e para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas.

Apêndice A

Ajustes de Langevin

Neste apêndice, apresentamos detalhes gráficos dos ajustes de Langevin para todas as amostras em estudo. Cada figura ilustra a correspondência entre os dados experimentais e o modelo teórico de Langevin adotado, permitindo uma visão clara da adequação do modelo aos comportamentos magnéticos observados. Estes ajustes fornecem uma base quantitativa para a análise da magnetização em função do campo magnético para cada amostra e realçam as variações intrínsecas de cada uma. A compreensão visual destes ajustes é crucial para uma interpretação aprofundada dos resultados e para a validação da aplicabilidade do modelo de Langevin ao sistema em consideração. As figuras subsequentes exibem, para cada amostra, a comparação entre os dados medidos e os ajustes realizados.

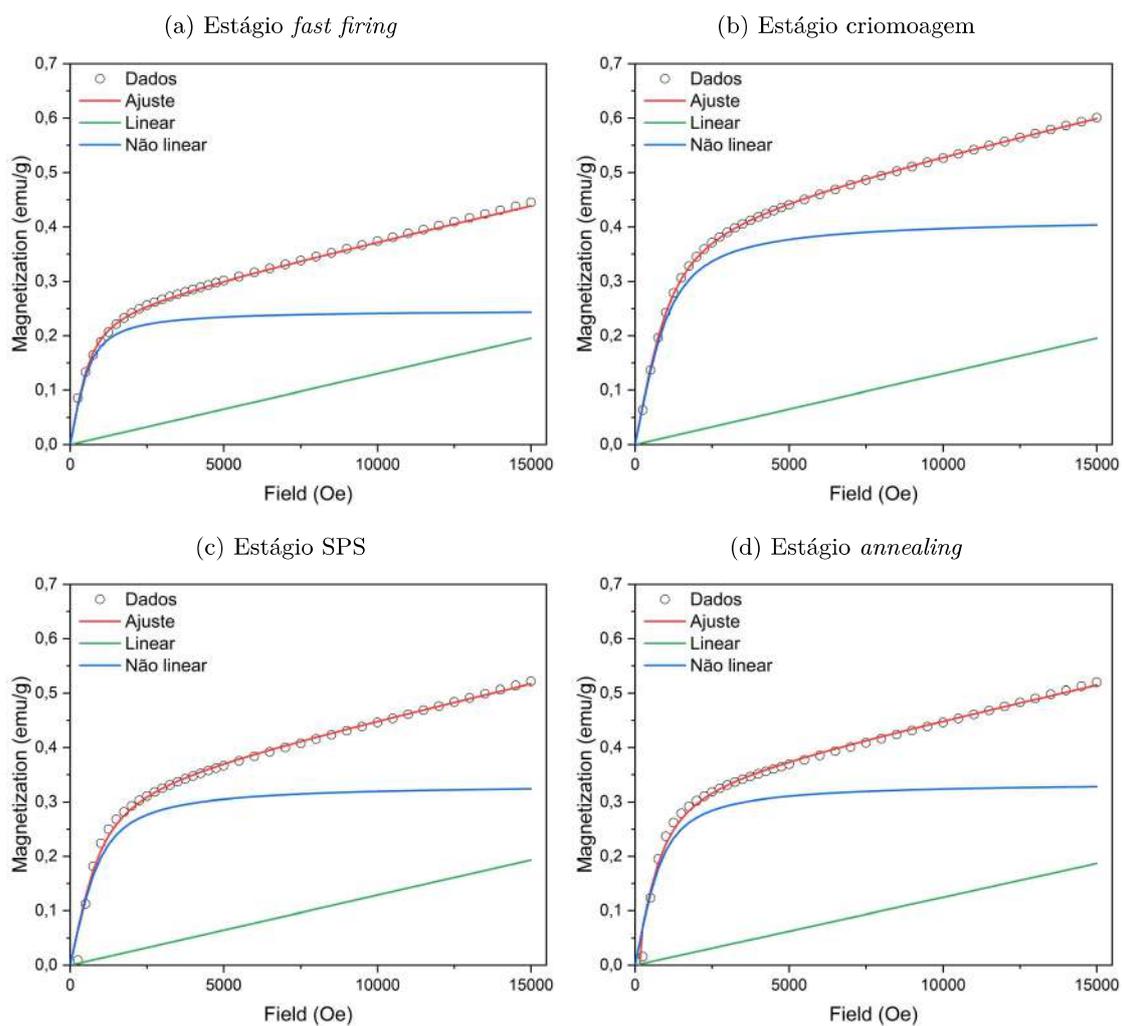


FIGURA A.1: Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{FeO}_3$.

