



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

**Correlações entre densidade de
discordâncias de borda, tamanhos de
cristalito e magnetismo em nanopartículas
de BiFeO_3**

Acadêmico: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 19 de maio de 2023



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Tese de Doutorado

**Correlações entre densidade de
discordâncias de borda, tamanhos de
cristalito e magnetismo em nanopartículas
de BiFeO_3**

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

Candidato: Eduardo Azzolini Volnistem

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, 19 de maio de 2023

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

V928c

Volnistem, Eduardo Azzolini

Correlações entre densidade de discordâncias de borda, tamanhos de cristalito e magnetismo em nanopartículas de BiFeO₃ / Eduardo Azzolini Volnistem. -- Maringá, PR, 2022.

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

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.

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

1. Criomoagem. 2. BiFeO₃. 3. Nanomateriais. 4. Nanopartículas. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Dias, Gustavo Sanguino, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530

EDUARDO AZZOLINI VOLNITEM

**DISCORDÂNCIAS DE BORDA, TAMANHO DE CRISTALITO E
MAGNETISMO: UM ESTUDO EM NANOPARTÍCULAS DE BiFeO_3**

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

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

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

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

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vii
1 Fundamentação Teórica	1
1.1 Discordâncias	1
1.1.1 Propriedade das discordâncias	2
1.2 O composto BiFeO_3	5
1.2.1 Síntese do BiFeO_3	6
1.2.2 Estrutura cristalográfica do BiFeO_3	7
1.2.3 Propriedades elétricas do BiFeO_3	8
1.2.4 Propriedades magnéticas do BiFeO_3	9
1.2.5 Efeitos do tamanho no magnetismo em nanopartículas de BiFeO_3 .	11
1.2.6 Efeitos do <i>strain</i> no magnetismo em nanopartículas de BiFeO_3 . . .	15
1.3 Criomoagem	17
1.4 Determinação do tamanho de cristalito, microdeformações e densidade de discordância.	18
1.4.1 O método de Williamson-Hall	19
1.4.2 O método Williamson-Hall modificado	20
2 Materiais e Métodos	22
2.1 Síntese das nanopartículas de BiFeO_3	22
2.1.1 Moagem em altas-energias	22
2.1.2 Tratamento térmico	22
2.2 Criomoagem	22
2.3 Caracterizações estruturais	23
2.3.1 Difração de raios X	23
2.3.2 Determinação do tamanho de cristalito, <i>micro-strain</i> e densidade de discordâncias	23
2.3.3 Determinação das constantes elásticas	25
2.3.4 Espectroscopia Raman	25
2.4 Caracterizações microestruturais	25
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	25
2.4.2 Microscopia de força atômica	25
2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão	26
2.5 Caracterizações magnéticas	26
2.5.1 Magnetometria de amostra vibrante	26

2.5.2	Field cooling e zero field cooling (FC-ZFC)	26
2.5.3	Microscopia de força magnética	26
2.5.4	Espectroscopia mösbauer	26
Conclusões		27
2.6	Perspectivas	27
A Artigos publicados relacionados ao tema da tese		29
B Artigos publicados referentes a parcerias/colaborações durante o período do doutorado		30
Referências Bibliográficas		34

Lista de Figuras

1.1	Curva stress-strain para um material dúctil. As regiões nas quais ocorrem deformações elásticas e plásticas estão representadas e são separadas pelas linhas tracejadas horizontais.	2
1.2	Representação esquemática de (a) uma discordância de borda, (b) uma discordância do tipo parafuso e (c) discordância mista em um cristal com estrutura cúbica. Adaptado de [1]	4
1.3	Representação esquemática da sequência do deslocamento de uma discordância de borda em uma estrutura cristalina cúbica sob a aplicação de uma força T_x . Adaptado de [1]	4
1.4	Ilustração do circuito de Burger $S \rightarrow F$ em (a) um cristal contendo uma discordância de borda e (b) em um cristal perfeito. Adaptado de [2]	5
1.5	Diagrama de fases para o sistema pseudo-binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Adaptado de [3]	7
1.6	Cela unitária nas representações (a) romboedral, (b) hexagonal e (c) pseudo-cúbica. A direção [111] nas representações romboedral e pseudo-cúbica corresponde à direção [001] na representação hexagonal. As setas amarelas e azuis representam os deslocamentos dos cátion Bi e Fe, respectivamente. As setas verdes representam a rotação dos octaedros. Adaptado de [4]. . .	8
1.7	(a) Representação esquemática do ordenamento magnético tipo-G em um célula unitária cúbica. (b) Representação esquemática de dois momentos magnéticos rotacionados no plano (111) dando origem a um momento magnético resultante $\mathbf{M}$	9
1.8	Representação esquemática da estrutura cicloidial de spins para o BiFeO_3 . O vetor de polarização na direção $[111]_{\text{Romboedral}}$ é representado pela seta vermelha enquanto a o vetor de propagação da cicloide na direção $[10-1]_{\text{Romboedral}}$ é representado pela seta amarela. Adaptado de [5]	10
1.9	(A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de BiFeO_3 com diferentes tamanhos. Adaptado de [6]	11
1.10	(A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de BiFeO_3 com diferentes tamanhos. Adaptado de [7]	12
1.11	Magnetização em função da temperatura ($FC\text{-}ZFC$) com a aplicação de 1100 Oe para partículas de (a) 150 nm e (b) 54 nm. Adaptado de [8] . . .	13
1.12	Magnetização em função da temperatura ($FC\text{-}ZFC$) com a aplicação de 200 Oe para diferentes tamanhos de nanopartículas para as amostras de (a) Huang <i>et al.</i> e (b) Park <i>et al.</i> Adaptado de [6,7]	14
1.13	Espectros Mössbauer em função do tamanho para as amostras de (a) Castilho <i>et al.</i> [8] e (b) Park <i>et al.</i> [4]	15
1.14	Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall convencional [].	20

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Resumo

O controle das propriedades ferroelétricas em óxidos cerâmicos multiferroicos é de extrema importância para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Neste sentido, a introdução controlada de defeitos lineares, como as discordâncias de borda, tem se mostrado uma ferramenta útil no controle dessas propriedades, como magnetismo, ferroelétricidade e ferroelasticidade, em óxidos cerâmicos multifuncionais. A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um material multiferroico magnetoelétrico que apresenta ordenamentos antiferromagnético e ferroelétrico à temperatura ambiente, tornando-o uma excelente candidata para aplicações em spintrônica, produção de placas fotovoltaicas e fotocatalise, entre outras. Entretanto, a presença de uma cicloide incomensurável de spins, com periodicidade de 62 nm, resulta em um momento magnético nulo, impedindo a observação do efeito magnetoelétrico linear. O efeito do tamanho de partículas nas propriedades magnéticas do BiFeO_3 é relativamente bem estabelecido, atribuindo o surgimento de uma resposta ferromagnética fraca à quebra da cicloide em nanopartículas com tamanhos menores que 62 nm. No entanto, o efeito da densidade de discordâncias e, conseqüentemente, das microdeformações relativas (strain) é quase sempre ignorado nos estudos envolvendo nanopartículas. Nesta tese, nanopartículas de BiFeO_3 com diferentes tamanhos de cristalito, diferentes níveis de densidade de discordâncias (e de micro-strain) foram processadas por meio da criomoagem em altas energias. Os parâmetros de moagem foram ajustados para obtenção de amostras com tamanhos de cristalito variando de 106 nm até 23 nm, com densidades de discordâncias de $3,85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ até $1,70 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e níveis de microdeformações de 0,0004% até 1,2%. Os resultados demonstram que a criomoagem promove a nanoestruturação das amostras simultaneamente à introdução de defeitos lineares, como as discordâncias. Diversas mudanças estruturais, como a redução do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe e distorções do octaedro FeO_6 , fatores importantes para o magnetismo no BiFeO_3 , foram observadas. Além disso, uma melhora significativa das propriedades magnéticas do BiFeO_3 , como o aumento da magnetização em função do campo magnético aplicado (curvas $M \times H$) e a mudança na forma das curvas de $M \times H$, a evolução de uma resposta puramente antiferromagnética, característica do BiFeO_3 , para uma curva característica de um comportamento ferromagnético fraco. Tais mudanças foram atribuídas à uma combinação da presença de nanopartículas compostas por monodomínios magnéticos, partículas nanoestruturadas e a presença de spins descompensados ao longo

das linhas de discordância. Além disso, um comportamento tipicamente ferromagnético fraco, resultando em magnetizações de 0,58 emu/g a um campo magnético de 15 kOe, foi observado. A espectroscopia Mössbauer descarta a formação de íons Fe^{2+} e revela a presença de uma contribuição superparamagnética. Nesse contexto, o controle do tamanho de cristalito combinado com o de densidade de discordâncias é proposto como uma ferramenta útil para o controle das propriedades magnéticas do BiFeO_3 .

Palavras chave: BiFeO_3 , Discordâncias, Magnetismo, Nanopartículas.

Abstract

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

proposed as a powerful tool for tuning its magnetic properties.

Keywords: BiFeO₃, Dislocations, Magnetism, Nanoparticles.

Capítulo 1

Fundamentação Teórica

1.1 Discordâncias

A existência de defeitos lineares, ou seja, discordâncias, foi apontada inicialmente por inferência, devido às incoerências entre estudos teóricos sobre deformações plásticas em metais e os resultados experimentais obtidos a partir de 1934 [2]. Para uma melhor compreensão desse tipo de defeito, é importante uma breve introdução histórica desses eventos, para, a partir daí, avançarmos para definições mais concretas em relação às discordâncias. Como citado no capítulo 1 (Introdução), os estudos relacionados às deformações plásticas em metais se alavancaram na década de 1920 [9]. Em um desses estudos, Frankel, em 1926, calculou a tensão de cisalhamento necessária para mover todos os átomos de um plano atômico para um plano vizinho, de forma que a simetria se mantenha a mesma, conforme ilustrado na figura 1. De acordo com esses cálculos, a tensão de cisalhamento (τ) necessária para deslocar um plano de átomos sobre outro deveria ser de $\tau=G/30$, na qual G é o módulo de cisalhamento. Entretanto, a partir de 1934, as investigações experimentais conduzidas independentemente por Orowan [2], Polanyi [1] e Taylor [10], revelaram que os valores de τ variavam de 10^{-4} a $10^{-8}G$, sendo ordens de grandeza menores que o valor calculado por Frankel. Desta forma, formulou-se a hipótese de que um plano de átomos poderia se dar de forma, na qual, apenas uma parte desse plano se deslocaria. Uma representação desse deslocamento parcial é apresentada na figura 1.2. Essa hipótese deu origem à descoberta das discordâncias de borda (Edge dislocations), que futuramente foi confirmada, direta e indiretamente, por diversas técnicas experimentais. A partir daí, uma ampla e complexa teoria sobre discordâncias vem sendo desenvolvida. Como o objetivo do presente trabalho é explorar de forma experimental a introdução controlada de discordâncias, bem como sua correlação com alterações das propriedades físicas no $BiFeO_3$, iremos abordar e definir os conceitos relacionados às discordâncias de maneira qualitativa, com o propósito de fornecer uma base para a compreensão dos resultados a serem apresentados e discutidos no capítulo 4.

1.1.1 Propriedade das discordâncias

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

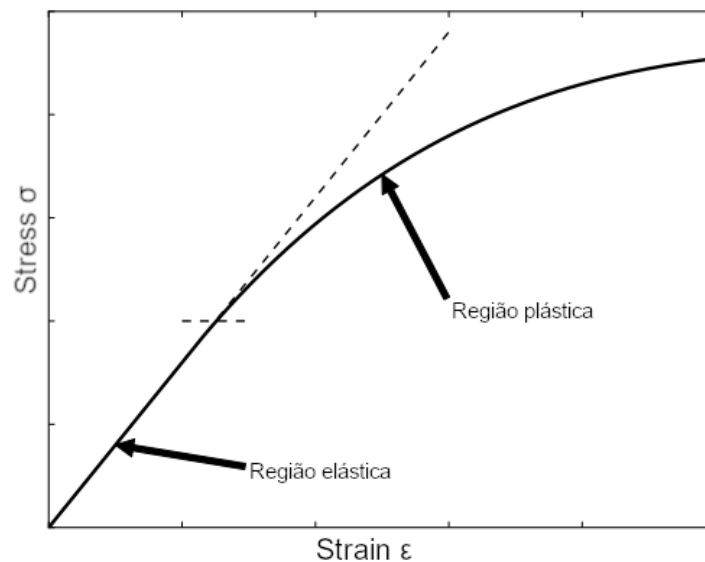


Figura 1.1: Curva stress-strain para um material dúctil. As regiões nas quais ocorrem deformações elásticas e plásticas estão representadas e são separadas pelas linhas tracejadas horizontais.

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

deformação plástica [2, 11].

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

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

Em geral, qualquer discordância pode ser associada a um vetor conhecido como vetor de Burgers ($\vec{b}$), uma "carga topológica" da discordância [1, 11]. O vetor de Burgers pode ser definido contornando a linha de discordância com um circuito de Burgers (setas pretas) como ilustrado na figura 1.4. De uma maneira prática, o vetor de Burgers é a diferença entre os circuitos de Burgers em um cristal contendo uma discordância e outro circuito considerando um cristal perfeito. O sinal do vetor de Burgers é arbitrário, a depender do sentido definido para a construção do circuito de Burgers. Desta forma, caso haja duas discordâncias próximas em sentidos opostos, o vetor de Burgers resultante será igual a zero.

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

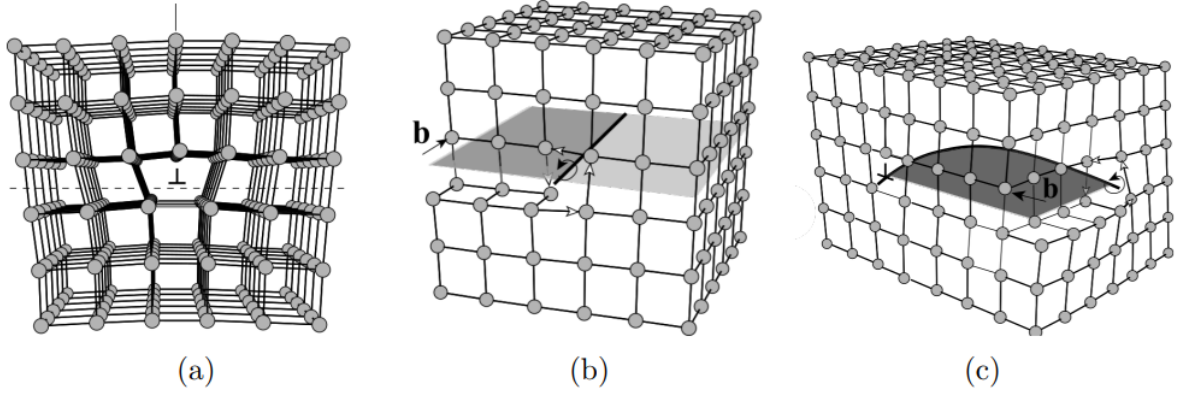


Figura 1.2: Representação esquemática de (a) uma discordância de borda, (b) uma discordância do tipo parafuso e (c) discordância mista em um cristal com estrutura cúbica. Adaptado de [1]

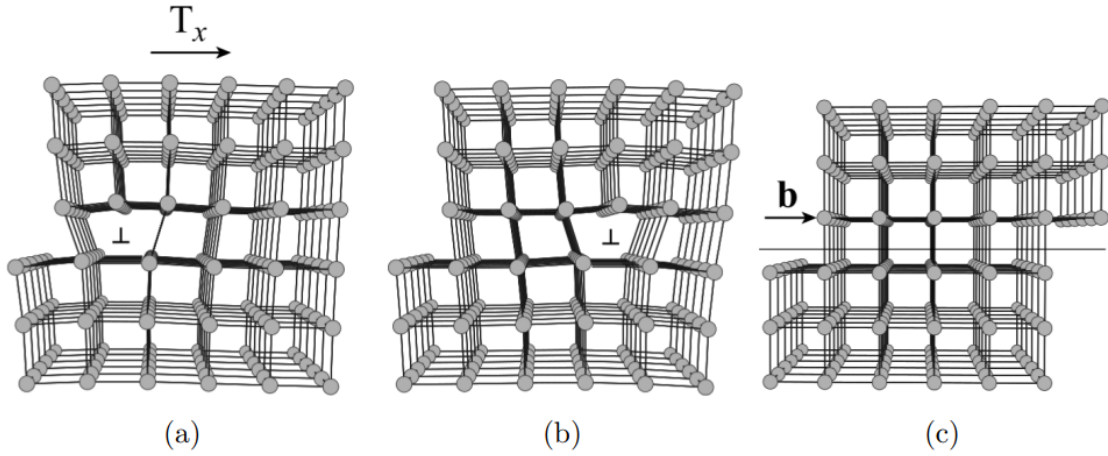


Figura 1.3: Representação esquemática da sequência do deslocamento de uma discordância de borda em uma estrutura cristalina cúbica sob a aplicação de uma força T_x . Adaptado de [1]

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

$$\sigma_{xy} = \frac{T_x}{L_x L_y} \quad (1.1)$$

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

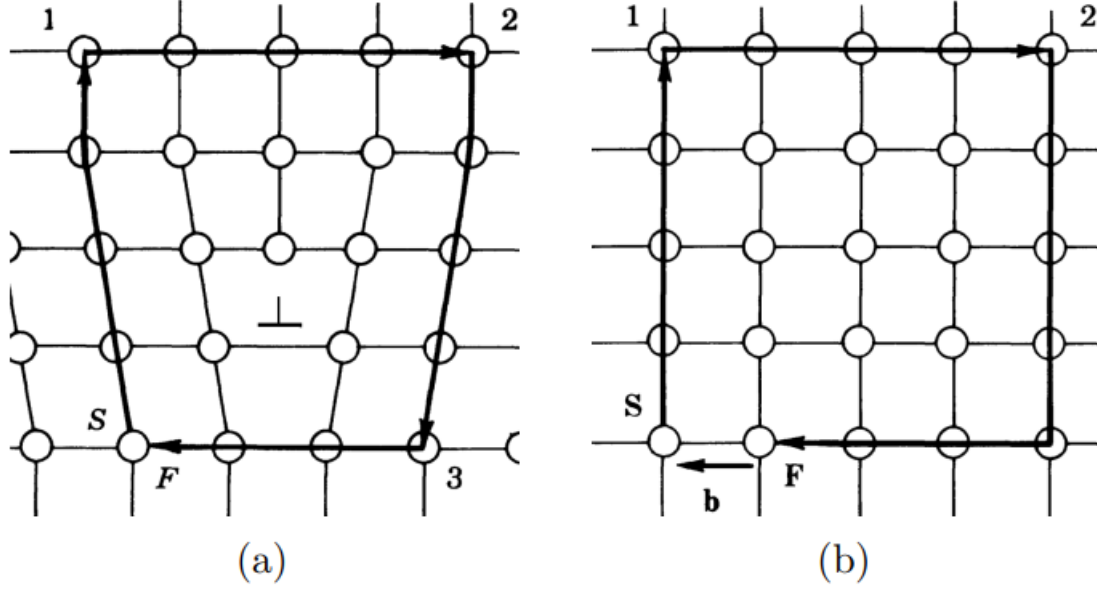


Figura 1.4: Ilustração do circuito de Burger $S \rightarrow F$ em (a) um cristal contendo uma discordância de borda e (b) em um cristal perfeito. Adaptado de [2]

$$f_x = b_x \sigma_{xy} \quad (1.2)$$

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

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

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

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

1.2 O composto BiFeO_3

A ferrita de bismuto (BiFeO_3), é um dos poucos materiais monofásicos que apresenta, simultaneamente, os ordenamentos ferroelétricos e antiferromagnéticos à temperatura ambiente, tornando-o um material multiferroico protótipo para o desenvolvimento de dispositivos com aplicabilidade tecnológica [12, 13].

Smolenskii foi um dos pioneiros no estudo do BiFeO_3 [14]. Apesar dos esforços, a

obtenção tanto de monocristais quanto de cerâmicas não foi bem sucedida resultando em amostras com altos valores de condutividade. Os estudos desse composto foram retomados fortemente a partir do ano de 2003 devido aos resultados reportados por Ramesh *et al.* [15], nos quais observaram altos valores de polarização remanente juntamente com uma forte resposta ferromagnética para filmes finos epitaxiais de BiFeO_3 crescidos sobre um substrato de SrTiO_3 . Esse resultado foi confirmado posteriormente por Lebeugle e colaboradores por meio de medidas em monocristais [5]. Nesse sentido, o BiFeO_3 passou a ser um composto protótipo entre os materiais multiferroicos devido a coexistência de uma forte ferroeletricidade e antiferromagnetismo à temperatura ambiente. Tais propriedades resultaram em uma série de estudos por vários pesquisadores ao redor do mundo e muitas outras propriedades foram descobertas, que incluem o efeito fotovoltaico [16], propriedades fotocatalíticas [17] e ferroelasticidade controlável [18], entre outros.

1.2.1 Síntese do BiFeO_3

Inicialmente, o BiFeO_3 pode ser sintetizado pela rota de estado sólido consistindo na mistura dos óxidos precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 processados pela técnica de moagem em altas energias com tempos de moagem variando de 5 h a 120 h. Esse processo resultava facilmente em fases secundárias como o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e Bi_2O_3 . Até hoje, um dos maiores desafios relacionados a síntese do BiFeO_3 , seja na forma de partículas, corpos cerâmicos ou filmes finos, é a formação de fases secundárias como o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [19]. O diagrama de fases para o sistema pseudo-binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é apresentado na figura 1.5. Analisando o diagrama de fases, a temperatura necessária para a formação do BiFeO_3 é superior às temperaturas em que as fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ são formadas. Sendo assim, uma técnica conhecida como "*rapid liquid sintering*" ou "*Fast sintering*", foi desenvolvida, consistindo na mistura estequiométrica dos óxidos precursores, resultando na obtenção do BiFeO_3 livre de fases secundárias por meio de um rápido aquecimento a altas temperaturas (< 800), seguido por um choque térmico até atingir a temperatura ambiente.