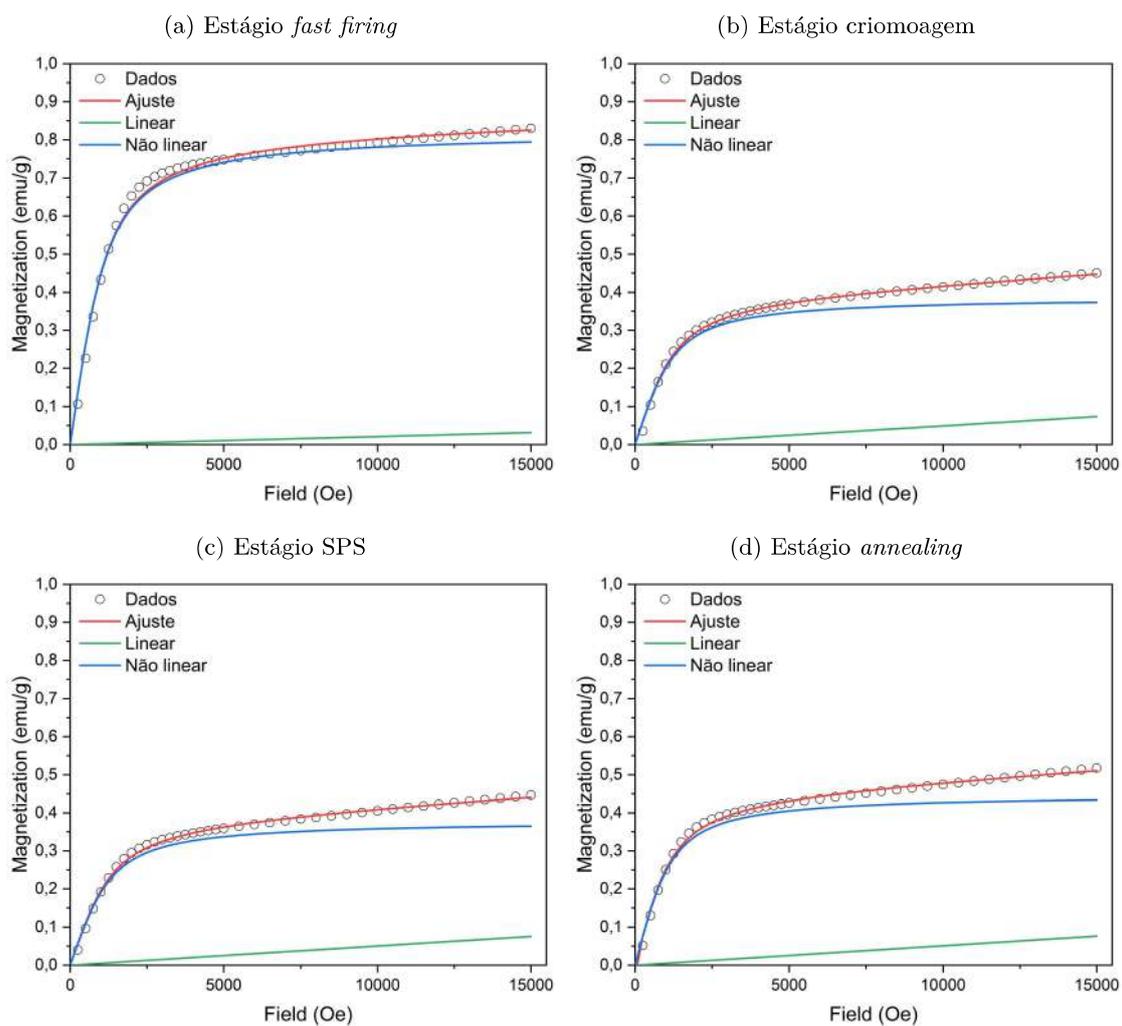


FIGURA A.2: Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$.

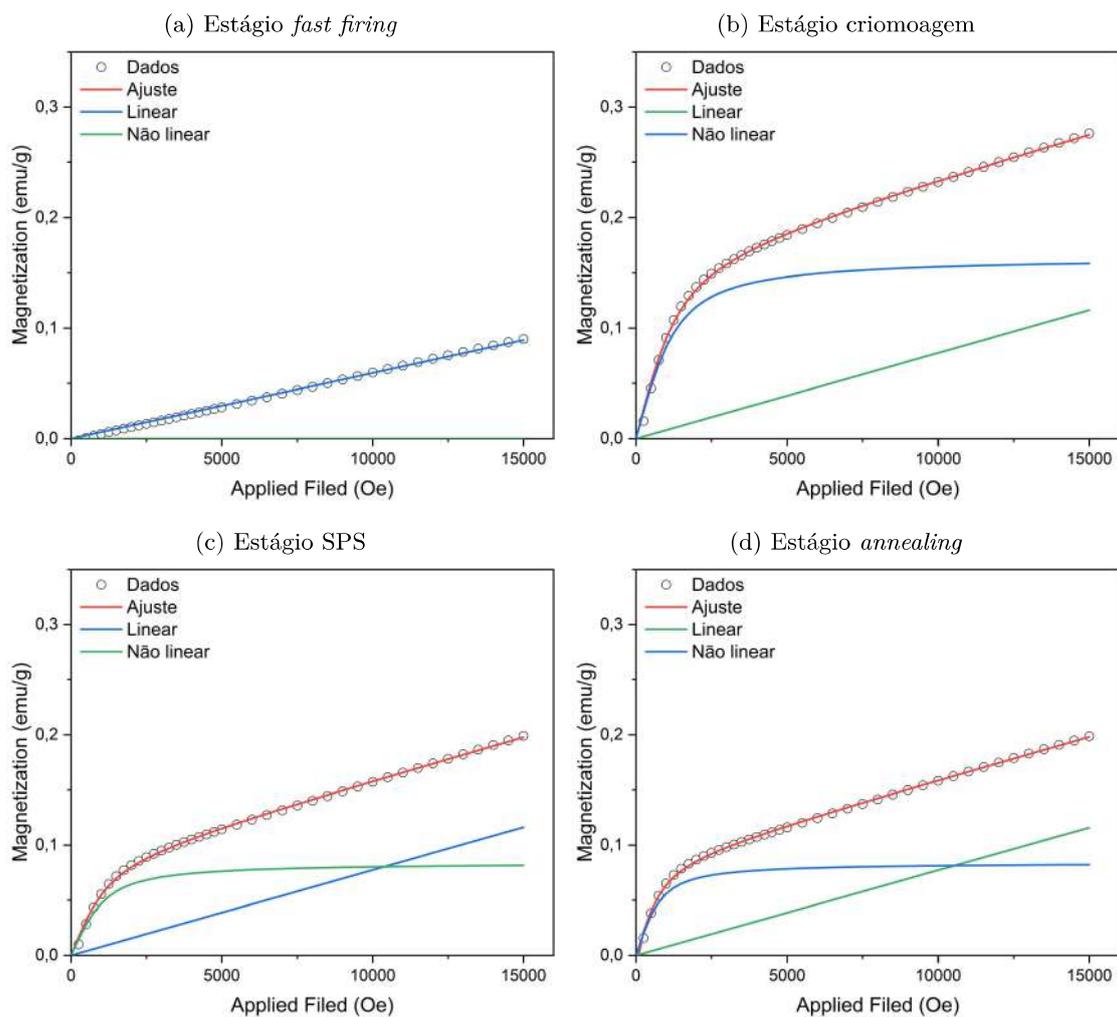


FIGURA A.3: Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{FeO}_3$.