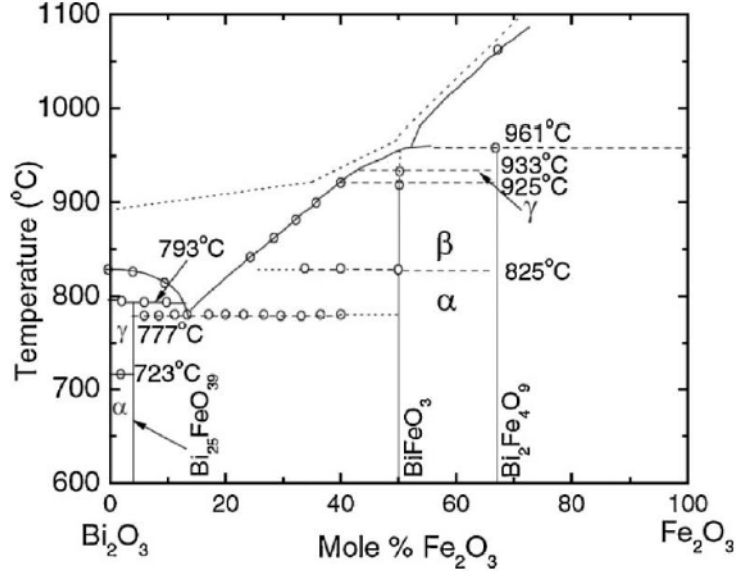


Figura 1.5: Diagrama de fases para o sistema pseudo-binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Adaptado de [3]

Além dos métodos físicos mais tradicionais, rotas químicas como sol-gel [20], coprecipitação [21], combustão [22], entre outras foram desenvolvidas para a síntese do BiFeO_3 monofásico fornecendo alternativas como o controle da morfologia e do tamanho de partículas.

1.2.2 Estrutura cristalográfica do BiFeO_3

Para explorar as propriedades Físicas do BiFeO_3 , é essencial o entendimento de sua estrutura cristalina básica. A estrutura atômica do BiFeO_3 foi determinada por Michel *et al.* em 1969 [9] por meio de difração de raios X em um monocristal e por difração de nêutron em pó. À temperatura ambiente, o BiFeO_3 é cristalizado em uma estrutura romboedral pertencendo ao grupo espacial $R3c$ (figura 1.6(a)). Os parâmetros de rede de sua célula unitária reportados à temperatura ambiente são de $a = b = c = a_r = 5,63\text{\AA}$ e ângulo romboedral de $\beta_{\text{romboedral}} = 54,4^\circ$ [9,23]. Essa estrutura se deriva de uma estrutura perovskita cúbica ideal (ABX_3), consistindo de um octaedro BX_6 que compartilha os átomos das bordas [13].

A estrutura cristalina do BiFeO_3 também pode ser descrita na representação pseudo-cúbica (figura 1.6(c)) com parâmetros de rede $a_{pc} = b_{pc} = c_{pc} = 3,965\text{\AA}$ e ângulo pseudo-cúbico igual a $\beta_{pc} = 89,4^\circ$. Nessa representação, os átomos de Bi se encontram nas arestas do cubo enquanto um átomo de Fe se encontra no interior da cela unitária ligado a 6 átomos de oxigênio formando o octaedro FeO_6 . À temperatura ambiente, o octaedro FeO_6 se encontra inclinado em relação a direção $[1\ 1\ 1]_{pc}$ e os cátions de Bi e Fe são deslocados na mesma direção.

Alternativamente, essa estrutura pode ser expressa na representação hexagonal por meio da conexão entre duas estruturas perovskitas cúbicas na direção $[111]_p c$, como ilustrado na figura 1.6 (c). É importante ressaltar que existe uma importante distorção estrutural do octaedro de oxigênio com ângulo de rotação de $\omega = 11 - 14^\circ$ ao redor do eixo polar $[111]_p c$. Em uma perovskita cúbica ideal na qual os íons possuem tamanhos iguais, o ângulo de rotação do octaedro de oxigênio deve ser 0° . Entretanto, diferenças entre os raios iônicos resultam na distorção do octaedro FeO_6 . De acordo com a fórmula de tolerância de Goldshmid $t = (r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}})/(r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}})^{1/2}$, na qual t representa o fator de tolerância [24], o valor reportado na literatura para o BiFeO_3 é de $t = 0,88$, com os íons de Bi possuindo número de coordenação oito enquanto o íon de ferro se encontra com número de coordenação seis [9]. Como $t < 1$, o octaedro de oxigênio deve inclinar-se para ocupar o interior de uma cela unitária menor. Nessa representação, o vetor que define a direção da polarização elétrica espontânea (seta laranja) se dá paralelamente ao eixo c .

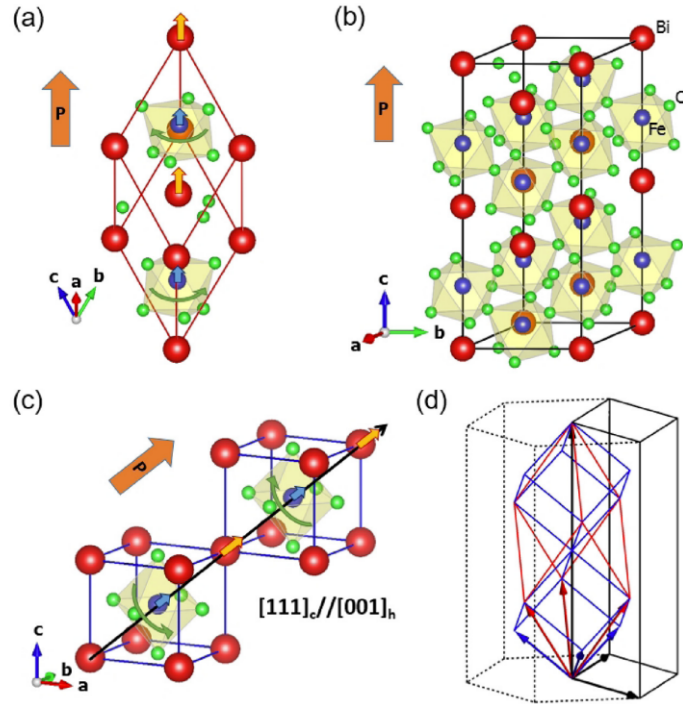


Figura 1.6: Cella unitária nas representações (a) romboedral, (b) hexagonal e (c) pseudo-cúbica. A direção $[111]$ nas representações romboedral e pseudo-cúbica corresponde à direção $[001]$ na representação hexagonal. As setas amarelas e azuis representam os deslocamentos dos cátion Bi e Fe, respectivamente.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

1.2.3 Propriedades elétricas do BiFeO_3

A ferroeletricidade no BiFeO_3 é atribuída ao denominado par de elétrons livres "*lone pair*" dos elétrons no orbital s^2 dos íons de Bi, caso similar ao encontrado para o PbTiO_3 [25]. Comprovações experimentais da existência da ferroeletricidade no BiFeO_3 vem sendo

reportadas desde a década de 70. Um dos primeiros valores de polarização remanente (P_r) para monocristais de BiFeO_3 foi de apenas $6\mu\text{Ccm}^{-2}$ [26]. De acordo com Teague e colaboradores [26] a causa para o baixo valor obtido de P_r está relacionada com correntes de fuga. Ademais, os autores estimaram que o valor de P_r deveria ser uma ordem de magnitude maior que o observado experimentalmente. Após 30 anos de pesquisa essa previsão foi finalmente comprovada por meio de medidas em filmes finos [15], monocristais [27] e em cerâmicas [28, 29]. Em 2003, Ramesh et al. [15] reportaram um inesperado valor de polarização remanente para um filme fino de BiFeO_3 com valor 15 vezes maior que o já observado em cerâmicas, estimulando significativamente a pesquisa nesse material. Posteriormente, um valor similar para P_r foi obtido para um monocristal [27], indicando que a presença de defeitos seriam a maior causa da presença de correntes de fuga em monólitos cerâmicos [30–32]. Com o avanço das pesquisas em cerâmicas de BiFeO_3 verificou-se que a formação de íons Fe^{2+} , a formação de fases secundárias e a existência de vacâncias de oxigênio contribuem para os baixos valores de P_r .

1.2.4 Propriedades magnéticas do BiFeO_3

O magnetismo no BiFeO_3 pode ser atribuídos a dois tipos de ordenamentos, um de curto e outro de longo alcance. O BiFeO_3 possui um ordenamento antiferromagnético do tipo G, resultado do ordenamento de curto alcance no qual o *spin* Fe^{3+} é cercado por seis spins antiparalelos em relação aos átomos de Fe vizinhos mais próximos [12, 13], conforme ilustrado na figura 1.7. Como demonstrado na figura 1.7(a), todos os vizinhos dos spins Fe^{3+} se encontram arranjados antiparalelamente em relação aos outros de forma com que haja um ordenamento antiferromagnético no plano (111). No caso do BiFeO_3 , esses spins não se encontram perfeitamente antiparalelos devido ao acoplamento magnetoeletrônico com a polarização que resulta em uma leve inclinação dos momentos magnéticos.

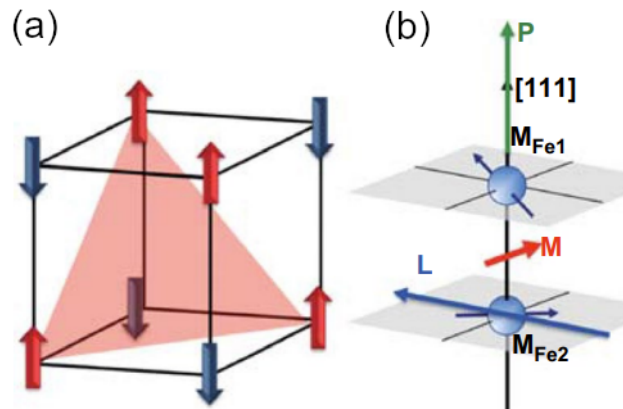


Figura 1.7: (a) Representação esquemática do ordenamento magnético tipo-G em um célula unitária cúbica. (b) Representação esquemática de dois momentos magnéticos rotacionados no plano (111) dando origem a um momento magnético resultante $\mathbf{M}$

Concomitantemente à essa estrutura de curto alcance, há uma superestrutura de longo alcance composta de uma cicloide de spins incomensurada nas sub-redes ordenadas antiferromagneticamente. A estrutura cicloidal de spins foi proposta inicialmente por Sosnowska et al. em 1982 a partir de experimentos de difração de nêutrons em pós [33]. Essa estrutura cicloidal possui uma longa periodicidade de 62-64 nm com vetor de propagação ao longo da direção $[10-1]_{\text{Romboedral}}$. O plano no qual os spins rotacionam mais facilmente ("*magnetic easy plane*") é definido pelo vetor de propagação e pelo vetor de polarização. Uma ilustração da estrutura cicloidal de spins com seus respectivos vetores de propagação são apresentados na figura 1.8. Nessa estrutura, faz com que o momento magnético macroscópico resultante seja nulo. Esse é um dos principais fatores que estimulam as pesquisas relacionadas ao magnetismo no BiFeO_3 . Entretanto, a estrutura cicloidal de spins pode ser colapsada com a partir da aplicação de campos magnéticos extremamente altos (> 18 T) induzindo uma transição de uma estrutura modulada de spins antiferromagnéticos modulada para uma estrutura antiferromagnética uniforme. Como alternativa, a perturbação e/ou quebra da estrutura cicloidal pode ser provocada por fatores como redução do tamanho de partículas e por meio de deformações ("*strain*") provocados por substituição iônica (dopagem) [34], deposição de filmes em substratos específicos [35] ou por uma alta quantidade de defeitos no interior da amostra [36]. Essa transição é caracterizada pelo surgimento do efeito magnetoeletrônico linear e um momento ferromagnético fraco [56-57]. O mecanismo de acoplamento magnetoeletrônico no BiFeO_3 é dado da seguinte forma: A polarização ferroelétrica provoca uma quebra na simetria magnética local (de curto alcance), induzindo uma leve inclinação dos spins por meio do mecanismo de interação Dzyaloshinsky-Moriya. Assim, um pequeno momento magnético resultante (0,3 emu/g) pode ser detectado [37].