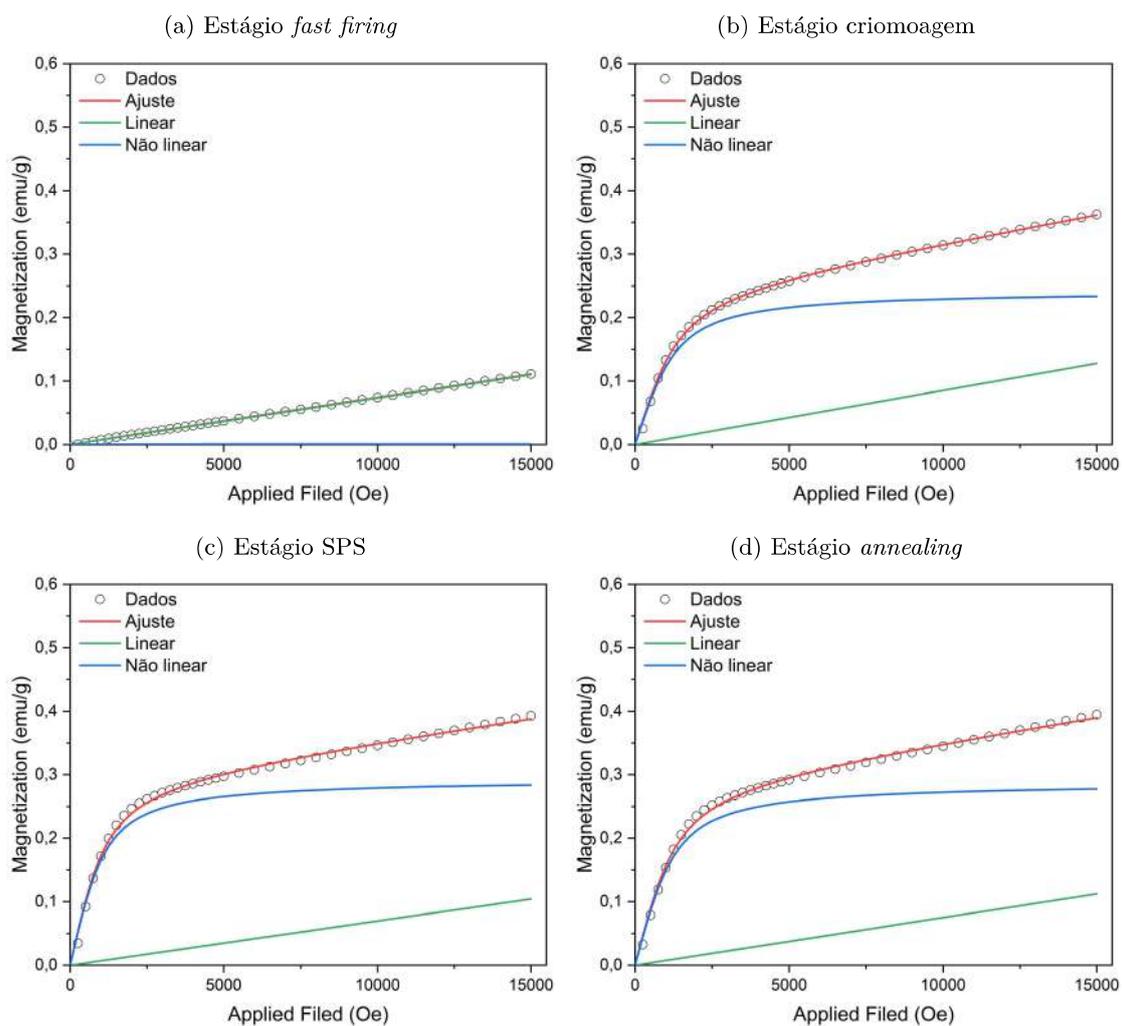


FIGURA A.4: Ajuste de Langevin para os diferentes estágios de preparação da amostra de $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{FeO}_3$.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Kimura, “Spiral magnets as magnetoelectrics,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 387–413, 2007.
- [2] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [3] R. L. Mössbauer, “Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation: A new principle yields gamma lines of extreme narrowness for measurements of unprecedented accuracy.” *Science*, vol. 137, no. 3532, pp. 731–738, 1962.
- [4] L. Eyges, “Physics of the Mössbauer effect,” *American Journal of Physics*, vol. 33, no. 10, pp. 790–802, 1965.
- [5] F. J. B. Dominic P. E. Dickson, *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005.
- [6] G. L. Saburo Nasu, Yutaka Yoshida, *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [7] N. N. Greenwood, *Mossbauer Spectroscopy*, 1st ed. Springer, 1971.
- [8] F. d. B. K.H.J Buschow, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed. Springer, 2003.
- [9] B. D. Cullity e C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [10] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, ser. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 2001.
- [11] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, ser. Pacific Basin Books. Edward Arnold, 1977.
- [12] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2010.
- [13] G. Catalan e J. F. Scott, “Physics and Applications of Bismuth Ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [14] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*. Oxford university press, 1961, no. 32.
- [15] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, ser. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 2000.

- [16] K. Buschow e F. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed. Springer, 2003.
- [17] F. Keffer, “Moriya interaction and the problem of the spin arrangements in β mns,” *Physical Review*, vol. 126, no. 3, p. 896, 1962.
- [18] S.-W. Cheong e M. Mostovoy, “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity,” *Nature materials*, vol. 6, no. 1, pp. 13–20, 2007.
- [19] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Physical review*, vol. 120, no. 1, p. 91, 1960.
- [20] C. Ederer e C. J. Fennie, “Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii-Moriya interaction: FeTiO_3 versus BiFeO_3 ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434219, 2008.
- [21] S. G. Bahoosh e J. M. Wesselinowa, “Origin of the different multiferroism in BiFeO_3 and GaFeO_3 ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 6, p. 063905, 2013.
- [22] O. G. de Oliveira, “Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$,” Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2020.
- [23] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Broken-Symmetry, and Correlated Systems*. Springer Science & Business Media, 2010, vol. 3.
- [24] K. Wang, J.-M. Liu, e Z. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009.
- [25] W. Eerenstein, N. Mathur, e J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [26] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect,” *Journal of physics D: applied physics*, vol. 38, no. 8, p. R123, 2005.
- [27] J. R. Teague, R. Gerson, e W. James, “Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ,” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [28] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, e E. Steichele, “Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, no. 23, pp. 4835–4846, aug 1982.
- [29] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, e S. Lee, “Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO_3 ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 43, p. 433202, 2014.
- [30] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, e L. Kępiński, “Characterization of BiFeO_3 nanopowder obtained by mechanochemical synthesis,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13–15, pp. 4399–4402, 2007.
- [31] K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano Jr, A. Düvel, M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn *et al.*, “Mechanosynthesized BiFeO_3 nanoparticles with highly reactive surface and enhanced magnetization,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 15, pp. 7209–7217, 2011.