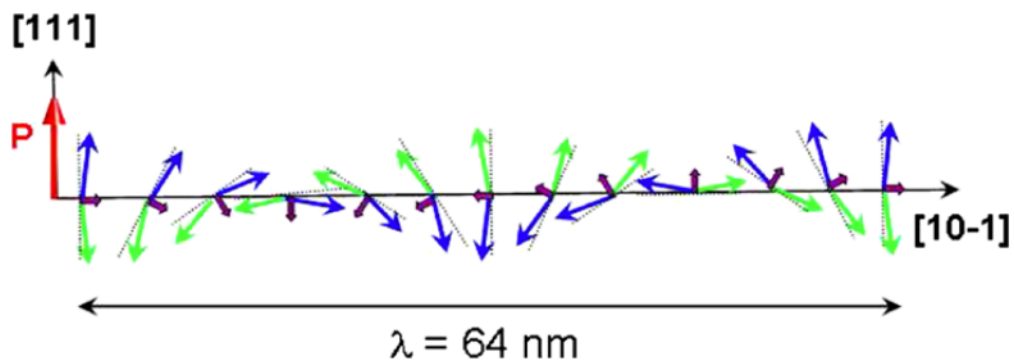


Figura 1.8: Representação esquemática da estrutura cicloidal de spins para o BiFeO_3 . O vetor de polarização na direção $[111]_{\text{Romboedral}}$ é representado pela seta vermelha enquanto a o vetor de propagação da cicloide na direção $[10-1]_{\text{Romboedral}}$ é representado pela seta amarela. Adaptado de [5]

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

magnéticas do BiFeO_3 , faremos uma breve revisão dos trabalhos que discutem os efeitos de tamanho e do *strain* majoritariamente em nanopartículas de BiFeO_3 .

1.2.5 Efeitos do tamanho no magnetismo em nanopartículas de BiFeO_3

A relação direta entre a existência de uma cicloide de spins e as propriedades magnéticas no BiFeO_3 tem despertado o interesse da comunidade científica para a relação entre o efeito do tamanho de nanopartículas nas propriedades magnéticas desse material. Nesse sentido, diversos estudos à esse respeito surgiram, principalmente a partir dos anos 2000. Nesse sentido, Park *et al.* realizaram um estudo no qual sintetizaram partículas com diversos tamanhos (245 nm - 14 nm) correlacionando com as propriedades magnéticas. A figura 1.9 apresentam as curvas de magnetização vs campo aplicado para a série de amostras analisadas. Nesse trabalho, os autores reportaram um aumento sistemático da resposta magnética em função da redução do tamanho de partículas. Tanto o aumento da magnetização quanto a presença de uma resposta não linear são mais evidentes para partículas com tamanhos abaixo de 62 nm (período da cicloide de spins). Os autores argumentam que, para partículas com tamanhos abaixo de 62 nm, modifica a estrutura do ordenamento magnético de longo alcance, ou seja, da estrutura cicloidial de spins no BiFeO_3 . Além disso, relacionam o aumento da razão entre a área superficial e o volume das nanopartículas resulta em uma contribuição para a magnetização total devido a presença de spins descompensados na superfície das nanopartículas.

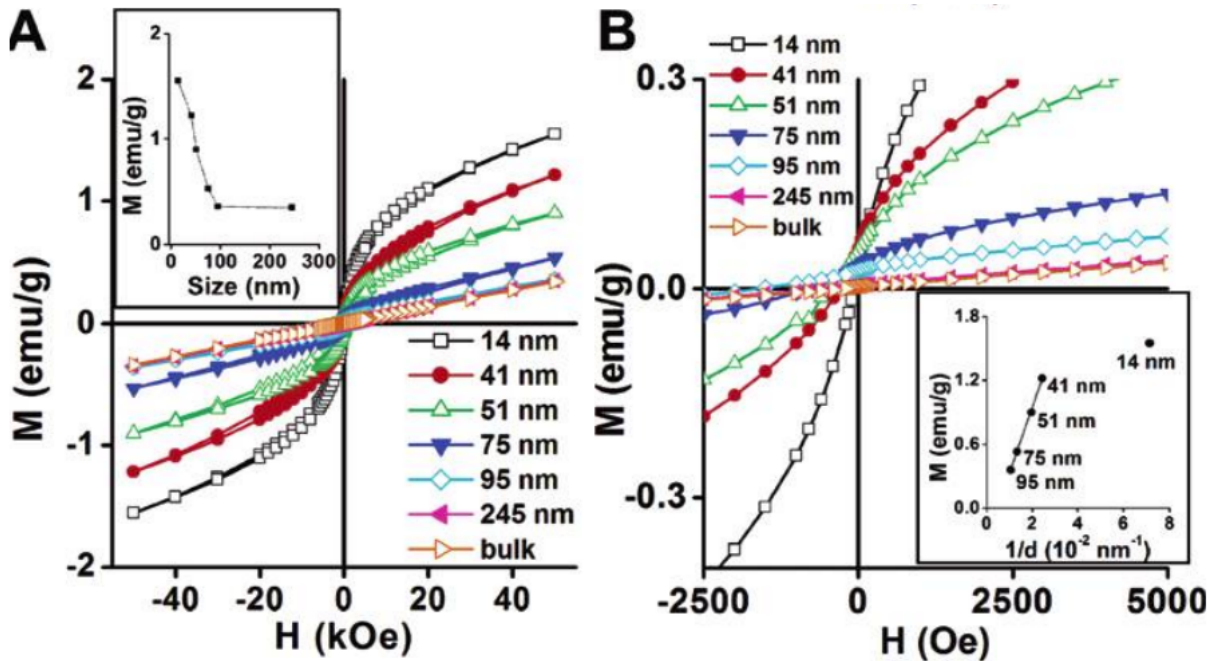


Figura 1.9: (A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de BiFeO_3 com diferentes tamanhos. Adaptado de [6]

No mesmo sentido, Huang *et al.* [7] também investigaram os efeitos do tamanho de partícula na resposta magnética de nanopartículas de BiFeO_3 . Os resultados se encontram na figura 1.10. Na figura 1.10 (a) observa-se um comportamento similar ao reportado por Park *et al.* [6], ou seja, o aumento da magnetização máxima com a redução do tamanho de partícula. Entretanto, a contribuição não linear para partículas abaixo de 62 nm não é muito evidente. Para observar essa contribuição na magnetização, os autores subtraíram a componente linear conforme ilustrado na figura 1.10 (b). Observa-se claramente a um comportamento histerético para todos os tamanhos de partículas analisados. Curiosamente, a maior contribuição não linear foi obtida para partículas de 62 nm, exatamente a periodicidade da cicloide de spins. De acordo com os autores esse resultado se deve à uma contribuição adicional àquela relacionada aos spins descompensados na superfície, argumentando que tal contribuição é referente a anomalias estruturais como o aumento da distorção do octaedro FeO_6 ao longo da direção $[111]_{pc}$, causando um aumento na interação Dzyaloshinskii-Moria associado à supressão da cicloide de spins [7]. É importante ressaltar que outros autores também reportaram comportamentos muito similares aos apresentados por Park *et al.* [6] e Huang *et al.* [7] como pode se verificar nas referências [38–40].

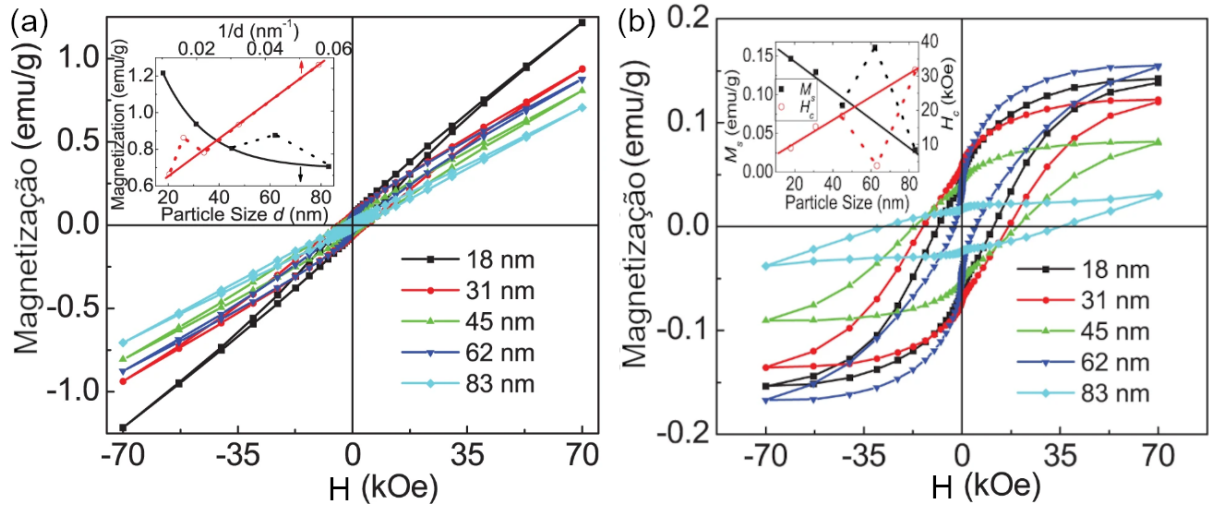


Figura 1.10: (A) Curvas de histerese magnéticas obtidas à 300 K para nanopartículas de BiFeO_3 com diferentes tamanhos. Adaptado de [7]

Castilho *et al.* [8] reportaram resultados da magnetização em função da temperatura para partículas de 150 nm e 54 nm por meio do protocolo "*Field cooling*" e "*zero-field cooling*" (FC-ZFC) realizadas com a aplicação de um campo magnético externo de 1000 Oe, conforme apresentado na figura 1.11. Para partículas com 150 nm, os autores observaram uma separação entre as curvas de ZFC e FC na região de ~ 200 K argumentando que presença dessa anomalia pode estar associada à diversos fatores como uma reorientação de spins [41], transição de vidro de spin [42] ou ainda uma transição de fase superficial [43].

Já para partículas com 54 nm, observou-se um aumento da magnetização em função da diminuição da temperatura, atingindo um máximo na região de ~ 40 K a partir da qual começa a magnetização começa a diminuir.