- [32] Z. Dai e Y. Akishige, “Electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 44, p. 445403, 2010.
- [33] R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, e A. Sen, “Spark plasma sintering of BiFeO₃,” *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 3, pp. 555–559, 2009.
- [34] X. Wang, Y. Zhang, e Z. Wu, “Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy,” *Materials Letters*, vol. 64, no. 3, pp. 486–488, 2010.
- [35] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, e T. Grande, “Synthesis of BiFeO₃ by wet chemical methods,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3430–3434, 2007.
- [36] R. Palai, R. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. Clark, J. Robertson, S. Redfern, G. Catalan, e J. Scott, “Phase and-metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 1, 2008.
- [37] M. Valant, A.-K. Axelsson, e N. Alford, “Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 5431–5436, 2007.
- [38] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, e L. Fuentes, “BiFeO₃: a review on synthesis, doping and crystal structure,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [39] J. Dong, X. Zhang, Y. Wang, Y. Gong, P. An, H. Li, Z. Guo, X. Hao, Q. Jia, e D. Chen, “Local insight into the La-induced structural phase transition in multiferroic BiFeO₃ ceramics by x-ray absorption fine structure spectroscopy,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, no. 8, p. 085402, 2019.
- [40] D. Varshney, A. Kumar, e K. Verma, “Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of BiFeO₃ ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 33, pp. 8421–8426, 2011.
- [41] Y.-K. Jun, W.-T. Moon, C.-M. Chang, H.-S. Kim, H. S. Ryu, J. W. Kim, K. H. Kim, e S.-H. Hong, “Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multi-ferroic BiFeO₃ ceramics,” *Solid state communications*, vol. 135, no. 1-2, pp. 133–137, 2005.
- [42] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, e J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2005.
- [43] V. Palkar, D. C. Kundaliya, e S. Malik, “Effect of Mn substitution on magnetoelectric properties of bismuth ferrite system,” *Journal of applied physics*, vol. 93, no. 7, pp. 4337–4339, 2003.
- [44] F. Kubel e H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, 1990.

- [45] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, e O. Eriksson, “Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 22, p. 224412, 2006.
- [46] O. Diéguez, O. González-Vázquez, J. C. Wojdeł, e J. Íñiguez, “First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 9, p. 094105, 2011.
- [47] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, 1926.
- [48] M. Čebela, D. Zagorac, K. Batalović, J. Radaković, B. Stojadinović, V. Spasojević, e R. Hercigonja, “BiFeO₃ perovskites: a multidisciplinary approach to multiferroics,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 1256–1264, 2017.
- [49] J. Neaton, C. Ederer, U. Waghmare, N. Spaldin, e K. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 1, p. 014113, 2005.
- [50] T. Choi, S. Lee, Y. Choi, V. Kiryukhin, e S.-W. Cheong, “Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃,” *Science*, vol. 324, no. 5923, pp. 63–66, 2009.
- [51] J. Gebhardt e A. M. Rappe, “Doping of BiFeO₃: A comprehensive study on substitutional doping,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 12, p. 125202, 2018.
- [52] D. Kothari, V. R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, A. Banerjee, S. Gupta, e A. Awasthi, “Multiferroic properties of polycrystalline Bi_{1-x}Ca_xFeO₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 20, p. 202505, 2007.
- [53] S. Singh, K. Maruyama, e H. Ishiwara, “Reduced leakage current in La and Ni codoped BiFeO₃ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 11, p. 112913, 2007.
- [54] V. Khomchenko, D. Kiselev, J. Vieira, A. Kholkin, M. Sá, e Y. Pogorelov, “Synthesis and multiferroic properties of Bi_{0.8}A_{0.2}FeO₃ (A= Ca, Sr, Pb) ceramics,” *Applied physics letters*, vol. 90, no. 24, p. 242901, 2007.
- [55] V. Singh, A. Garg, e D. Agrawal, “Structural changes in chemical solution deposited lanthanum doped bismuth ferrite thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 15, p. 152905, 2008.
- [56] Z. Cheng, X. Wang, H. Kimura, K. Ozawa, e S. Dou, “La and Nb codoped BiFeO₃ multiferroic thin films on LaNiO₃/Si and IrO₂/Si substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 9, p. 092902, 2008.
- [57] T. Kawae, Y. Terauchi, H. Tsuda, M. Kumeda, e A. Morimoto, “Improved leakage and ferroelectric properties of Mn and Ti codoped BiFeO₃ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 11, p. 112904, 2009.
- [58] Y. Wang e C.-W. Nan, “Enhanced ferroelectricity in Ti-doped multiferroic BiFeO₃ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 5, p. 052903, 2006.
- [59] M. Ramazanoglu, I. W. Ratcliff, Y. Choi, S. Lee, S.-W. Cheong, e V. Kiryukhin, “Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 17, p. 174434, 2011.

- [60] S. Acharya, S. Sutradhar, J. Mandal, K. Mukhopadhyay, A. Deb, e P. Chakrabarti, “Sol-gel derived nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ and R³⁺ (R= Er and Tm) doped therein: Magnetic phase transitions and enhancement of magnetic properties,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 324, no. 24, pp. 4209–4218, 2012.
- [61] I. Sosnowska e A. Zvezdin, “Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO₃,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 140, pp. 167–168, 1995.
- [62] E. A. Volnistem, J. M. Leonardo, V. S. Silva, D. M. Silva, G. S. Dias, L. F. Cótica, e I. A. Santos, “Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO₃ nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain,” *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.
- [63] G. Dias, E. Volnistem, J. Leonardo, D. Silva, L. Cótica, I. Santos, e D. Garcia, “On the unusual magnetic response of cryomilled BiFeO₃ polycrystals,” *Ferroelectrics*, vol. 534, no. 1, pp. 146–151, 2018.
- [64] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue *et al.*, “Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- [65] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, e S. S. Wong, “Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles,” *Nano letters*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, 2007.
- [66] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K. Andersen, e I. Troyanchuk, “Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese,” *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1, pp. s1040–s1042, 2002.
- [67] C. Ederer e N. A. Spaldin, “Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 6, p. 060401, 2005.
- [68] J. Zhang, X. Lu, J. Zhou, H. Sun, J. Su, C. Ju, F. Huang, e J. Zhu, “Origin of magnetic anisotropy and spiral spin order in multiferroic BiFeO₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 24, p. 242413, 2012.
- [69] J. Wei, R. Haumont, R. Jarrier, P. Berhtet, e B. Dkhil, “Nonmagnetic Fe-site doping of BiFeO₃ multiferroic ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 10, p. 102509, 2010.
- [70] Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, e M. Xu, “The magnetic properties of Bi(Fe_{0.95}Co_{0.05})O₃ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 11, p. 112510, 2009.
- [71] Y. Wang, Q.-h. Jiang, H.-c. He, e C.-W. Nan, “Multiferroic BiFeO₃ thin films prepared via a simple sol-gel method,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 14, p. 142503, 2006.
- [72] M. Kumar e K. Yadav, “Rapid liquid phase sintered Mn doped BiFeO₃ ceramics with enhanced polarization and weak magnetization,” *Applied physics letters*, vol. 91, no. 24, p. 242901, 2007.
- [73] S. Shannigrahi, A. Huang, N. Chandrasekhar, D. Tripathy, e A. Adeyeye, “Sc modified multiferroic BiFeO₃ thin films prepared through a sol-gel process,” *Applied physics letters*, vol. 90, no. 2, p. 022901, 2007.

- [74] S.-T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu, C.-L. Du, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, Y.-Y. Zhu, N.-B. Ming, e X. Pan, “Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 16, p. 162901, 2006.
- [75] Z. Yan, K. Wang, J. Qu, Y. Wang, Z. Song, e S. Feng, “Processing and properties of Yb-doped BiFeO_3 ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 8, p. 082906, 2007.
- [76] S. Karimi, I. Reaney, I. Levin, e I. Sterianou, “Nd-doped BiFeO_3 ceramics with antipolar order,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 11, p. 112903, 2009.
- [77] V. Khomchenko, V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D. Kiselev, I. Bdikin, J. Vieira, e A. Kholkin, “Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 ,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 17, pp. 5137–5145, 2009.
- [78] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, e Z. Wang, “Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 ,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 507, no. 1, pp. 157–161, 2010.
- [79] J. Bielecki, P. Svedlindh, D. T. Tibebe, S. Cai, S.-G. Eriksson, L. Börjesson, e C. S. Knee, “Structural and magnetic properties of isovalently substituted multiferroic BiFeO_3 : insights from Raman spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 18, p. 184422, 2012.
- [80] D. C. Arnold, “Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: A review,” *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 62, no. 1, pp. 62–82, 2015.
- [81] S. Sharma, J. Siqueiros, e O. R. Herrera, “Structural, dielectric, ferroelectric and optical properties of Er doped BiFeO_3 nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 156979, 2021.
- [82] H.-F. Zhou, Z.-L. Hou, L.-B. Kong, H.-B. Jin, M.-S. Cao, e X. Qi, “Enhanced magnetization and improved leakage in Er-doped BiFeO_3 nanoparticles,” *physica status solidi (a)*, vol. 210, no. 4, pp. 809–813, 2013.
- [83] P. Trivedi, S. Katba, S. Jethva, M. Udeshi, B. Vyas, M. Vagadia, S. Gautam, K. Chae, K. Asokan, e D. Kuberkar, “Modifications in the electronic structure of rare-earth doped BiFeO_3 multiferroic,” *Solid State Communications*, vol. 222, pp. 5–8, 2015.
- [84] C. Kittel, P. McEuen, e P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1996, vol. 8.
- [85] D. P. Dutta, B. P. Mandal, R. Naik, G. Lawes, e A. K. Tyagi, “Magnetic, ferroelectric, and magnetocapacitive properties of sonochemically synthesized Sc-doped BiFeO_3 nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 5, pp. 2382–2389, 2013.
- [86] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, J. M. Criado, J. R. de Paz, R. Sáez-Puche, N. Masó, e A. R. West, “Single phase, electrically insulating, multiferroic La-substituted BiFeO_3 prepared by mechanosynthesis,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 39, pp. 8398–8411, 2014.

- [87] A. Zalesskii, A. Frolov, T. Khimich, e A. Bush, “Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ system studied using 57 Fe NMR,” *Physics of the Solid State*, vol. 45, no. 1, pp. 141–145, 2003.
- [88] A. Amirov, I. Kamilov, A. Batdalov, I. Verbenko, O. Razumovskaya, L. Reznichenko, e L. Shilkina, “Magnetoelectric interactions in BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{FeO}_3$, and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ multiferroics,” *Technical Physics Letters*, vol. 34, no. 9, pp. 760–762, 2008.
- [89] A. Amirov, A. Batdalov, S. Kallaev, Z. Omarov, I. Verbenko, O. Razumovskaya, L. Reznichenko, e L. Shilkina, “Specific features of the thermal, magnetic, and dielectric properties of multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$,” *Physics of the Solid State*, vol. 51, no. 6, pp. 1189–1192, 2009.
- [90] Z. Cheng, A. Li, X. Wang, S. X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S. Zhang, e T. R. Shroud, “Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E507, 2008.
- [91] Y. Ding, T.-H. Wang, W.-C. Yang, T.-C. Lin, C.-S. Tu, Y.-D. Yao, e K.-T. Wu, “Magnetization, magnetoelectric effect, and structure transition in BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ multiferroic ceramics,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 47, no. 3, pp. 513–516, 2011.
- [92] V. Khomchenko, I. Troyanchuk, M. Bushinsky, O. Mantyskaya, V. Sikolenko, e J. Paixao, “Structural phase evolution in $\text{Bi}_{7/8}\text{Ln}_{1/8}\text{FeO}_3$ (Ln=La-Dy) series,” *Materials Letters*, vol. 65, no. 12, pp. 1970–1972, 2011.
- [93] C. Lan, Y. Jiang, e S. Yang, “Magnetic properties of La and (La, Zr) doped BiFeO_3 ceramics,” *Journal of materials science*, vol. 46, no. 3, pp. 734–738, 2011.
- [94] C.-S. Tu, Y. Ding, W.-C. Yang, T. Wang, R. Chien, V. H. Schmidt, Y. Yao, e K. Wu, “Dielectric permittivity and magnetoelectric coupling in multiferroic BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ceramics,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 47, no. 10, pp. 3343–3346, 2011.
- [95] C. Wu, J. Wei, e F. Kong, “Effect of rare earth dopants on the morphologies and photocatalytic activities of BiFeO_3 microcrystallites,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, no. 5, pp. 1530–1535, 2013.
- [96] X. Yan, J. Chen, Y. Qi, J. Cheng, e Z. Meng, “Hydrothermal synthesis and characterization of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ crystallites,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 2, pp. 265–269, 2010.
- [97] R. Sæterli, S. M. Selbach, P. Ravindran, T. Grande, e R. Holmestad, “Electronic structure of multiferroic BiFeO_3 and related compounds: electron energy loss spectroscopy and density functional study,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 6, p. 064102, 2010.
- [98] M. Hojamberdiev, Y. Xu, F. Wang, W. Liu, e J. Wang, “La-modification of multiferroic BiFeO_3 by hydrothermal method at low temperature,” *Inorganic Materials*, vol. 45, no. 10, pp. 1183–1187, 2009.