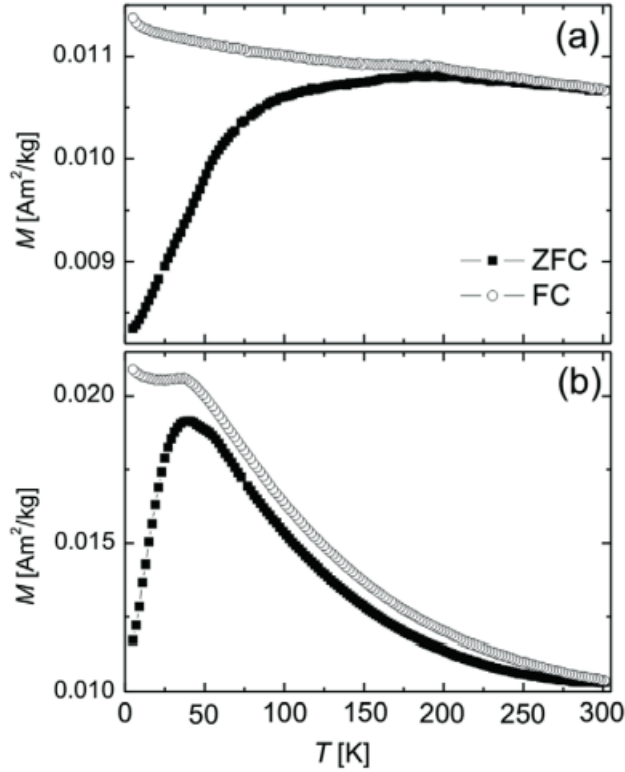


Figura 1.11: Magnetização em função da temperatura (*FC-ZFC*) com a aplicação de 1100 Oe para partículas de (a) 150 nm e (b) 54 nm. Adaptado de [8]

Huang *et al.* [7] e Park *et al.* [6] encontraram um comportamento similar para diferentes tamanhos de partículas, para amostras medidas em um campo magnético de 200 Oe. A figura 1.12 apresenta os resultados obtidos pelos autores para as curvas de FC-ZFC de suas diferentes amostras. Uma das características mais evidentes é a separação das curvas de FC-ZFC no regime de baixa temperatura, exceto para a amostra de 18 nm, na qual as curvas já se juntam próximo a 50 K. Essa separação é comum em sistemas onde há a coexistência de fases ferromagnéticas e anti-ferromagnéticas [7]. Embora a estrutura cicloidal de *spins* seja suprimida para as amostras com tamanhos de partículas menores do que 62 nm a interação antiferromagnética local ainda existe na partícula, gerando essa separação das curvas FC-ZFC. A segunda característica interessante é a presença de um "pico" próximo à 55 K, indicado por flechas na figura 1.12, semelhante ao pico que aparece nas curvas de Castilho *et al* [8]. Os autores atribuem o surgimento desse "pico" ao processo de relaxamento superparamagnético e o comportamento *spin-glass* [6, 8, 38, 40]. Por ultimo nota-se o comportamento das curvas, que para as amostras abaixo de 62 nm é dado por um rápido aumento de magnetização no regime de baixas temperaturas, que

pode ser atribuído ao mecanismo de bloqueio magnético induzido pela competição entre energia térmica e energia de anisotropia magnética, seguido por um decaimento monótono até próximo a 300 K, causado pelo comportamento ferromagnético das partículas.

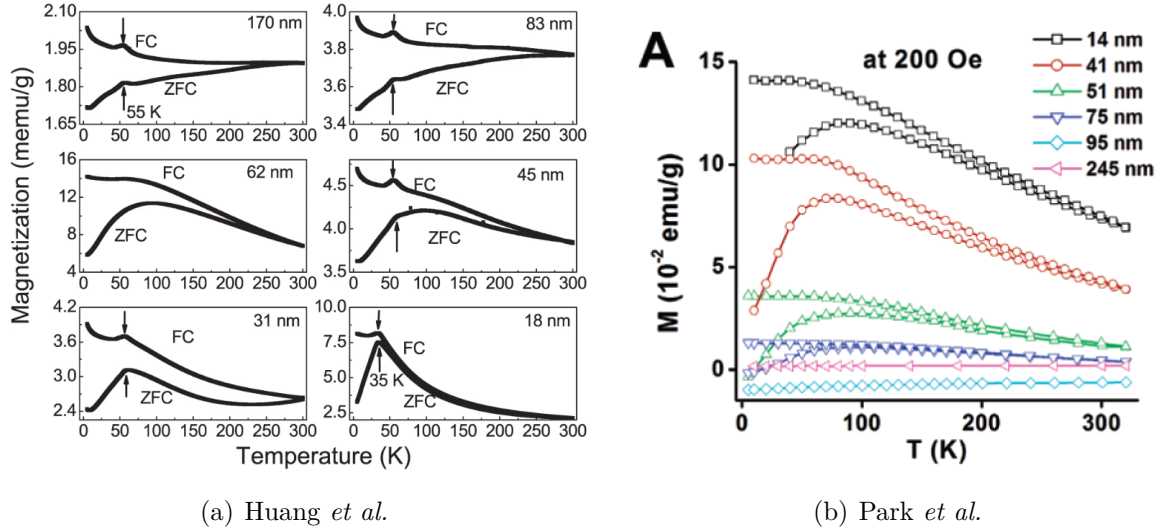


Figura 1.12: Magnetização em função da temperatura (FC - ZFC) com a aplicação de 200 Oe para diferentes tamanhos de nanopartículas para as amostras de (a) Huang *et al.* e (b) Park *et al.* Adaptado de [6, 7]

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

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

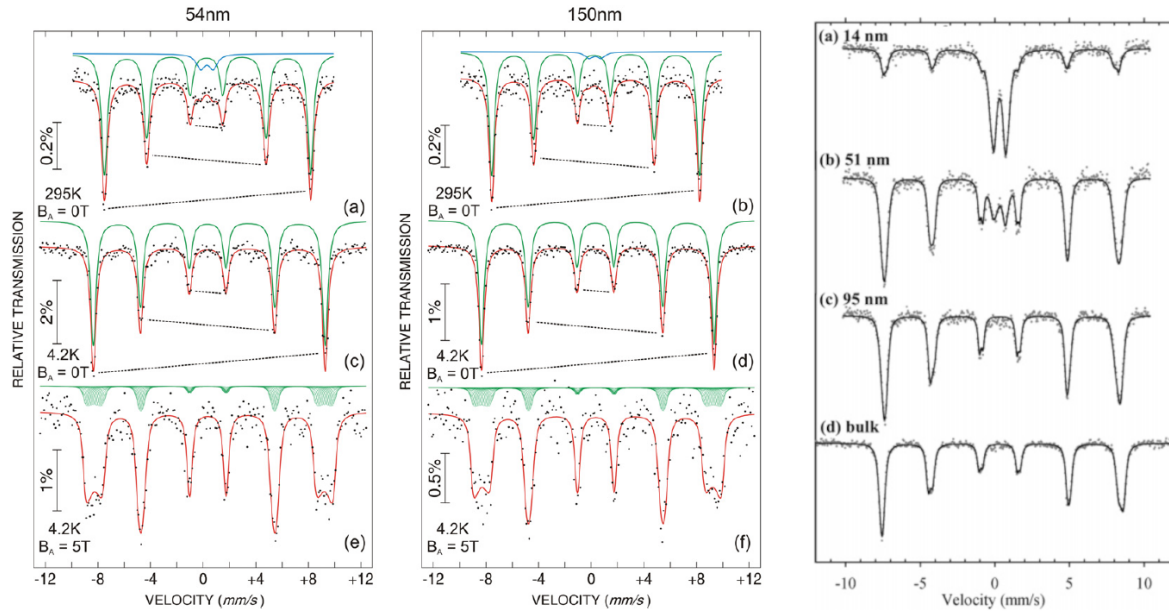


Figura 1.13: Espectros Mössbauer em função do tamanho para as amostras de (a) Castilho *et al.* [8] e (b) Park *et al.* [4]

1.2.6 Efeitos do *strain* no magnetismo em nanopartículas de BiFeO_3

Como todo óxido cerâmico, o BiFeO_3 possui uma limitação intrínseca em relação a deformações mecânicas. Sua natureza frágil frente às tensões mecânicas dificulta a introdução sistemática de *strain*, dificultando sua correlação entre deformações plásticas com as propriedades desse material. Entretanto, os recentes progressos na produção de filmes finos epitaxiais, permitiram a introdução controlada de *strain* a partir da utilização de substratos específicos que propiciaram interessantes descobertas a respeito da relação entre diferentes níveis de *strain* e as propriedades físicas do BiFeO_3 [44]. Nesse sentido, Sando *et al.* [44] realizaram um estudo sistemático com relação à resposta magnética em filmes finos epitaxiais de BiFeO_3 . Nesse estudo, diversos substratos foram utilizados para a produção de filmes finos com níveis de *strain* variando de -2,6% (*strain* compressivo) até 1,0% (*strain* trassivo) verificando uma íntima relação entre *strain* e a resposta magnética no BiFeO_3 como a possibilidade de modulação da estrutura cicloidal de spins e o aumento da resposta magnética macroscópica com a aplicação de um campo magnético externo. A partir da possibilidade de controlar as propriedades magnéticas no BiFeO_3 , notou-se a relevância da aplicação do conceito de engenharia de *strain* para esse composto. No entanto, a necessidade da utilização de substratos específicos para o controle dos níveis de *strain* restringem tais estudos a filmes finos limitando, consequentemente, possíveis aplicações tecnológicas. No contexto das nanopartículas, existem poucos estudos direcionados aos efeitos do *Strain* [45, 46].

O *micro-strain* em nanopartículas pode surgir da reestruturação da superfície ou devido a distúrbios localizados na rede causados, no BiFeO_3 , principalmente por vacâncias de oxigênio. Mocherla *et al.* [45] reportam amostras puras e livres de vacâncias de oxigênio, conforme demonstram por difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), os autores confirmam variações estruturais e mostram a coexistência de simetrias romboédricas e cúbicas. O aumento do *micro-strain* reduz a distorção romboédrica no BiFeO_3 levando ao surgimento de uma estrutura pseudo-cúbica local. Foi discernido a partir de nossas análises de DRX e TEM que com a redução no tamanho das partículas, a distorção romboédrica presente no BiFeO_3 ($R3c$) cessa e se torna mais pseudo-cúbica ($Pm3m$). Essa mudança estrutural local, causada pelo *micro-strain*, é acompanhada pela redução do ângulo entre as ligações Fe-O-Fe, possivelmente levando a uma diminuição na rotação do octaedro FeO_6 .

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

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

Ramos *et al.* [46] e Carranza *et al.* [47] reportam maiores níveis de *micro-strain* em partículas menores. Ramos *et al.* [46] também mostra que o momento magnético das nanopartículas diminui conforme o *micro-strain* diminui. Para estudar essa relação os autores realizaram cálculos de primeiros princípios utilizando DFT e descobriram que mesmo pequenas mudanças na rede devido ao *micro-strain* podem induzir um desequilíbrio de *spin* próximo ao nível de Fermi e, portanto, produzir um momento magnético líquido mesmo sem acoplamento de interações *spin*-órbita.