- [99] J.-H. Lee, H. J. Choi, D. Lee, M. G. Kim, C. W. Bark, S. Ryu, M.-A. Oak, e H. M. Jang, "Variations of ferroelectric off-centering distortion and 3d-4p orbital mixing in La-doped BiFeO₃ multiferroics," *Physical Review B*, vol. 82, no. 4, p. 045113, 2010.
- [100] D. García-Zaleta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Dominguez-Crespo, J. Matutes-Aquino, A. González, e M. Villafuerte-Castrejón, "Solid solutions of La-doped BiFeO₃ obtained by the Pechini method with improvement in their properties," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 9225–9233, 2014.
- [101] S. Das, R. Choudhary, P. Bhattacharya, R. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, e M. Seehra, "Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics," *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 3, p. 034104, 2007.
- [102] V. James, P. P. Rao, S. Sameera, e S. Divya, "Multiferroic based reddish brown pigments: Bi_{1-x}M_xFeO₃ (M=Y and La) for coloring applications," *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 2229–2235, 2014.
- [103] Y. Yoneda, K. Yoshii, H. Saitoh, e J. Mizuki, "Magnetic and ferroelectric properties of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃," *Ferroelectrics*, vol. 348, no. 1, pp. 33–37, 2007.
- [104] K. Sen, K. Singh, A. Gautam, e M. Singh, "Dispersion studies of La substitution on dielectric and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ ceramic," *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 243–249, 2012.
- [105] Z. Chen, Y. Li, Y. Wu, e J. Hu, "Hydrothermal synthesis and mechanism and property study of La-doped BiFeO₃ crystallites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, no. 7, pp. 1402–1408, 2012.
- [106] Y. Du, Z. X. Cheng, M. Shahbazi, E. W. Collings, S. X. Dou, e X. L. Wang, "Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO₃ by hydrothermal synthesis," *Journal of alloys and compounds*, vol. 490, no. 1-2, pp. 637–641, 2010.
- [107] Y. Yang, L. Yu-Long, Z. Ke, Z. Li-Yan, M. Shu-Yuan, L. Jie, e J. Yi-Jian, "Structural properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ studied by micro-Raman scattering," *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 3, p. 037802, 2010.
- [108] Z. Chen, J. Hu, Z. Lu, e X. He, "Low-temperature preparation of lanthanum-doped BiFeO₃ crystallites by a sol-gel-hydrothermal method," *Ceramics International*, vol. 37, no. 7, pp. 2359–2364, 2011.
- [109] D. Karpinsky, I. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, e A. Kholkin, "Evolution of crystal structure and ferroic properties of La-doped BiFeO₃ ceramics near the rhombohedral-orthorhombic phase boundary," *Journal of alloys and compounds*, vol. 555, pp. 101–107, 2013.
- [110] A. Z. Simões, F. G. Garcia, e C. dos Santos Riccardi, "Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 116, no. 2-3, pp. 305–309, 2009.
- [111] B. P. Reddy, M. C. Sekhar, B. P. Prakash, Y. Suh, e S.-H. Park, "Photocatalytic, magnetic, and electrochemical properties of La doped BiFeO₃ nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 44, no. 16, pp. 19 512–19 521, 2018.

- [112] L. Peng-Ting, L. Xiang, Z. Li, Y. Jin-Hua, C. Xing-Wang, W. Zhi-Hong, W. Yu-Chuan, e W. Guang-Heng, “La-doped BiFeO₃: Synthesis and multiferroic property study,” *Chinese Physics B*, vol. 23, no. 4, p. 047701, 2014.
- [113] K. Sen, S. Thakur, K. Singh, A. Gautam, e M. Singh, “Room-temperature magnetic studies of La-modified BiFeO₃ ceramic,” *Materials Letters*, vol. 65, no. 12, pp. 1963–1965, 2011.
- [114] Q.-H. Jiang, C.-W. Nan, e Z.-J. Shen, “Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 7, pp. 2123–2127, 2006.
- [115] Y.-H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.-W. Nan, L. Chen, e J. Yu, “Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping,” *Applied physics letters*, vol. 90, no. 17, p. 172507, 2007.
- [116] P. Suresh e S. Srinath, “Effect of La substitution on structure and magnetic properties of sol-gel prepared BiFeO₃,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, p. 17D920, 2013.
- [117] T. Wang, X.-L. Wang, S.-H. Song, e Q. Ma, “Effect of rare-earth Nd/Sm doping on the structural and multiferroic properties of BiFeO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 10, pp. 15 228–15 235, 2020.
- [118] W. S. Chang, C.-S. Tu, P.-Y. Chen, C.-S. Chen, C.-Y. Lin, K.-C. Feng, Y. L. Hsieh, e Y. H. Huang, “Effects of Fe 3d-O 2p and Bi 6sp-O 2p orbital hybridizations in Nd doped BiFeO₃ ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 710, pp. 670–679, 2017.
- [119] R. Mishra, D. K. Pradhan, R. Choudhary, e A. Banerjee, “Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 320, no. 21, pp. 2602–2607, 2008.
- [120] A. Gautam, K. Singh, K. Sen, R. Kotnala, e M. Singh, “Crystal structure and magnetic property of Nd doped BiFeO₃ nanocrytallites,” *Materials Letters*, vol. 65, no. 4, pp. 591–594, 2011.
- [121] G. Yuan, S. W. Or, J. Liu, e Z. Liu, “Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 5, p. 052905, 2006.
- [122] F. Mumtaz, S. Nasir, G. H. Jaffari, e S. I. Shah, “Chemical pressure exerted by rare earth substitution in BiFeO₃: Effect on crystal symmetry, band structure and magnetism,” *Journal of Alloys and Compounds*, p. 160178, 2021.
- [123] R. C. Oliveira, E. A. Volnistem, I. A. dos Santos, G. S. Dias, L. F. Cotica, J. A. Eiras, e D. Garcia, “Evidence of an unusual magnetic behavior at the morphotropic phase boundary of La doped BiFeO₃ ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 611, no. 1, pp. 93–100, 2023.
- [124] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in materials science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [125] M. Sopicka-lizer, “Introduction to mechanochemical processing,” in *High-Energy Ball Milling*. Elsevier, 2010, pp. 1–5.