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

1.3 Criomoagem

É notável o interesse, por parte dos cientistas de materiais, por materiais nanoestruturados. Assim, esse campo debruçou-se, nas últimas décadas, sobre diversos métodos de síntese capazes alcançar a nanoestruturação dos mais variados tipos de materiais com o propósito de revelar propriedades intrinsecamente relacionadas às escalas nanométricas. Sólidos particulados em escalas nanométricas são tipicamente obtidos por meio de duas abordagens conhecidos como “bottom-up” e “top-down”. A abordagem “bottom-up” inclui os métodos químicos como sol-gel [48], coprecipitação [49] e síntese hidrotermal [50], que possuem como vantagem o controle de tamanho e morfologia das partículas sintetizadas apesar do baixo rendimento e alto custo. Já a abordagem “top-down” contemplam, em geral, métodos físicos como a técnica de moagem em altas energias [51]. Os métodos físicos, como a moagem em altas energias, apresentam como vantagem a produção de nanomateriais em larga escala com a desvantagem de possuir limitações ou dificuldades em relação ao controle e homogeneidade do tamanho e morfologia das partículas. A limitação quanto a redução do tamanho de partículas por meio desse método é evidente frente a tentativa de nanoestruturação de metais. Esse método consiste em subsequentes quebras e solda a frio das partículas, promovidas por choques constantes entre as bolas de moagem/partículas/parede do recipiente que, inevitavelmente, ocasionam um aumento significativo na temperatura do sistema que podem chegar a 200°C a depender das condições aplicadas [52]. Com esse aumento de temperatura, os processos de solda se tornam dominantes impossibilitando a redução dos tamanhos de partículas, principalmente as metálicas, que são mais sensíveis ao aumento da temperatura. A fim de transpor esse problema, Kumar et.al [53], em 2015, propuseram uma adaptação para que moagem em altas energias fosse realizada com a refrigeração do sistema de moagem por meio de Nitrogênio ou Hélio líquido. Aplicando esse método foi possível obter partículas de Prata (Ag) com tamanho médio de 5nm sem a formação de aglomerados [53].

A criomoagem é uma técnica frequentemente aplicada principalmente para o refinamento e dispersão de partículas nanométricas, principalmente aplicada em materiais metálicos. Esse processo envolve a transformação de discordâncias induzidas por deformações plásticas em contornos de grãos de alto ângulo devido às baixas temperaturas resultando na redução do tamanho de partículas [54]. A criomoagem combina métodos de moagem em altas-energias convencionais com temperaturas criogênicas. À temperaturas extremamente baixas, processos intrínsecos da HEBM como a recuperação dinâmica e recristalização nos materiais são suprimidos, resultando em uma rápida redução do tamanho de cristalito e na formação de partículas individuais em escala nanométricas. Nesse sentido, a criomoagem permite a obtenção de materiais nanoestruturados com tempos significativamente menores em comparação com técnicas de moagem convencionais [51]. Apesar de ser um método inicialmente desenvolvido para o processamento de metais, a

criomoagem vem sendo aplicada no processamento de óxidos cerâmicos, como na ferrita de cobalto [55], por exemplo. Nesse tipo de material, observou-se um aumento significativo do micro-strain, e alterações nas propriedades magnéticas, sugerindo que a criomoagem pode ser utilizada para a introdução de deformações plásticas severas em nanopartículas, apresentando um aumento significativo da densidade de discordâncias em nanopartículas. De maneira geral, as vantagens da criomoagem podem ser resumidas como segue:

- Supressão dos processos de recristalização presentes na moagem à temperatura ambiente;
- Redução da aglomeração de partículas;
- Supressão dos processos de solda, tornando mais efetiva a redução dos tamanhos de partícula;
- Aumento da densidade de discordâncias e do "*micro-strain*" na rede cristalina.

Sendo Assim, a criomoagem se mostra uma ferramenta bastante útil na produção de pós nanocristalinos em larga quantidade e com um custo reduzido em relação aos processos químicos atualmente utilizados [53].

1.4 Determinação do tamanho de cristalito, micro-deformações e densidade de discordância.

O método de Scherrer

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

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

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta_\beta} \quad (1.4)$$

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

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

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (1.5)$$

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

1.4.1 O método de Williamson-Hall

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

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S, \quad (1.6)$$

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

Rearranjando a equação 1.7, temos:

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

A equação 1.8 é conhecida como a equação de Williamson-Hall [7], na qual θ_β é o ângulo de Bragg relativo aos índices de Miller (hkl) e ϵ representa o nível de microdeformações

na rede cristalina.

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

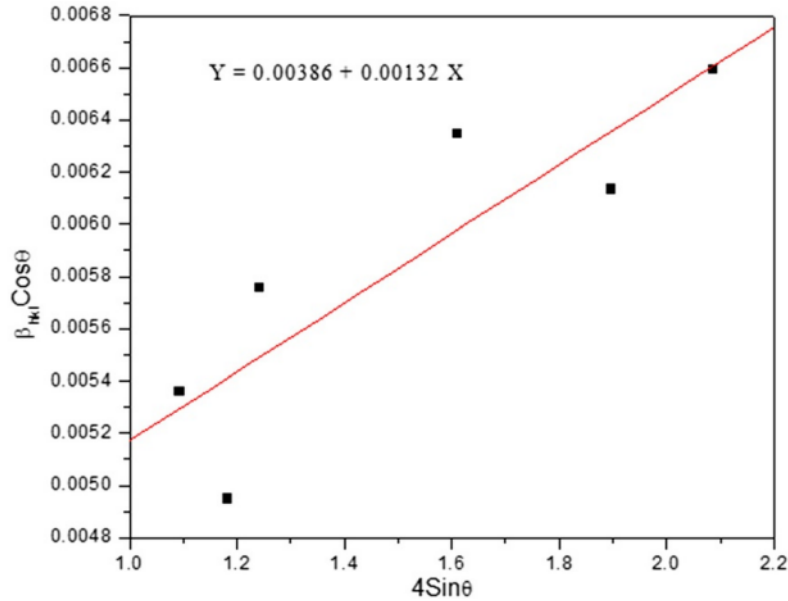


Figura 1.14: Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall convencional [1].

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

1.4.2 O método Williamson-Hall modificado

A densidade de discordância em materiais pode ser mensurada por método diretos como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [56] ou indiretamente por método como a difratometria de raio X [57]. Os métodos de medidas diretas fornecem informações microestruturais em uma área muito pequena da amostra, enquanto os métodos indiretos fornecem dados médios relacionados em uma área relativamente grande exposta à radiação. Nesse contexto, uma versão modificada do método de Williamson-Hall pode ser empregada para o calculo da densidade de discordâncias. No caso em que as distorções da rede cristalina sejam causadas exclusivamente por discordâncias, é possível quantificar sua contribuição em termos da teoria do contraste de discordâncias [58]. Em 1996, Ungár e Borbély [59] propuseram uma modificação no método Williamson-Hall incluindo um fator de contraste de discordância de modo a considerar a

distribuição anisotrópica dos efeitos das discordâncias na largura a meia altura do picos do difratograma [60]. Dessa maneira o termo β_s , relacionado às microdeformações pode ser escrito como:

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

na qual M é o raio de corte das discordâncias, b é o módulo do vetor de Burger, ρ é a densidade de discordância, e $\overline{C}$ é o fator de contraste médio das discordâncias. O fator de contraste da discordância C foi calculado considerando a seguinte equação para estruturas cúbicas [61]

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

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

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

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

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

na qual

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

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Síntese das nanopartículas de BiFeO_3

2.1.1 Moagem em altas-energias

As nanopartículas monofásicas de BiFeO_3 foram sintetizadas a partir da mistura dos óxidos precursores Fe_2O_3 (99,945%) (Sigma Aldrich, Alemanha) e Bi_2O_3 (99,945%) (Sigma Aldrich, Alemanha) combinando as técnicas de moagem utilizando um moinho de bolas de altas-energias e tratamento térmico. Os precursores foram misturados respeitando a proporção estequiométrica e então submetidos à moagem de alta energia usando um moinho planetário de bolas, Retsch PM-100 (Alemanha). A moagem foi realizada em um cadinho de aço inoxidável e esferas de aço-cromo com 3 mm de diâmetro. A razão Massa de bola para massa da amostra foi definida em 10:1 com velocidade de moagem foi definida em 400 RPM durante 12 h com pausa de 10 minutos a cada hora de moagem. Após a moagem, o pó resultante foi submetido a compactação usando uma prensa uniaxial com a utilização de uma matriz pastilhadora.

2.1.2 Tratamento térmico

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

2.2 Criomoagem

A criomoagem foi realizada em um moinho de bolas do tipo planetário (Retsch, PM100) com um cadinho de aço endurecido no qual as amostras foram resfriadas à 77 K com a utilização de nitrogênio líquido. Os parâmetros de moagem foram ajustados para a obtenção de níveis de *micro-strain* (e densidade de discordâncias), conforme a tabela 2.1.

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

Amostra	RPM	Tamanho da esfera (mm)	Massa da esfera (g)	Razão entre as massas esfera:amostra	Tempo
BFO-0.3	250	7,938	2,055	20:1	15 min
BFO-0.6	250	7,938	2,055	20:1	90 min
BFO-0.9	250	7,938	2,055	20:1	120 min
BFO-1.2	250	7,938	2,055	20:1	150 min

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

2.3 Caracterizações estruturais

2.3.1 Difração de raios X

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

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

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

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

O método de Williamson-Hall

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

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \Delta K^s, \quad (2.1)$$

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

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

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

que pode ser escrita em sua forma clássica como:

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

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

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

na qual M é o raio de corte das discordâncias, b é o módulo do vetor de Burger, ρ é a densidade de discordância, e C é o fator de contraste das discordâncias, calculado pelo programa gratuito ANZIC [61].

O fator de contraste da discordância C foi calculado considerando a seguinte equação para estruturas cúbicas [61]

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

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

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

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

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

na qual

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

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

elásticas, nesse caso, C_{11} , C_{12} e C_{44} . As constantes elásticas obtidas por meio de cálculos utilizando a teoria de densidade funcional (DFT). O fator de contraste médio ($\overline{C}$) foi calculado assumindo apenas discordâncias do tipo borda no plano de escorregamento $\langle 1,1,1 \rangle$ 1,1,0. A escolha do tipo de discordância e plano de escorregamento para o cálculo de $\overline{C}$ foi realizada pelo fato de serem os únicos com evidências experimentais descritas na literatura [62].

2.3.3 Determinação das constantes elásticas

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados por meio do código Quantum-Espresso [63], que adotou os dados cristalográficos fornecidos pelo refinamento Rietveld realizado para a amostra BFO-150, com o objetivo de melhorar a estimativa de $\overline{C}$. O conjunto de ondas planas utilizou energia de corte de 40 Ryd e potencial de troca e correlação GGA-PBE com correção de Hubbard ($U = 4$ eV) [63–65]. A amostragem de pontos k utilizada foi de $6 \times 6 \times 2$ através do método de Monkhorst–Pack [66] além de correção de acoplamento spin órbita.

2.3.4 Espectroscopia Raman

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

2.4 Caracterizações microestruturais

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

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

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

2.4.2 Microscopia de força atômica

As análises de topografia foram realizadas em um microscópio de força atômica Shimadzu SPM-9700 no modo dinâmico utilizando ponteira de Si com constante de mola de

42 N/m e frequência de escaneamento de 0.5 Hz. A dispersão foi depositada sobre um substrato clivado de mica e seca em estufa durante 12 h. As imagens foram processadas/tratadas utilizando o software de licença aberta Gwyddion [67].

2.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

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

2.5 Caracterizações magnéticas

2.5.1 Magnetometria de amostra vibrante

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

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

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

2.5.3 Microscopia de força magnética

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

2.5.4 Espectroscopia mösbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer (^{57}Fe) foram realizadas entre 4 K e 300 K com a utilização de uma fonte de ^{57}Co e de um criostato de fluxo de gás. A velocidade senoidal foi calibrada com a utilização de uma folha de αFe e todos os deslocamentos isoméricos são relacionados ao αFe .

Conclusões

A técnica de criomoagem em altas energias foi utilizada para processar as nanopartículas, resultando em amostras com diferentes tamanhos de cristalito, densidades de discordâncias e níveis de microdeformações. A análise estrutural revelou que a introdução de discordâncias de borda afeta significativamente a estrutura do BiFeO_3 , levando à redução do ângulo de supertroca, redução do volume da cela unitária e distorções do octaedro FeO_6 . Além disso, a criomoagem em altas energias produziu nanoestruturação das partículas por meio do alinhamento de parte das discordâncias, formando sub-grãos em escala nanométrica e nanopartículas individuais.

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

Em resumo, a criomoagem se revelou uma técnica eficaz para a nanoestruturação e introdução de defeitos lineares, permitindo o controle das propriedades magnéticas do BiFeO_3 . Além disso, a gerência do strain por meio da criomoagem amplia a gama de aplicações deste material em campos como fotocatalise e fabricação de dispositivos eletrônicos miniaturizados.

2.6 Perspectivas

Entre as perspectivas de trabalhos, sugere-se:

- Realizar ensaios de difração de Nêutrons para elucidar o arranjo das sub-redes magnéticas e obter maiores informações da estrutura cicloidal de spins em nanopartículas de BiFeO_3 com altas densidades de discordâncias.
- Caracterizar a morfologia das discordâncias à nível atômico por meio da combinação das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

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

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

Apêndice A

Artigos publicados relacionados ao tema da tese

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

Apêndice B

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

1. Weinand, W. R.; Cruz, J. A. ; Medina, A. N. ; Lima, W. M.; Sato, F.; Da Silva Palacios, R.; Gibin, M. S.; **Volnistem, E. A.**; Rosso, J. M.; Santos, I. A.; Rohling, J. H.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Da Silva, C. G.; Dos Santos, E. X.; Scatolim, D. B.; Gavazzoni, A.; Queiroz, A. F.; Companhoni, M. V. P.; Nakamura, T. U.; Hernandez, L.; Bonadio, T. G. M.; Miranda, L. C. M. *"Dynamics of the natural genesis of β -TCP/HAp phases in postnatal fishbones towards gold standard biocomposites for bone regeneration"*. SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, v. 279, p. 121407, 2022.
2. Truite, C.V.R.; Noronha, J. N. G.; Prado, G. C.; Santos, L. N. ; Palacios, R. S.; Nascimento, A.; **Volnistem, E.A.**; Crozatti, T. T. S. ; Francisco, C. P. ; Sato, F.; Weinand, W. R.; Hernandez, L.; Matioli, G. *"Bioperformance Studies of Biphasic Calcium Phosphate Scaffolds Extracted from Fish Bones Impregnated with Free Curcumin and Complexed with α -Cyclodextrin in Bone Regeneration"*. BIOMOLECULES, v. 12, p. 383, 2022.
3. Rosso, J.M.; **Volnistem, E.A.**; Santos, I.A.; Bonadio, T.G.M. ; Freitas, V.F. *Lead-free NaNbO_3 -based ferroelectric perovskites and their polar polymer-ceramic composites: Fundamentals and potentials for electronic and biomedical applications*. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 48, p. 19527-19541, 2022.
4. Rodrigues, F.; **Volnistem, E. A.**; Dias, G. S.; Santos, I.A. ; Cotica, L. F. *"Magnetic Nanorings for Biomedical Applications"*. Advanced Nano Research,

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

5. Malherbi, M. S.; Dias, L. C.; Lima, M. S.Z.; Ribeiro, L. G.; Freitas, V. F.; Bonadio, T. G. M.; Silva, L. M.; Souza, G. B.; **Volnistem, E. A.**; Rosso, J. M.; Silva, D. M.; Cótica, L. F.; Weinand, W. R.; Santos, I. A. ***"Electrically stimulated bioactivity in hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate/polyvinylidene fluoride biocomposites"***. Journal of Materials Research and Technology - JMR&T, v. 20, p. 169-179, 2022.
6. Astrath, E.A.C.; **Volnistem, E.A.**; Oliveira, R.C.; Barbosa, R.R.; Santana, A.J.; Ferreira, A.C.; Silva, D.M.; Dias, G.S.; Cótica, L.F.; Santos, I.A.; Dias, L.C.; Bonadio, T.G.M.; Freitas, V.F. ***"Conduction mechanisms in thin (0.6)BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃ films"***. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 17, p. 2888-2896, 2022.
7. Molin Filho, R. G. D.; Rosso, J. M.; **Volnistem, E. A.**; Vanderlei, R. D.; Longhi, D. A.; Souza, R. C. T.; Paraiso, P. R.; Jorge, L. M. M. ***"Pozzolanicity identification in mortars by computational analysis of micrographs"***. Computers and Concrete, v. 27, p. 2-184, 2021.
8. Oliveira, R. C.; **Volnistem, E. A.**; Astrath, E. A. C.; Dias, G. S.; Santos, I. A.; Garcia, D.; Eiras, J. A. ***"La doped BiFeO₃ ceramics synthesized under extreme conditions: Enhanced magnetic and dielectric properties"***. Ceramics International, v. 47, p. 20407-20412, 2021.
9. Prado, G. C.; Weinand, W. R.; **Volnistem, E.A.**; Baesso, M. L.; Noronha, J. N.; Truite, C. V.; Sousa, B. M.; Bonadio, T. G. M.; Reis, P. J.; Hernandez, L. ***"Physicochemical and bone regeneration studies using scaffoldings of pure natural hydroxyapatite or associated with Nb₂O₅"***. Materials Chemistry and Physics, v. 272, p. 124922, 2021.
10. Silva, L.E.J.; **Volnistem, E.A.**; Dias, G.S.; Cótica, L.F.; Santos, I.A.; Fiorentin, E.R.; De Oliveira, M.A.; Witchemichen, D.H.; Freitas, V.F.; Bonadio, T.G.M. ***"Polyvinylidene fluoride - Hydroxyapatite 0-3 biocomposite filaments processed by twin-screw extrusion"***. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 125, p. 104891, 2021.
11. **Volnistem, E. A.**; Bini, R. D.; Rosso, J. M.; Cótica, L. F.; Dias, G. S.; Santos, I. A. ***"Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of BiFeO₃/Fe₃O₄ nanointerfaces"***. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 46, p. 18768-18777, 2020.

12. Geraldino, H; Freitas, T; Manholer, D; Franca, F; Oliveira, J; **Volnistem, E.A**; Lima, A. R.; Bertotti, M.; Girotto, E.; Garcia, J. *"Electrochemical generation of H_2O_2 using gas diffusion electrode improved with rGO intensified with the Fe_3O_4/GO catalyst for degradation of textile wastewater"*. JOURNAL OF WATER PROCESS ENGINEERING, v. 36, p. 101377, 2020.
13. Astrath, E. A. C.; Junior, L. S.; Silva, D. M.; Dias, G. S.; **Volnistem, E. A.**; Bini, R. D.; Oliveira, R. C.; Bonadio, T. G. M.; Santos, I. A.; Cotica, L. F.; Freitas, V. F. *"On the stable coexistence of the orthorhombic and rhombohedral symmetries in $BiFeO_3$ compound"*. FERROELECTRICS, v. 545, p. 119-126, 2019.
14. Molin Filho, R. G. D.; Rosso, J. M.; **Volnistem, E. A.**; Vanderlei, R. D.; Colpini, L. M. S.; Ferrer, M. M.; Paraíso, P. R.; Jorge, L. M. *"Sugarcane Bagasse Ash Micronized Using Air Jet Mills for Green Pozzolan in Brazil"*. INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, v. 2019, p. 1-10, 2019.
15. Rosso, J. M.; Burato, J. A.; Freitas, V. F.; Silva, D. M.; Volnistem, E. A.; Santos, G. M.; Bonadio, T. G. M.; Cotica, L. F.; Dias, G. S.; Santos, I. A. *"Evidence of the stable existence of a morphotropic phase boundary in the $BaTiO_3$ - $NaNbO_3$ system"*. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, p. 121794, 2019.
16. Molin Filho, R. G. D.; Colpini, L. M. S.; Ferrer, M. M.; Nagano, M. F.; Rosso, J. M.; **Volnistem, E. A.**; Paraíso, P. R.; De Matos Jorge, L. M. *"Characterization of different sugarcane bagasse ashes generated for preparation and application as green products in civil construction"*. Clean Technologies and Environmental Policy, v. x, p. 1-12, 2019
17. Rosso, J. M.; Bonadio, T. G. M.; Freitas, V. F.; **Volnistem, E. A.**; Dias, G. S.; Cótica, L. F.; Silva, D. M.; Burato, J. A.; Dos Santos, I. A. *"On the synthesis and characterization of environmentally friendly BTNN-PVDF bulk composites"*. FERROELECTRICS, v. 545, p. 70-79, 2019.
18. Rosso, J. M.; Bonadio, T. G. M.; Freitas, V. F.; **Volnistem, E. A.**; Dias, G. S.; Cótica, L. F.; Silva, D. M.; Burato, J. A.; Dos Santos, I. A. *"On the synthesis and characterization of environmentally friendly BTNN-PVDF bulk composites"*. FERROELECTRICS, v. 545, p. 70-79, 2019.
19. Thiago V. Moreno ; Nilson E. Souza Filho; Andressa Novatsk; Luis C. Malacarne ; Gustavo S. Dias ; **Volnistem, E. A.**; Nelson G. C. Astrath. *"Characterization*

- of Heat Diffusion Properties of Rubberized Two-Layer Systems Using Open Photoacoustic Cell Spectroscopy*". APPLIED SPECTROSCOPY, v. 72, p. 251-256, 2018.
20. Moreira, D.; Gigliolli, A.; Falco, J.; Julio, A.; **Volnistem, E. A.**; Chagas, F.; Toledo, V.; Ruvolo-Takasusuki, C. "*Toxicity and Effects of the Neonicotinoid Thiamethoxam on Scaptotrigona bipunctata Lepeletier, 1836 (Hymenoptera: Apidae)*". ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY (ONLINE), v. 33, p. 463-475, 2018.
 21. Moreira, Daiani Rodrigues; Sinópolis Gigliolli, Adriana Aparecida; Falco, José Ricardo Penteadó; Julio, Alison Henrique Ferreira; **Volnistem, Eduardo Azzolini**; Chagas, Francieli Das; Toledo, Vagner De Alencar Arnaut De; Ruvolo-Takasusuki, Maria Claudia Colla. "*Cover Image*". ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY, v. 33, p. i-i, 2018.
 22. Mincache, A.; Oliveira, O. G.; Silva, D. M.; **Volnistem, E. A.**; Dias, G. S.; Santos, I. A.; Cotica, L. F. "*Synthesis and ferroic and multiferroic studies on $Bi_{(1-x)}Nd_{(x)}Fe_{0.99}Co_{0.01}O_3$ compositions*". FERROELECTRICS, v. 534, p. 114-120, 2018.