- [126] P. Soni, *Mechanical alloying: fundamentals and applications*. Cambridge Int Science Publishing, 2000.
- [127] S. Kaloshkin, I. Tomilin, G. Andrianov, U. Baldokhin, e E. Shelekhov, “Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions,” in *Materials Science Forum*, vol. 235. Trans Tech Publ, 1997, pp. 565–570.
- [128] Z.-H. Chin e T. Perng, “Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying,” in *Materials Science Forum*, vol. 235. Trans Tech Publ, 1997, pp. 121–126.
- [129] M. Kis-Varga e D. L. Beke, “Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling,” in *Materials Science Forum*, vol. 225. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984-, 1996, pp. 465–470.
- [130] L. Hong, C. Bansal, e B. Fultz, “Steady state grain size and thermal stability of nanophase Ni₃Fe and Fe₃X (X= Si, Zn, Sn) synthesized by ball milling at elevated temperatures,” *Nanostructured materials*, vol. 4, no. 8, pp. 949–956, 1994.
- [131] J. S. Benjamin e T. Volin, “The mechanism of mechanical alloying,” *Metallurgical Transactions*, vol. 5, no. 8, pp. 1929–1934, 1974.
- [132] N. Kumar, K. Biswas, e R. K. Gupta, “Green synthesis of Ag nanoparticles in large quantity by cryomilling,” *RSC advances*, vol. 6, no. 112, pp. 111 380–111 388, 2016.
- [133] N. K. Katiyar, K. Biswas, e C. Tiwary, “Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials,” *International Materials Reviews*, pp. 1–40, 2020.
- [134] D. Witkin e E. J. Lavernia, “Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 1, pp. 1–60, 2006.
- [135] M. N. Guzik, K. M. Golasinski, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback, e S. Deledda, “Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 440–448, 2017.
- [136] F. A. Mohamed, “A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 14, pp. 4107–4119, 2003.
- [137] M. S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A. Caballero, e M. Villegas, “Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 16, pp. 3047–3053, 2011.
- [138] G. Dias, I. Catellani, L. Cótica, I. Santos, V. Freitas, e F. Yokaichiya, “Highly resistive fast-sintered BiFeO₃ ceramics,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, no. 1, pp. 43–49, 2016.
- [139] U. K. Chanda, “Effect of Processing, Dopant and Microwave Sintering on the Dielectric Properties of BiFeO₃ Ceramic,” Tese de Doutorado, 2013.
- [140] R. Tremblay e R. Angers, “Abnormal grain growth at the curie point during hot-pressing of iron,” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, pp. 2711–2712, 1972.
- [141] E. Hall, “The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results,” *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 64, no. 9, p. 747, 1951.

- [142] I. Kiyoshi, "Apparatus for electrically sintering discrete bodies," May 10 1966, uS Patent 3,250,892.
- [143] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, e G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 63, no. 4-6, pp. 127–287, 2009.
- [144] M. Nygren e Z. Shen, "On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering," *Solid state sciences*, vol. 5, no. 1, pp. 125–131, 2003.
- [145] P. Cavaliere, *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*, 1st ed. Springer International Publishing, 2019.
- [146] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, e M. Nygren, "Spark plasma sintering of alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 8, pp. 1921–1927, 2002.
- [147] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, e M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *Journal of materials science*, vol. 41, pp. 763–777, 2006.
- [148] W. J. do Nascimento, "Sinterização de cerâmicas multiferróicas nanoestruturadas de $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ e $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ via Spark Plasma Sintering SPS," Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [149] A. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination," *Physical review*, vol. 56, no. 10, p. 978, 1939.
- [150] V. Vlack e L. Hall, "Propriedades dos materiais cerâmicos," *Paulo, Brasil*, p. 220, 1973.
- [151] G. S. Dias, "Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização," Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [152] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. Cernicchiaro, e A. Y. Takeuchi, "Técnicas de magnetometria," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, 2000.
- [153] H. W. John Clarke, *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, 1st ed., ser. NATO ASI Series 329. Springer Netherlands, 1996.
- [154] C. D. (Ed), *Handbook of Superconducting Materials*, 2000, vol. volume 1.
- [155] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications," in *Modern aspects of electrochemistry*. Springer, 2002, pp. 143–248.
- [156] A. Bard, L. Faulkner, J. Leddy, e C. Zoski, "Electrochemical methods: fundamentals and applications, vol 2 John Wiley & Sons," *New York, NY.*, 1980.
- [157] J. R. M. Evgenij Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley-Interscience, 2005.
- [158] O. G. Martinsen e S. Grimnes, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*. Academic press, 08 2011.

- [159] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Wiley, 07 2012.
- [160] H. Sanabria e J. H. Miller, “Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions,” *Physical Review E*, vol. 74, 11 2006.
- [161] F. Freire e T. Andrade, “Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, 10 2016.
- [162] K. S. Cole e R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 341 to 351, 04 1941.
- [163] A. Lasia, “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications,” in *Modern Aspects of Electrochemistry*. Kluwer Academic Publishers, pp. 143–248.
- [164] E. A. Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas em nanopartículas do composto $BiFeO_3$,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- [165] R. C. Oliveira, E. A. Volnistem, E. A. Astrath, G. S. Dias, I. A. Santos, D. Garcia, e J. A. Eiras, “La doped $BiFeO_3$ ceramics synthesized under extreme conditions: Enhanced magnetic and dielectric properties,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 14, pp. 20 407–20 412, 2021.
- [166] B. H. Toby e R. B. Von Dreele, “Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, 2013.
- [167] J. Benjamin, “Mechanical alloying,” *Scientific American*, vol. 234, no. 5, pp. 40–49, 1976.
- [168] P. Sharma, S. Sharma, e D. Khanduja, “On the use of ball milling for the production of ceramic powders,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 30, no. 11, pp. 1370–1376, 2015.
- [169] R. C. Oliveira, “Estudo de cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ sintetizadas sob condições extremas,” Monografia de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2019.
- [170] S. Redfern, J. Walsh, S. Clark, G. Catalan, e J. Scott, “Structural origin of the metal-insulator transition of multiferroic $BiFeO_3$,” *arXiv preprint arXiv:0901.3748*, 2009.
- [171] J. E. Daniels, J. Jones, e T. R. Finlayson, “Characterization of domain structures from diffraction profiles in tetragonal ferroelastic ceramics,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 24, p. 5294, 2006.
- [172] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in materials science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [173] C. Tiwary, A. Verma, K. Biswas, A. K. Mondal, e K. Chattopadhyay, “Preparation of ultrafine CsCl crystallites by combined cryogenic and room temperature ball milling,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 8, pp. 3677–3686, 2011.