Referências Bibliográficas

- [1] V. Bulatov, V. Bulatov, and W. Cai, *Computer Simulations of Dislocations*. Osmm Series, OUP Oxford, 2006.
- [2] P. Anderson, J. Hirth, and J. Lothe, *Theory of Dislocations*. Cambridge University Press, 2017.
- [3] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott, “ β phase and γ – β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 014110, Jan 2008.
- [4] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, and S. Lee, “Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 433202, oct 2014.
- [5] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov, “Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 227602, Jun 2008.
- [6] T.-J. J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, “Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 7, pp. 766–772, mar 2007.
- [7] “Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2907, oct 2013.
- [8] M. E. Castillo, V. V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, “Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanopowders,” *Nanotechnology*, vol. 24, p. 355701, aug 2013.
- [9] J. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. James, “Ferroelectric bifeo₃ x-ray and neutron diffraction study,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [10] G. I. Taylor, “The mechanism of plastic deformation of crystals. part i.—theoretical,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 145, no. 855, pp. 362–387, 1934.

- [11] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [12] N. Wang, X. Luo, L. Han, Z. Zhang, R. Zhang, H. Olin, and Y. Yang, “Structure, Performance, and Application of BiFeO₃ Nanomaterials,” *Nano-Micro Letters*, vol. 12, no. 1, p. 81, 2020.
- [13] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [14] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, “Dielectric polarization and losses of some complex compounds,” 1958.
- [15] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures,” *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [16] Y. Yang, L. G. Bai, K. Zhu, Y. L. Liu, S. Jiang, J. Liu, J. Chen, and X. R. Xing, “High pressure raman investigations of multiferroic BiFeO₃,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 385901, aug 2009.
- [17] E. A. Volnistem, R. D. Bini, D. M. Silva, J. M. Rosso, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of bifeo₃/fe₃o₄ nanointerfaces,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 11, Part B, pp. 18768–18777, 2020.
- [18] M. Muneeswaran, A. Akbari-Fakhrabadi, M. A. Gracia-Pinilla, and J. C. Denardin, “Structural, electrical, ferroelastic behavior, and multiferroic properties of BiFeO₃,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 16, pp. 13141–13149, 2020.
- [19] D. V. Karpinsky, E. A. Eliseev, F. Xue, M. V. Silibin, A. Franz, M. D. Glinchuk, I. O. Troyanchuk, S. A. Gavrilov, V. Gopalan, L.-Q. Chen, and A. N. Morozovska, “Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (BiFeO₃),” *npj Computational Materials*, vol. 3, no. 1, p. 20, 2017.
- [20] J. K. Kim, S. S. Kim, and W.-J. Kim, “Sol–gel synthesis and properties of multiferroic bifeo₃,” *Materials Letters*, vol. 59, no. 29, pp. 4006–4009, 2005.
- [21] M. Y. Shami, M. Awan, and M. A. ur Rehman, “Phase pure synthesis of bifeo₃ nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 41, pp. 10139–10144, 2011.

- [22] N. Asefi, M. Hasheminasari, and S. M. Masoudpanah, “Solution Combustion Synthesis of BiFeO₃ Powders Using CTAB as Fuel,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 409–415, 2019.
- [23] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 46, pp. 698–702, Dec 1990.
- [24] V. Goldschmidt, “Darstellung und eigenschaften des kryst allisierten bornitrides,” *O. Hassel: Die Kristallstruktur des Bornitrides, BN.—Norsk Geol. Tidsskrift*, 1926.
- [25] D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, and C. A. Randall, “Crystal and domain structure of the bifeo₃–pbtio₃ solid solution,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 5, pp. 3313–3318, 2003.
- [26] J. R. Teague, R. Gerson, and W. James, “Dielectric hysteresis in single crystal bifeo₃,” *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.
- [27] R. P. S. M. Lobo, R. L. Moreira, D. Lebeugle, and D. Colson, “Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO₃ single crystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 172105, Nov 2007.
- [28] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont, and J. Kreisel, “Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic bifeo₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, p. 172115, 2007.
- [29] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, “Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) bifeo₃ thin films due to epitaxial-induced transitions,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 25, pp. 5261–5263, 2004.
- [30] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, “Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped bifeo₃,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2005.
- [31] Y.-H. Lee, J.-M. Wu, Y.-L. Chueh, and L.-J. Chou, “Low-temperature growth and interface characterization of bifeo₃ thin films with reduced leakage current,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 17, p. 172901, 2005.
- [32] M. K. Singh, S. Ryu, and H. M. Jang, “Polarized raman scattering of multiferroic BiFeO₃ thin films with pseudo-tetragonal symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 132101, Oct 2005.
- [33] I. Sosnowska, “Comments on the unusual magnetic structure of bifeo₃,” *Ferroelectrics*, vol. 79, no. 1, pp. 127–130, 1988.

- [34] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, “Bifeo3: A review on synthesis, doping and crystal structure,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [35] J.-C. Yang, Q. He, P. Yu, and Y.-H. Chu, “Bifeo3 thin films: A playground for exploring electric-field control of multifunctionalities,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, no. 1, pp. 249–275, 2015.
- [36] E. A. Volnistem, J. M. Leonardo, V. S. Silva, D. M. Silva, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO₃ nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain,” *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.
- [37] A. Zvezdin, A. Kadomtseva, S. Krotov, A. Pyatakov, Y. Popov, and G. Vorob’ev, “Magnetoelectric interaction and magnetic field control of electric polarization in multiferroics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 300, no. 1, pp. 224–228, 2006. The third Moscow International Symposium on Magnetism 2005.
- [38] V. Annapu Reddy, N. Pathak, and R. Nath, “Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO₃ nano-particles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 206–212, 2012.
- [39] S. Goswami, D. Bhattacharya, and P. Choudhury, “Particle size dependence of magnetization and noncentrosymmetry in nanoscale BiFeO₃,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07D737, 2011.
- [40] Y. Hong, J. Li, H. Bai, Z. Song, G. Li, M. Wang, and Z. Zhou, “Role of finite-size effect in BiFeO₃ nanoparticles to enhance ferromagnetism and microwave absorption,” *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 1, p. 013103, 2020.
- [41] M. K. Singh, R. S. Katiyar, W. Prellier, and J. F. Scott, “The almeida–thouless line in BiFeO₃: is bismuth ferrite a mean field spin glass?,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 042202, dec 2008.
- [42] M. K. Singh, W. Prellier, M. P. Singh, R. S. Katiyar, and J. F. Scott, “Spin-glass transition in single-crystal BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 144403, Apr 2008.
- [43] R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schüllli, P. Cevc, R. Blinc, S. S. Wong, T.-J. Park, M. Alexe, M. A. Carpenter, J. F. Scott, G. Catalan, and B. Dkhil, “Surface phase transitions in BiFeO₃ below room temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 184104, May 2012.
- [44] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov,

- D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, and M. Bibes, “Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain,” *Nature Materials*, vol. 12, p. 641, apr 2013.
- [45] P. S. Mocherla, C. Karthik, R. Ubig, M. Ramachandra Rao, and C. Sudakar, “Effect of microstrain on the magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 132409, 2014.
- [46] E. Ramos, A. Cardona-Rodriguez, D. Carranza-Celis, R. Gonzalez-Hernandez, D. Muraca, and J. G. Ramírez, “Strain-controlled ferromagnetism in BiFeO₃ nanoparticles,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, no. 18, p. 185703, 2020.
- [47] D. Carranza-Celis, A. Cardona-Rodríguez, J. Narváez, O. Moscoso-Londono, D. Muraca, M. Knobel, N. Ornelas-Soto, A. Reiber, and J. G. Ramírez, “Control of multi-ferroic properties in BiFeO₃ nanoparticles,” *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019.
- [48] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, and E. Chavez-Angel, “Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials,” *Gels*, vol. 7, no. 4, 2021.
- [49] I. M. Kolthoff, “Theory of coprecipitation. the formation and properties of crystalline precipitates,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, no. 3, pp. 860–881, 1932.
- [50] J. A. Darr, J. Zhang, N. M. Makwana, and X. Weng, “Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: Applications and future directions,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 17, pp. 11125–11238, 2017. PMID: 28771006.
- [51] D. V. Dudina and B. B. Bokhonov, “Materials development using high-energy ball milling: A review dedicated to the memory of m.a. korchagin,” *Journal of Composites Science*, vol. 6, no. 7, 2022.
- [52] S. Lala, T. Maity, M. Singha, K. Biswas, and S. Pradhan, “Effect of doping (Mg,Mn,Zn) on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered hydroxyapatites synthesized by mechanical alloying,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2389–2397, 2017.
- [53] N. Kumar and K. Biswas, “Fabrication of novel cryomill for synthesis of high purity metallic nanoparticles,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 86, no. 8, p. 083903, 2015.
- [54] D. Witkin and E. Lavernia, “Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 1, pp. 1–60, 2006.

- [55] M. N. Guzik, K. M. Golasiński, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback, and S. Deledda, “Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 440–448, 2017.
- [56] N. Miller, E. E. Haller, G. Koblmüller, C. S. Gallinat, J. S. Speck, W. J. Schaff, M. E. Hawkrige, K. M. Yu, and J. W. Ager, “Effect of charged dislocation scattering on electrical and electrothermal transport in n-type inn,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 075315, 2011.
- [57] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, and S. M. Monirvaghefi, “Flow stress analysis of twip steel via the xrd measurement of dislocation density,” *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 527, pp. 2759–2763, 2010.
- [58] D. Nakaji, V. Grillo, N. Yamamoto, and T. Mukai, “Contrast analysis of dislocation images in tem–cathodoluminescence technique,” *Journal of Electron Microscopy*, vol. 54, pp. 223–230, 2005.
- [59] T. Ungár, “Dislocation model of strain anisotropy,” *Powder Diffraction*, vol. 23, no. 2, p. 125–132, 2008.
- [60]
- [61] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, and T. Ungár, “Computer program *ANIZC* for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, pp. 160–162, Feb 2003.
- [62] P. Agrawal, M. Campanini, A. Rappe, S. Liu, V. Grillo, C. Hébert, R. Erni, D. Passerone, and M. D. Rossell, “Structure and properties of edge dislocations BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 3, p. 034410, Mar 2019.
- [63] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, Sept. 2009.
- [64] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.

- [65] J. Hubbard, “Electron correlations in narrow energy bands,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, pp. 238–257, Nov. 1963.
- [66] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [67] D. Nečas and P. Klapetek, “Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,” *Central European Journal of Physics*, vol. 10, pp. 181–188, 2012.