- [174] H.-J. Fecht, “Nanostructure formation by mechanical attrition,” *Nanostructured Materials*, vol. 6, no. 1-4, pp. 33–42, 1995.
- [175] B. Han, J. Ye, F. Tang, J. Schoenung, e E. Lavernia, “Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by cryomilling,” *Journal of materials science*, vol. 42, no. 5, pp. 1660–1672, 2007.
- [176] E. Lavernia, B. Han, e J. Schoenung, “Cryomilled nanostructured materials: Processing and properties,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 493, no. 1-2, pp. 207–214, 2008.
- [177] B. Feng, J. Wang, H. Du, X. Zang, T. Xiong *et al.*, “Modification of cryomilling process to tailor geometrical characteristics of nanostructured Al powder for cold spraying,” *Powder technology*, vol. 338, pp. 173–179, 2018.
- [178] E. A. Volnistem, L. Macková, R. F. Muniz, F. R. Estrada, S. M. de Nóbrega, G. S. Dias, V. F. Freitas, L. F. Cótica, e I. A. dos Santos, “On the effects of dislocations on the magnetism of BiFeO₃ nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161421, 2021.
- [179] P. Agrawal, M. Campanini, A. Rappe, S. Liu, V. Grillo, C. Hébert, R. Erni, D. Passerone, e M. D. Rossell, “Structure and properties of edge dislocations in BiFeO₃,” *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 3, p. 034410, 2019.
- [180] D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, N. V. Bulina, e B. B. Bokhonov, “Smaller crystallites in sintered materials? A discussion of the possible mechanisms of crystallite size refinement during pulsed electric current-assisted sintering,” *Materials Letters*, vol. 144, pp. 168–172, 2015.
- [181] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, e A. Govaert, “On the mossbauer parameters in BiFeO₃,” *Solid State Communications*, vol. 18, no. 5, pp. 645–646, 1976.
- [182] C. Blaauw e F. Van der Woude, “Magnetic and structural properties of BiFeO₃,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, no. 8, p. 1422, 1973.
- [183] P. Gütlich, C. Schröder, e V. Schünemann, “Mössbauer spectroscopy—an indispensable tool in solid state research,” *Spectroscopy Europe*, vol. 24, no. 4, p. 21, 2012.
- [184] R. M. Wentzcovitch, H. Hsu, e K. Umemoto, “First-principles studies of spin-state crossovers of iron in perovskite,” *European Journal of Mineralogy*, vol. 24, no. 5, pp. 851–862, 2012.
- [185] R. Kodama, “Magnetic nanoparticles,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 200, no. 1-3, pp. 359–372, 1999.
- [186] A. Stoneham, “Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 41, no. 1, p. 82, 1969.
- [187] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.-F. Marucco, e S. Fusil, “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 2, p. 024116, 2007.

- [188] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, e S. S. Wong, "Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles," *Nano letters*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, 2007.
- [189] L. Néel, "Super-antiferromagnétisme dans les grains fins," *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, vol. 253, no. 2, pp. 203–208, 1961.
- [190] L. Néel, "Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques," *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, vol. 252, no. 26, pp. 4075–4080, 1961.
- [191] R. C. O'handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- [192] G. C. Papaefthymiou, "Nanometer size clusters and particles: a comparative study of magnetic behavior," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, pp. E1227–E1229, 2004.
- [193] A. F. Manchón-Gordón, A. Perejón, E. Gil-González, M. Kowalczyk, P. E. Sánchez-Jiménez, e L. A. Pérez-Maqueda, "Low temperature magnetic transition of BiFeO₃ ceramics sintered by electric field-assisted methods: Flash and spark plasma sintering," *Materials*, vol. 16, no. 1, p. 189, 2022.
- [194] S. R. L. Prasad, G. Sreenivasulu, S. Roopas Kiran, M. Balasubramanian, B. Murty *et al.*, "Electrical and magnetic properties of nanocrystalline BiFeO₃ prepared by high energy ball milling and microwave sintering," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 5, pp. 4097–4102, 2011.
- [195] R. Gao, X. Qin, Q. Zhang, Z. Xu, Z. Wang, C. Fu, G. Chen, X. Deng, e W. Cai, "A comparative study of the dielectric, ferroelectric and anomalous magnetic properties of Mn_{0.5}Mg_{0.5}Fe₂O₄/Ba_{0.85}Sr_{0.2}Ti_{0.9}Zr_{0.10}O₃ composite ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 232, pp. 428–437, 2019.
- [196] G. G. Raju, *Dielectrics in electric fields: Tables, Atoms, and Molecules*. CRC press, 2017.
- [197] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.
- [198] J. Lu, A. Günther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V. Travkin, A. Mukhin, e A. Loidl, "On the room temperature multiferroic BiFeO₃: magnetic, dielectric and thermal properties," *The European Physical Journal B*, vol. 75, pp. 451–460, 2010.
- [199] S. Redfern, C. Wang, J. Hong, G. Catalan, e J. Scott, "Elastic and electrical anomalies at low-temperature phase transitions in BiFeO₃," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 45, p. 452205, 2008.
- [200] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, e J. Kreisel, "Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO₃ ceramics," *Physical Review B*, vol. 75, no. 2, p. 024403, 2007.
- [201] S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brize, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bouree, F. Porcher, e A. Loidl, "Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped CaCu₃Ti₄O₁₂," *The European Physical Journal B*, vol. 72, pp. 173–182, 2009.

-
- [202] A. K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solids,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, no. 14, p. R57, 1999.
- [203] Z. Basinski, J. Dugdale, e A. Howie, “The electrical resistivity of dislocations,” *Philosophical Magazine*, vol. 8, no. 96, pp. 1989–1997, 1963.
- [204] R. Gerhardt, “Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 12, pp. 1491–1506, 1994.
- [205] L. Silveira, G. Dias, L. Cotica, J. Eiras, D. Garcia, J. Sampaio, F. Yokaichiya, e I. Santos, “Charge carriers and small-polaron migration as the origin of intrinsic dielectric anomalies in multiferroic TbMnO_3 polycrystals,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 47, p. 475401, 2013.